



**HAL**  
open science

# Spectroscopie optique d'émission et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser

Ali Farah Souguez

► **To cite this version:**

Ali Farah Souguez. Spectroscopie optique d'émission et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université d'Orléans, 2015. Français. NNT : 2015ORLE2066 . tel-01371913

**HAL Id: tel-01371913**

**<https://theses.hal.science/tel-01371913v1>**

Submitted on 26 Sep 2016

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Laboratoire GREMI

**THÈSE** présentée par :  
**Ali Farah Sougueh**

Soutenu le : **07 Septembre 2015**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique des plasmas

**Spectroscopie optique d'émission et  
spectroscopie laser pour le diagnostic des  
plasmas induits par laser**

**THÈSE dirigée par :**

**Stéphane Pellerin**

**Krzysztof Dzierżęga**

Professeur, Université d'Orléans (Fr)

Maître de conférences Hab, Uniwersytet Jagiellonski (Pl)

**RAPPORTEURS :**

**Cristian Focsa**

**Jean-Marie Jouvard**

Professeur, Université de Lille 1 (Fr)

Professeur, Université de Bourgogne (Fr)

**JURY**

**Joerg Hermann**

**Cristian Focsa**

**Jean-Marie Jouvard**

**Krzysztof Dzierżęga**

**Eric Millon**

**Stéphane Pellerin**

**Bartłomiej Pokrzywka**

**Flavien Valensi**

Dir. de recherche CNRS, Université d'Aix Marseille (Fr)

Professeur, Université de Lille 1, Rapporteur (Fr)

Professeur, Université de Bourgogne, Rapporteur (Fr)

Maître de conférences Hab, Uniwersytet Jagiellonski (Pl)

Professeur, Université d'Orléans (Fr)

Professeur, Université d'Orléans (Fr)

Professeur, Université Pédagogique de Cracovie (Pl)

Maître de conférences, Université de Toulouse (Fr)



## Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué en collaboration entre le GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energétique des milieux ionisés) et l'Institut de Physique de l'Université Jagiellon (Cracovie, Pologne) : je remercie donc Chantal Leborgne et Krzysztof Dzierzega directeurs respectifs, pour m'avoir accueilli au sein de leurs établissements. Je remercie Nadia Pellerin, directrice du centre universitaire de Bourges de l'université d'Orléans, pour m'avoir permis de travailler dans son établissement.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude au professeur Cristian Focsa et au professeur Jean-Marie Jouvard, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire de thèse.*

*Je remercie tout particulièrement le professeur Stéphane Pellerin pour avoir encadré ma thèse. Je le remercie pour m'avoir fait confiance, pour son soutien, ses conseils techniques et scientifiques de haut niveau, sa patience, ainsi que pour son dévouement durant ces trois années de thèse. Merci aussi Stéphane pour les nombreuses invitations pour les soirées très conviviales à Rians.*

*Mes plus sincères remerciements vont également au Dr hab. Krzysztof Dzierzega de l'Institut de Physique de l'Université Jagiellon de Cracovie, pour avoir co-encadré ma thèse. Je le remercie pour son accueil chaleureux à Cracovie, pour m'avoir fait bénéficier de son expérience dans la LIBS et la diffusion Thomson, mais également pour ses judicieux conseils sur l'orientation de mon travail. Merci aussi à sa femme Maria, pour m'avoir fait visiter le musée d'Auschwitz.*

*Je tiens à remercier aussi le professeur Bartolomiej Pokrzywka de l'Université pédagogique de Cracovie, pour avoir accepté de faire partie de mon jury, pour son aide lors des traitements des spectres d'émission et de diffusion Thomson, ainsi que pour les très intéressantes discussions scientifique et autres que j'ai eu avec lui.*

*Je remercie Joerg Hermann, directeur de recherche CNRS, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse et pour m'avoir apporté une aide précieuse sur la simulation théorique des spectres d'émission.*

*J'exprime également toute ma reconnaissance au professeur Eric Million et au docteur Flavien Valensi pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.*

*Je tiens à remercier mes collègues de l'Institut de Physique de l'Université Jagiellon de Cracovie. En premier lieu Agata que je remercie pour son aide, pour les heures interminables passées au laboratoire, pour sa disponibilité ainsi que pour son amitié envers moi. Agata je te remercie également pour la visite au parc national des Tatras dans les Carpates : un très bel endroit. Je remercie dans un deuxième temps Witek, pour son amitié, son humour, et pour son aide lors de mon arrivée à Cracovie. Je ne pourrais oublier Alexandra «ola» que je remercie pour sa gentillesse, pour l'agréable ambiance au bureau et pour les rudiments de la langue polonaise qu'elle a essayé de m'apprendre sans trop de succès. Mes remerciements vont également à Tomek, un agréable collègue de travail et un bon ami.*

*Un grand merci à Quentin, mon collègue de bureau à Bourges, pour la très bonne ambiance de travail, pour son amitié, son esprit d'équipe, ainsi que pour l'entraide et les encouragements durant ces trois années de thèse.*

*Merci à Sotheara pour son amitié à mon égard ainsi que pour la relecture minutieuse de ce manuscrit.*

*Je remercie mes amis, entre autres, Mohamed Omar Youssouf « Maah », Mohamed Abdi Khaireh « Caadosh », Almis Mohamed Osman « Almisato », Mohamed Meraneh Hadi « Sheer », Ilyas Ahmed Hassan « Finaar », Bachir Osman Hoch, Farah Mohamed Egueh, Abokor Youssouf Salah « l'honorable » sans oublier mon ami d'enfance Ilyas Elmi Walieh « Xaashim » pour leurs encouragements.*

*Cette thèse n'aurait sans doute pas abouti sans le soutien constant des membres de ma famille, et tout particulièrement ma mère et mon oncle Birass : je leur exprime donc ici toute ma reconnaissance.*



« *By any means necessary* »

**Malcolm X**

« *Uurkaaga uun dhereg la doon waa Allow sahale  
U adkayso gaajada wadaad aaqilaad tahaye* »

**Sayid Moxamed Cabdulle Xassan**





# Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>III</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>XII</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>XVII</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>2</b>
<b>1. Généralités sur les plasmas LIBS .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Le plasma induit par laser (PIL) .....</b>	<b>6</b>
1.2.1. Le claquage dans le gaz.....	7
1.2.2. Le claquage sur cible solide.....	8
1.2.3. Les processus collisionnels et radiatifs [24-25].....	9
1.2.3.1. Les collisions élastiques .....	9
1.2.3.2. Les collisions inélastiques .....	10
1.2.3.3. Processus radiatifs .....	10
1.2.3.4. Emission du plasma.....	11
<b>1.3. Analyse de plasma induit par laser.....</b>	<b>13</b>
1.3.1. La LIBS .....	13
1.3.2. La LIBS auto-calibrée : CF-LIBS .....	14
1.3.3. La diffusion Thomson.....	14
<b>2. Spectroscopie optique d'émission (SOE) et diffusion Thomson (DT) .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Introduction.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Spectroscopie optique d'émission (SOE) .....</b>	<b>18</b>
2.2.1. Présentation générale.....	18
2.2.2. Equilibre thermodynamique complet (ETC).....	18
2.2.2.1. Loi de Planck .....	19
2.2.2.2. Loi de Maxwell .....	19
2.2.2.3. Loi de Dalton .....	19
2.2.2.4. Loi d'électroneutralité .....	20
2.2.2.5. Loi de Boltzmann .....	20
2.2.2.6. Loi de Saha .....	20
2.2.3. Critères de l'ETL .....	21
2.2.3.1. Plasma homogène et transitoire.....	22
2.2.3.2. Plasma inhomogène et transitoire.....	23
2.2.4. Mécanismes d'élargissement des raies spectrales [56-57].....	24
2.2.4.1. L'élargissement naturel .....	24
2.2.4.2. L'élargissement Doppler .....	25
2.2.4.3. L'élargissement collisionnel .....	26
2.2.4.4. Fonction d'appareil .....	28
2.2.4.5. Le profil général résultant.....	29
2.2.5. Méthodes de diagnostic.....	29
2.2.5.1. Mesure de température .....	29
2.2.5.2. Mesure de la densité électronique .....	34
2.2.6. Calcul de la composition du plasma.....	35
2.2.7. Inversion d'Abel .....	35
2.2.8. Limitations de la SOE .....	36
2.2.8.1. Les hypothèses de l'ETL .....	36
2.2.8.2. Méthode d'inversion et nécessité d'une symétrie cylindrique.....	36
2.2.8.3. L'auto-absorption .....	37
<b>2.3. Simulation des spectres d'émission.....</b>	<b>38</b>

2.3.1.	Introduction .....	38
2.3.2.	Le code LTESpec .....	38
2.3.2.1.	Calcul des spectres d'émission.....	39
2.3.2.2.	Procédure de mesure des paramètres du plasma .....	42
2.3.2.3.	Impact des paramètres $N_e$ , $T$ et $I$ .....	43
2.3.3.	Conclusion.....	47
<b>2.4.</b>	<b>Diffusion Thomson .....</b>	<b>48</b>
2.4.1.	Diffusion sur un électron unique .....	48
2.4.3.	Approximation de Salpeter .....	58
2.4.4.	Influence du paramètre Thomson $\alpha_e$ .....	60
2.4.4.1.	Cas où $\alpha_e \ll 1 \Rightarrow \lambda \ll \lambda_{De}$ avec $\lambda = 2\pi/k$ .....	60
2.4.4.2.	Cas où $\alpha_e \approx 1$ .....	61
2.4.4.3.	Cas où $\alpha_e \gg 1 \Rightarrow \lambda \gg \lambda_{De}$ avec $\lambda = 2\pi/k$ .....	61
2.4.5.	Le chauffage du plasma par le laser sonde .....	64
<b>2.5.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>70</b>
<b>3.</b>	<b>Dispositif expérimental.....</b>	<b>72</b>
3.1.	Présentation générale du dispositif.....	72
3.2.	Les lasers .....	75
3.3.	La chambre de réaction PIL.....	76
3.4.	Spectroscopie et imagerie .....	76
3.4.1.	Le spectromètre.....	76
3.4.2.	La caméra ICCD .....	77
3.4.3.	Le système de synchronisation des impulsions laser.....	77
3.4.4.	Imagerie .....	79
3.4.5.	Spectroscopie optique d'émission et diffusion Thomson.....	80
3.4.5.1.	Méthodologie .....	80
3.4.5.2.	Fonction d'appareil et calibration du système .....	80
3.5.	Dispositif pour quantifier l'auto-absorption .....	82
<b>4.</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>85</b>
4.1.	Etude d'un plasma d'argon .....	86
4.1.1.	Introduction : paramètres expérimentaux et mode opératoire .....	86
4.1.2.	Imagerie du plasma.....	87
4.1.3.	Estimation du phénomène d'auto-absorption du plasma .....	88
4.1.4.	Evolutions spatiale et temporelle des paramètres du plasma.....	91
4.1.4.1.	Approche par diffusion Thomson .....	91
4.1.4.2.	Approche par SOE : Comparaison des spectres simulés et expérimentaux .....	101
4.1.4.3.	Approche classique par spectroscopie optique d'émission.....	106
4.1.5.	Evaluation de l'équilibre thermodynamique local.....	110
4.1.5.1.	Evaluation par comparaison des paramètres obtenus par SOE et DT .....	111
4.1.5.2.	Evaluation par les critères additionnels.....	116
4.1.5.3.	Conclusion.....	127
4.1.6.	Chauffage du plasma par le laser sonde .....	128
4.1.6.1.	Choix de la fluence du laser Thomson .....	128
4.1.6.2.	Effet du laser sonde sur les spectres d'émission .....	129
4.1.6.3.	Perspectives : détermination de la température $T_h$ des lourds .....	138
4.1.7.	Conclusion sur le plasma d'argon .....	140
4.2.	Etude d'un plasma d'azote .....	143
4.2.1.	Imagerie du plasma et spectres DT.....	143
4.2.2.	Evolution temporelle de $N_e^{TS}$ et $T_e^{TS}$ .....	144
4.2.3.	Répartition spatiale de $N_e^{TS}$ et $T_e^{TS}$ .....	145
4.2.4.	Conclusion.....	147

<b>4.3. Etude d'un plasma d'aluminium .....</b>	<b>149</b>
4.3.1. Introduction .....	149
4.3.2. Caractérisation du plasma par DT .....	150
4.3.2.1. Imagerie du plasma et spectres de diffusion .....	150
4.3.2.2. Evolution temporelle des paramètres du plasma .....	151
4.3.2.3. Evolution spatiale des paramètres .....	152
4.3.3. Evaluation de l'ETL .....	153
4.3.3.1. L'équilibre selon McWhirter .....	153
4.3.3.2. Plasma quasi-stationnaire ? .....	155
4.3.3.3. Plasma quasi-homogène ? .....	156
4.3.4. Caractérisation du plasma par DT et SOE .....	159
4.3.4.1. Analyse des spectres d'émission .....	160
4.3.4.2. Analyse LIBS quantitative .....	163
4.3.4.3. Evolution temporelle des paramètres obtenues par SOE et DT .....	165
4.3.4.4. Evolution spatiale des paramètres par SOE. ....	167
4.3.5. Conclusion sur le plasma d'aluminium .....	168
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>171</b>
<b>Références .....</b>	<b>176</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>186</b>
<b>Annexe A : Programme de traitement des spectres DT .....</b>	<b>186</b>
<b>Annexe B : Programme d'inversion d'Abel d'ajustement des spectres SOE .....</b>	<b>188</b>
<b>Annexe C : Spectres d'émission du plasma d'Argon à 200 ns .....</b>	<b>189</b>
<b>Annexe D : Spectres d'émission simulé à partir d'un plasma d'argon pour <math>T_e^{TS} = 68000</math> K et <math>N_e^{TS} = 5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}</math> .....</b>	<b>190</b>
<b>Annexe E : Spectres d'émission simulés à partir d'un plasma d'aluminium .....</b>	<b>193</b>
<b>Annexe F : Diagramme de Grottrian pour l'argon .....</b>	<b>196</b>
<b>Annexe G : Publications et communications durant la thèse .....</b>	<b>198</b>
<b>Annexe H: Distinctions .....</b>	<b>199</b>



## Liste des figures

Fig. 1-1 : Classification des plasmas en fonction de la densité électronique et de la température. Figure adaptée de [5] .....	6
Fig. 1-2 : Plasma de claquage sur une cible gazeuse .....	7
Fig. 1-3 : Schéma d'un plasma d'ablation .....	8
Fig. 1-4 : Spectre d'émission d'un plasma d'azote au cours du temps. ....	12
Fig. 1-5 : Schéma classique d'une expérience LIBS .....	13
Fig. 1-6 : Schéma expérimental général de la diffusion Thomson .....	15
Fig. 2-1 : Evolution de l'émissivité en fonction de la température pour les raies 696,5nm (Ar I) et 480,6 nm (Ar II) à la pression atmosphérique. ....	30
Fig. 2-2 : Schéma de calcul de l'inversion d'Abel .....	35
Fig. 2-3 : Profil d'émission avec et sans auto-absorption.....	37
Fig. 2-4 : Visualisation des zones dans un plasma non-uniforme, symétrique et optiquement épais.....	40
Fig. 2-5 : Visualisation des zones dans un plasma non-uniforme et non-symétrique.....	41
Fig. 2-6 : Procédure d'ajustement des spectres mesurés avec ceux théoriques calculés sous ETL. a) calcul grossier des paramètres $T_e$ , $N_e$ , $C_x$ ; b) calcul précis de $N_e$ , $T_e$ , et $C_x$ (concentrations) par ajustement du spectre expérimental. Figure adaptée de [96] .....	43
Fig. 2-7 : Impact de la température sur le profil spectral ; a) impact de la température de la zone de cœur ; b) impact de la température de la zone périphérique. Les simulations sont faites pour les densités du cœur et de la périphérie qui valent respectivement $N_{e1} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $N_{e2} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et pour $l_1 = l_2 = 0,5 \text{ mm}$ . ....	44
Fig. 2-8 : Impact de la densité électronique sur le profil spectral ; a) impact de la densité de la zone de cœur ; b) impact de la densité électronique de la zone périphérique. Les simulations sont faites pour $T_1$ et $T_2$ qui valent respectivement 12000 K et 6000 K et pour $l_1 = l_2 = 0,5 \text{ mm}$ .....	45
Fig. 2-9 : Impact de l'épaisseur des zones 1et 2sur le profil du spectre d'émission simulé. Simulations effectuées avec $N_{e1} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $T_1 = 12000 \text{ K}$ et $N_{e2} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $T_2 = 6000 \text{ K}$ a) impact de la taille de la zone de cœur ; b) impact de la taille de la zone périphérique.....	46
Fig. 2-10 : Géométrie générale de la diffusion par un électron .....	49
Fig. 2-11 : Schéma de la diffusion Thomson.....	51
Fig. 2-12 : Caractère dipolaire de l'interaction de l'électron avec l'onde incidente.....	52
Fig. 2-13 : Parties réelles et imaginaires de la fonction de dispersion du plasma $W(x)$ .....	57
Fig. 2-14 : Allure des composantes électronique et ionique pour différentes valeurs de $\alpha_e$ et pour différentes valeurs du rapport $T_e/T_i$ pour la composante ionique. ....	60
Fig. 2-15 : Spectre de diffusion Thomson pour $\alpha_e \ll 1$ ; $\lambda_D$ est la longueur de Debye. ....	61
Fig. 2-16 : Spectre de diffusion Thomson pour $\alpha_e \approx 1$ .....	61
Fig. 2-17 : Spectre de diffusion Thomson pour $\alpha_e \gg 1$ ainsi que la façon dont l'onde voit les électrons, avec $\lambda_D$ la longueur de Debye. ....	62
Fig. 2-18 : $\Delta T_e/T_e$ en fonction de la densité électronique et de la température initiale. Les calculs ont été faits dans l'argon avec un laser Nd : YAG à 532 nm et de durée d'impulsion 6 ns. La fluence a été fixé à $50 \text{ J.cm}^{-2}$ . Figure tirée de [112] .....	65
Fig. 2-19 : Evolution de la température et de la densité des espèces au centre d'un plasma d'argon lors du passage d'une impulsion de 7 ns. L'énergie du laser est fixée à 100 mJ. La température initiale est de 17000 K et $N_e$ , $N_o$ , et $N_I$ valent respectivement $(2 ; 0,3 ; 2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Figure tirée de [115].....	66
Fig. 2-20 : Extrapolation linéaire à fluence zéro ainsi que l'ajustement par l'équation 2.68. Cas d'un plasma d'argon. Mesures expérimentales tirée de [115] .....	67
Fig. 2-21 : Evolution temporelle des paramètres du plasma au cours de l'impulsion Thomson dans un plasma d'arc fonctionnant dans l'argon à pression atmosphérique. Figure tirée de [101].....	68
Fig. 2-22 : Prise en compte du chauffage du plasma par l'impulsion Thomson. Figure tirée de [119].....	69

Fig. 3-1 : Dispositif expérimental pour le cas du claquage laser. PD (photodiode) ; PT (Table de Translation) ; M1, M2, M3, M4 (Miroirs plans) .....	73
Fig. 3-2 : Dispositif expérimental dans le cas de l'ablation. PD (photodiode) ; M1, M2 (Miroirs plans) ; M3, M4 (Miroirs sphériques), PT1 (Table de translation de la lentille de focalisation) ; PT2 (Table de translation de la cible) ; PR (Table de rotation de la cible).....	73
Fig. 3-3 : Photo du dispositif expérimental. -1) Laser sonde Nd : YAG à 532 nm -2) Laser générateur Nd : YAG à 532 nm -3) Chambre d'expérimentation LIBS -4) Débitmètre servant à contrôler l'arrivée des gaz -5) Entrée du spectromètre équipé d'une camera ICCD -6) Oscilloscope numérique. ....	74
Fig. 3-4 : Modes de fonctionnement du laser Thomson et contrôle de l'énergie par la lame quart d'onde .....	75
Fig. 3-5 : Chambre LIBS pour le claquage .....	76
Fig. 3-6 : Synchronisation en temps du dispositif expérimental .....	78
Fig. 3-7 : Schéma de la SOE et DT sur le plasma.....	79
Fig. 3-8 : Fonction d'appareil du dispositif avec une ouverture de la fente du spectromètre de 30 $\mu\text{m}$ .....	81
Fig. 3-9 : Calibration relative en intensité pour le réseau 1200 trait/mm avec une ouverture de fente de 30 $\mu\text{m}$ au centre de la matrice. a) cas du dispositif de claquage, b) cas du dispositif d'ablation.....	81
Fig. 3-10 : Dispositif expérimental comprenant les optiques pour la correction de l'auto-absorption. PD (photodiode) ; PT (Palette de Translation) M1, M2, M3, M4, M5 (Miroirs plans) .....	82
Fig. 3-11 : Effet de l'auto-absorption sur un PIL dans l'argon : en bleu avec miroir / en magenta sans miroir a) image du plasma avec et sans miroir à 400 ns b) coupe latérale selon la ligne bleu cyan indique en (a) et ratio entre les intensités avec et sans miroir.....	83
Fig. 4-1 : Géométrie et axes des expérimentations .....	85
Fig. 4-2 : Evolution de la plume plasma en fonction du temps, la flèche verte indique le sens du laser générateur tandis que les pointillés bleu indiquent la position du laser sonde [Fluence laser de claquage : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	88
Fig. 4-3 : Evolution de l'intensité maximale du plasma au cours du temps à $Y = 0$ [Fluence laser de claquage : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	88
Fig. 4-4 : Spectre d'émission du plasma avec et sans le miroir de rétro-réflexion (réseau 150 trait/mm, $Z = 0$ , $Y = 0$ ) [Fluence laser de plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	89
Fig. 4-5 : Rapport du signal avec et sans miroir (réseau 150 trait/mm, $Z = 0$ , $Y = 0$ ) ; C est le coefficient de réflexion moyen et $I_2$ et $I_1$ respectivement les intensités des spectres avec et sans miroir [Fluence laser de plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	89
Fig. 4-6 : Spectre d'émission dans le bleu (raies d'Ar II) et dans le rouge (raies d'Ar I) (réseau 1200 trait/mm, $Z = 0$ , $Y = 0$ ) [Fluence laser de plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	90
Fig. 4-7 : Spectre de diffusion Thomson pour les instants allant de 200 ns à 5000 ns à ( $Y = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	92
Fig. 4-8 : Ajustement des spectres DT expérimentaux par des courbes théoriques ( $Z = 0$ , $Y = 0$ , $r = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	93
Fig. 4-9 : Evolution en fonction du temps de $T_e^{TS}$ et $N_e^{TS}$ sur l'axe du plasma ( $Z = 0$ , $Y=0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	94
Fig. 4-10 : Distribution radiale de $N_e^{TS}$ ( $Y = 0$ , $r = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	96
Fig. 4-11 : Distribution radiale de $T_e^{TS}$ ( $Y = 0$ , $r = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	97
Fig. 4-12 : Comparaison du profil spatiale de $N_e^{TS}$ en $\text{cm}^{-3}$ avec l'émission du plasma (normalisée) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	98
Fig. 4-13 : Observation d'un plasma induit par laser et de la lumière diffusée à 800 ns après le claquage – Figure tirée de [135] .....	99
Fig. 4-14 : Signal de diffusion Rayleigh comparé à l'émission du plasma ( $Z = 0$ , $Y = 0$ ) [Fluence laser de plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ].	100
Fig. 4-15 : Méthode pour l'estimation de la taille des zones pour LTESpec .....	102

Fig. 4-16 : Exemples d'ajustements du spectre expérimental par celui théorique sous ETL à 400 ns ( $Z = 0 - Y = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	103
Fig. 4-17 : évolution temporelle de $N_e^{sim}$ et $T_{ex}^{sim}$ sur l'axe du plasma ( $Z = 0, Y = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	103
Fig. 4-18 : Distribution spatiale de $N_e^{sim}$ à différents instants après le claquage laser ( $Y = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	104
Fig. 4-19 : Distribution spatiale de $T_{ex}^{sim}$ à différents instants après le claquage laser ( $Y = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	105
Fig. 4-20 : a) impact de l'inversion Abel sur les raies Ar I (794,98 nm), b) impact de l'inversion d'Abel sur les raies d'Ar II (480,6 nm)	107
Fig. 4-21 : Graphique de Boltzmann pour les instants 200 ns, 400 ns et 600 ns après le claquage laser ( $Z = 0, Y = 0, r = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	108
Fig. 4-22 : Distribution spatiale de $N_e^{SOE}(r)$ ( $Y = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]	109
Fig. 4-23 : Distribution spatiale de $T_{ex}^{SOE}(r)$ ( $Y = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	110
Fig. 4-24 : Evolution temporelle des densités électroniques et des températures sur l'axe du plasma ( $Z = 0, Y = 0, r = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	111
Fig. 4-25 : Comparaison des densités électroniques calculées dans l'hypothèse d'ETL et celles mesurées déduites de l'élargissement des raies ( $Z = 0, Y = 0, r = 0$ ) [Fluence laser de claquage : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	112
Fig. 4-26 : Comparaison entre les distributions spatiales des densités électroniques [Fluence laser plasma : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	114
Fig. 4-27 : Comparaison entre les distributions spatiales des températures [Fluence laser de claquage : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	115
Fig. 4-28 : Evolution de la composition du plasma d'argon en ETL en fonction de la température	116
Fig. 4-29 : Evolution de la composition du plasma au cours du temps	117
Fig. 4-30 : Distribution radiale des différentes espèces d'argon à différents instants ( $Y = 0$ ), calculée dans l'hypothèse d'ETL à partir de $T_e^{TS}$	118
Fig. 4-31 : Distribution radiale de la densité d'Ar II pour différents instants du plasma ( $Y = 0$ )	119
Fig. 4-32 : Facteurs de Gaunt tirés des tables de Regemorter [52]	120
Fig. 4-33 : Critère de Mc Whirter sur les densités électroniques pour Ar I et Ar II ( $Z = 0, Y = 0$ )	121
Fig. 4-34: Temps de relaxation (a) et critère de la quasi-stationnarité (b, c) comme exprimées par les équations (2.10) et (2.11) ( $Z = 0, Y = 0, r = 0$ )	122
Fig. 4-35: Longueur de diffusions $\Lambda$ (mm) des particules lourdes à différents instants en utilisant l'équation 2.13 ( $Y = 0$ )	124
Fig. 4-36: Critère sur la condition de quasi-homogénéité (équation 2.12) au sein du plasma pour $N_e^{TS}$ à différents instants ( $Y = 0$ )	125
Fig. 4-37: Critère sur la condition de quasi-homogénéité (équation 2.12) au sein du plasma pour les températures électroniques $T_e^{TS}$ à différents instants ( $Y = 0$ )	126
Fig. 4-38 : Evolution de la densité électronique ( $N_e^{TS}$ : cercle plein) et de la température ( $T_e^{TS}$ : cercle vide) en fonction de la fluence du laser Thomson ; a) mesure faite à 400 ns, b) mesure faite à 1 $\mu\text{s}$ , c) mesure faite à 5 $\mu\text{s}$ . Figure tirée de [133]	128
Fig. 4-39 : Evolution de la densité électronique ( $N_e^{TS}$ : cercle plein) et de la température ( $T_e^{TS}$ : cercle vide) au passage de l'impulsion Thomson ; a) mesure faite à 400 ns, b) mesure faite à 1 $\mu\text{s}$ , c) mesure faite à 5 $\mu\text{s}$ . Figure tirée de [133]	128
Fig. 4-40: Imagerie du plasma à 400 ns. La ligne blanche indique la position $Y = 0$ mm du faisceau [Fluence laser de claquage : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns]	129
Fig. 4-41: Température et densité électronique calculées avec et sans laser DT ( $Y = 0$ ) [Fluence laser de claquage : 1,8 $\text{kJ}/\text{cm}^2$ - Fluence laser Thomson : 10 $\text{J}/\text{cm}^2$ - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns]	130

Fig. 4-42: Augmentation de l'intensité des raies d'émission en configuration double impulsion (DP 55+55 mJ) normalisée par l'intensité en simple impulsion (SP 55 mJ) en fonction des énergies d'excitation (écart de 1 $\mu$ s entre les impulsions). Figure tirée de [143].....	131
Fig. 4-43: Spectres d'émission des raies d'Ar I avec et sans laser DT après inversion d'Abel [Plasma dans l'argon - Y = 0 mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns].....	133
Fig. 4-44: Spectres d'émission des raies d'Ar II avec et sans laser DT après inversion d'Abel [Plasma dans l'argon - Y = 0 mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns].....	134
Fig. 4-45 : Spectre d'émission d'Ar II avec et sans laser DT après inversion d'Abel [Plasma dans l'argon - Y = 0 mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns].....	135
Fig. 4-46: Evolution spatiale des rapports (Ar II (laser)/Ar II) et (Ar I (laser)/Ar I) [Plasma dans l'argon - Z = 0 mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns].....	136
Fig. 4-47: Répartition spatiale des espèces Ar I et Ar II avec et sans laser DT [Plasma dans l'argon - Z = 0 mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> ].....	137
Fig. 4-48: Plasma d'Hélium : évolution de la densité $N_e$ et de la température $T_e$ des électrons ainsi que de la température $T_h$ des particules lourdes. Figure tirée de [144].....	138
Fig. 4-49: Imagerie du plasma et spectre de diffusion Thomson. La ligne en pointillés bleus ciel indique la position du laser Thomson [Plasma d'azote - Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm <sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> ].....	143
Fig. 4-50: Evolution temporelle des paramètres $N_e^{TS}$ et $T_e^{TS}$ et le critère de McWhirter pour N I et N II [Y = 0 et Z = 0 - Plasma d'azote - Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm <sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> ].....	145
Fig. 4-51: Répartition spatiale de $N_e^{TS}$ entre 600 et 2000 ns [Y = 0 - Plasma d'azote - Fluence laser : 1,8 kJ/cm <sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> ].....	146
Fig. 4-52: Répartition spatiale de $T_e^{TS}$ entre 600 et 2000 ns [Y = 0 - Plasma d'azote - Fluence laser : 1,8 kJ/cm <sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm <sup>2</sup> ].....	146
Fig. 4-53: Imagerie et spectres de diffusion Thomson du plasma d'ablation sur cible Al a), ajustement des spectres DT en Y = 0 par la théorie b) [Fluence laser plasma : 30 J/cm <sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 100 J/cm <sup>2</sup> . Toutes les images sont normalisées à leur intensité maximale La flèche verte représente la position Y du faisceau Thomson La flèche verte en pointillés indique la sens du laser générateur].....	150
Fig. 4-54: Evolution de la densité électronique et de la température sur l'axe du plasma (Z = 0) [Y = 0,9 mm - Z = 0 mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm <sup>2</sup> , Fluence laser plasma : 30 J/cm <sup>2</sup> ].....	152
Fig. 4-55: Caractérisation spatiale du plasma d'aluminium par DT [Fluence laser Thomson : 100 J/cm <sup>2</sup> , Fluence laser plasma : 30 J/cm <sup>2</sup> ].....	153
Fig. 4-56: Critère de McWhirter pour tous les éléments présents dans le plasma [Z = 0 mm - Y = 0,9 mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm <sup>2</sup> , Fluence laser plasma : 30 J/cm <sup>2</sup> ].....	155
Fig. 4-57: Temps de relaxation a) vérification du critère sur le plasma stationnaire b) et c) [Z = 0 mm - Y = 0,9 mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm <sup>2</sup> , Fluence laser plasma : 30 J/cm <sup>2</sup> ].....	156
Fig. 4-58 : Longueurs de diffusions $\Lambda$ pour les espèces présentes dans le plasma à différents instants après le claquage laser. [Z = 0 mm - Y = 0,9 mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm <sup>2</sup> , Fluence laser plasma : 30 J/cm <sup>2</sup> ].....	157
Fig. 4-59: Critère sur l'homogénéité du plasma pour les éléments présents dans le plasma à différents instants après le claquage laser. [Z = 0 mm - Y = 0,9 mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm <sup>2</sup> , Fluence laser plasma : 30 J/cm <sup>2</sup> ].....	158
Fig. 4-60 : Imagerie du plasma d'aluminium avec la position du faisceau DT indiquée par la flèche verte et le sens du laser par la flèche en pointillé vert [Y = 0,8 mm, Fluence laser d'ablation : 30 J/cm <sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 100 J/cm <sup>2</sup> ].....	159
Fig. 4-61: Evolution des spectres d'émission en fonction du temps [Z = 0 mm, Y = 0,8 mm - Cible Aluminium - Fluence laser : 30 J/cm <sup>2</sup> ].....	161



Fig. 4-62 : Graphiques de Boltzmann pour les instants 800 ns a), 1200 ns b) et 2500 ns c) [ $r = 0$ mm – Cible Aluminium – Fluence laser : $30 \text{ J/cm}^2$ ] .....	162
Fig. 4-63: Ajustement entre les spectres expérimentaux et simulés à 1200 ns après le claquage $N_e^{sim} = 4,02 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , $T_{ex}^{sim} = 12700 \text{ K}$ , $l_1 = 0,6 \text{ mm}$ et $l_2 = 0,5 \text{ mm}$ [délais : 1200 ns – $Y = 0,8 \text{ mm}$ – $Z = 0 \text{ mm}$ – Cible Aluminium – Fluence laser : $30 \text{ J/cm}^2$ ] .....	164
Fig. 4-64 : Evolution temporelle des densités électroniques et des températures sur l'axe du plasma [ $Y = 0,8 \text{ mm}$ – $Z = 0 \text{ mm}$ – $r = 0$ – Cible Aluminium – Fluence laser : $30 \text{ J/cm}^2$ ] .....	166
Fig. 4-65 : Evolution spatiale de $N_e^{SOE}$ et $T_{ex}^{SOE}$ [ $Y = 0,8 \text{ mm}$ – Cible Aluminium – Fluence laser : $30 \text{ J/cm}^2$ ] .....	167

## Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Seuil de claquage pour différents matériaux et différentes durées d’impulsion. Tableau adapté de [7] .....	9
Tableau 2-1 : Temps de relaxation $\tau$ exprimé en (ns) pour différents éléments et pour des paramètres particulière de $N_e$ et $T_e$ (paramètres suffisamment grande ou petite observable dans les PIL étudiés) .....	23
Tableau 2-2 : Elargissement Stark des raies d’argon à différents températures avec $N_e$ fixée à $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Données tirées de [63] .....	28
Tableau 2-3 : Paramètres de Diffusion Thomson pour quelques types de plasmas thermiques.....	63
Tableau 4-1 : Paramètres utilisés dans le programme de simulation pour le calcul de $T_{ex}^{sim}$ et $N_{ex}^{sim}$ .....	101
Tableau 4-2 : Caractéristiques spectroscopique des transitions utilisées [Précision : $A \leq 5\%$ ; $B \leq 10\%$ ; $C \leq 25\%$ ]	102
Tableau 4-3 : Caractéristiques spectroscopiques des raies utilisées pour le diagnostic du plasma [63,136] [Précision : $A \leq 5\%$ ; $B \leq 10\%$ ; $C \leq 25\%$ ] .....	106
Tableau 4-4 : Données spectroscopiques utilisées pour les calculs[136] .....	120
Tableau 4-5 : Caractéristiques spectrales des raies observées avec et sans le laser Thomson (selon [136]) .....	132
Tableau 4-6: Données spectroscopiques utilisées dans les calculs [136]. Seules les transitions permises ont été représentées et les inters-combinaisons négligées.....	154
Tableau 4-7 : Paramètres d’élargissement $w$ [en nm] des raies 516,76 nm et 518,36 nm de Mg I utilisées pour le diagnostic par SOE (selon [8]).....	160
Tableau 4-8 : Raies utilisées pour le diagnostic par SOE du plasma d’aluminium [136] [Précision : $A \leq 5\%$ ; $B \leq 10\%$ ; $C \leq 25\%$ ] .....	162
Tableau 4-9: Concentrations des éléments obtenues à partir de l’ajustement des spectres à 1200 ns .....	165

# Introduction

## Introduction

Le plasma induit par laser (PIL) qui pour la première fois fut rapporté par Maker [1] en 1963 a vu son intérêt grandir au fil des années. Il est en effet utilisé comme source de rayon X pour la lithographie, l'allumage plasma, et est notamment à la base d'une technique d'analyse très populaire : la spectroscopie des plasmas induits par laser – qui porte l'acronyme anglais de LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Cette dernière permet l'analyse de tout type d'échantillon, ne nécessite aucune préparation du dit échantillon et peut se faire sur place. Toutefois, les mesures quantitatives sont limitées par la nécessité d'obtenir des courbes de calibration faites à partir de substrats étalons pour chaque échantillon analysé. Pour bon nombre d'échantillons, ces courbes n'existent tout simplement pas. Afin de surmonter ces difficultés, la CF-LIBS (Calibration Free LIBS) ou la LIBS auto-calibrée, fut introduite [2]. Malgré l'amélioration majeure apportée par la CF-LIBS, elle fait l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique au sein du plasma. Or cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée et est sujette à énormément de discussions au sein de la communauté LIBS. En outre, les mesures faites par LIBS étant spatialement intégrées, il faut passer par la méthode d'inversion d'Abel pour remonter aux valeurs locales. Cette méthode consomme beaucoup de temps et peut être la source d'incertitudes notamment au niveau de l'axe du plasma. Il devient donc compliqué de fournir des données expérimentales suffisamment précises afin de modéliser le plus correctement possible les PIL.

D'autre part, lors d'une expérimentation LIBS, la température et la densité électronique du plasma sont obtenues à partir des spectres d'émission. Les graphiques de Boltzmann ou de Saha-Boltzmann permettent de calculer la température tandis que la densité électronique s'obtient à partir de l'élargissement Stark des raies. Or, que cela soit pour la température ou pour la densité électronique, les méthodes de calcul présentent des lacunes indéniables. Les graphiques de Boltzmann sont limités par l'impossibilité de trouver parfois suffisamment des raies avec des probabilités de transition précises. De même, l'utilisation des élargissements Stark est rendue difficile à cause du faible nombre des transitions avec des paramètres Stark qui soient connus avec précision sur une large plage de températures et de densités électroniques.

Il s'avère donc nécessaire de valider les résultats de la LIBS par une autre méthode n'ayant pas les mêmes limitations que cette dernière. Dans cette optique, une alternative intéressant est la mise en œuvre de techniques laser [3]. Les méthodes résolues spatialement doivent être basées sur une approche pompe-sonde, où le signal mesuré est originaire de l'intersection des deux directions - pompe et sonde de faisceaux laser. La fluorescence induite par laser (LIF), utilisée couramment dans les études des plasmas à basse pression, reste difficile à appliquer dans le cas des plasmas de haute densités où le signal optique est fortement atténué par les processus collisionnels non-radiatifs, et est difficile à extraire des fluctuations du rayonnement du plasma. D'autre part, le mélange quatre onde à conjugaison de phase (DFWM), malgré une très bonne résolution spatiale, reste tributaire des hypothèses d'équilibre thermodynamique, sans compter que le dispositif expérimental correspondant est très difficile à mettre en place. La diffusion Thomson (DT) qui est une technique spatialement résolue et a priori indépendante de l'état d'équilibre dans le plasma, demeure ainsi la méthode la plus appropriée pour le diagnostic des PIL. Lors de ces travaux, ces deux techniques (LIBS et DT) ont donc été appliquées afin de caractériser tant spatialement que temporellement des plasmas induits par laser.

Ainsi, outre cette introduction, ce mémoire de thèse est composé de 4 chapitres.

Le chapitre 1 introduit dans un premier temps les généralités sur les plasmas induits par laser, qu'ils soient générés sur des cibles solides ou gazeuses. Ensuite la méthode LIBS est présentée ainsi que ces limitations. Cela ouvre la voie à la nécessité d'introduire une méthode permettant de valider au moins en laboratoire les résultats obtenus grâce à la LIBS.

Dans le deuxième chapitre nous abordons les théories sous-jacentes aux méthodes précédemment citées. Notons cependant que nous parlerons de spectroscopie optique d'émission (SOE) à la place du terme LIBS. Ce choix est fait afin d'éviter les confusions, le terme SOE étant plus général et s'appliquant à tout type de plasma et pas seulement à ceux induits par laser. Nous utiliserons donc, tout au long du manuscrit, les notations suivantes :  $T_e^{TS}$  et  $N_e^{TS}$  pour désigner respectivement la température et la densité électronique obtenues à partir de la diffusion Thomson. La caractérisation des PIL par SOE s'est faite de deux façons. Dans un premier temps les paramètres du plasma sont obtenus à partir des graphiques de Boltzmann pour la température, et des élargissements Stark pour la densité électronique. Nous appelons cette approche l'approche classique et les paramètres associés  $T_{ex}^{SOE}$ ,  $N_e^{SOE}$  désigneront respectivement la température d'excitation et la densité électronique. Dans un second temps, l'ajustement des spectres d'émission par des spectres simulés à l'équilibre thermodynamique local (ETL) permet d'obtenir  $T_{ex}^{sim}$  (température d'excitation) et  $N_e^{sim}$  (densité électronique).

Le dispositif expérimental utilisé est présenté dans le troisième chapitre. Il comporte une description détaillée des différents éléments mais également les difficultés que l'on peut rencontrer lors d'une expérimentation combinant SOE et DT.

Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse. Il est divisé en trois grandes parties selon la nature de la cible choisie. Les critères sur le choix des cibles seront décrits au début de chaque partie. La première partie est consacrée à l'étude d'un plasma d'argon. Dans cette partie, le plasma est caractérisé par SOE et DT tant spatialement que temporellement. De même, son état d'équilibre thermodynamique a fait l'objet d'une étude approfondie en faisant d'une part, la comparaison des températures et densités électroniques obtenues à partir des deux méthodes (SOE et DT), et d'autre part à travers les critères portant sur la prépondérance des processus collisionnels sur ceux radiatifs (Mc Whirter) ainsi que sur la stationnarité et l'homogénéité du plasma. Finalement la perturbation apportée par le faisceau sonde pour la DT est étudiée à travers les spectres d'émission. Dans la seconde partie, nous faisons l'étude d'un plasma d'azote avec les mêmes procédés que précédemment. La dernière partie est quant à elle consacrée à la caractérisation du plasma d'aluminium à l'air libre. Elle comprend également une analyse quantitative de l'échantillon d'aluminium à travers l'étude du plasma.

De façon globale, nous tenterons, du moins dans les plasmas étudiés, d'apporter des précisions sur les conditions d'applicabilité de la spectroscopie optique d'émission à travers une étude approfondie de l'ETL. Pour ce faire, la concordance entre les paramètres (température et densité électronique) mesurés par les deux méthodes a constitué une première approche, notamment la comparaison des températures qui renseignent directement sur l'équilibre isothermique dans le plasma. Ensuite, le critère de Mc Whirter qui suggère une prédominance des processus collisionnels par rapport au processus radiatifs, mais aussi l'étude des temps de relaxation et des longueurs de diffusion des espèces en présence permettent de statuer sur l'état d'équilibre dans le plasma.

## Chapitre 1 : Généralités sur les plasmas LIBS

## **1. Généralités sur les plasmas LIBS**

### 1.1. Introduction

La matière est habituellement classifiée en trois grandes familles : les solides, les liquides et les gaz. Le plasma constitue le quatrième état de la matière. Cela n'est autre qu'un gaz ionisé contenant des électrons libres, des photons, des ions et des espèces atomiques ou moléculaires neutres. Le milieu est globalement électriquement neutre. A la différence d'un gaz classique où les interactions de particules sont de courtes portées, les particules chargées du plasma peuvent interagir entre elles à grande distance, la force de répulsion et d'attraction coulombienne étant la principale interaction entre les particules (force qui varie en  $1/r^2$ ). De ce fait le plasma a un comportement collectif. D'un point de vue strictement physique, la définition du plasma est rattachée à la longueur dite de Debye ( $\lambda_D$ ). Ainsi un gaz peut être considéré comme un plasma si la longueur d'écrantage de Debye autour d'une particule chargée est petite par rapport aux dimensions ( $l_g$ ) du récipient du gaz.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{\sum_j N_j q_j^2}} \ll l_g \quad (1.1)$$

avec  $\epsilon_0$ ,  $k_B$ ,  $T$ ,  $N_j$ ,  $q_j$ , respectivement la permittivité du vide, la constante de Boltzmann, la température du gaz, la densité de la particule chargée ainsi que sa charge.

A l'équilibre thermodynamique (cette notion sera discutée en détail dans le chapitre 2), un plasma est caractérisé par sa température  $T$ , sa densité électronique  $N_e$  et sa pression  $P$ . En utilisant ces caractéristiques on peut classifier les plasmas en différentes familles (Cf. Fig. 1-1). Les plasmas induits par laser, habituellement identifiés sous l'appellation de PIL, sont répertoriés parmi les plasmas dits thermiques qui sont caractérisés par des températures et des densités électroniques comprises respectivement entre  $10^4$ - $10^5$  K et  $10^{22}$ - $10^{23}$  m<sup>-3</sup> [4]. Un PIL est obtenu en focalisant un laser sur une cible, solide, liquide ou gazeuse. Dans ce chapitre nous allons donc aborder le processus physique amenant à la création du plasma, à son expansion et finalement à son extinction. Nous aborderons également les applications des PIL, dont la LIBS qui se base sur l'utilisation de ces plasmas comme moyen d'analyse chimique des matériaux.

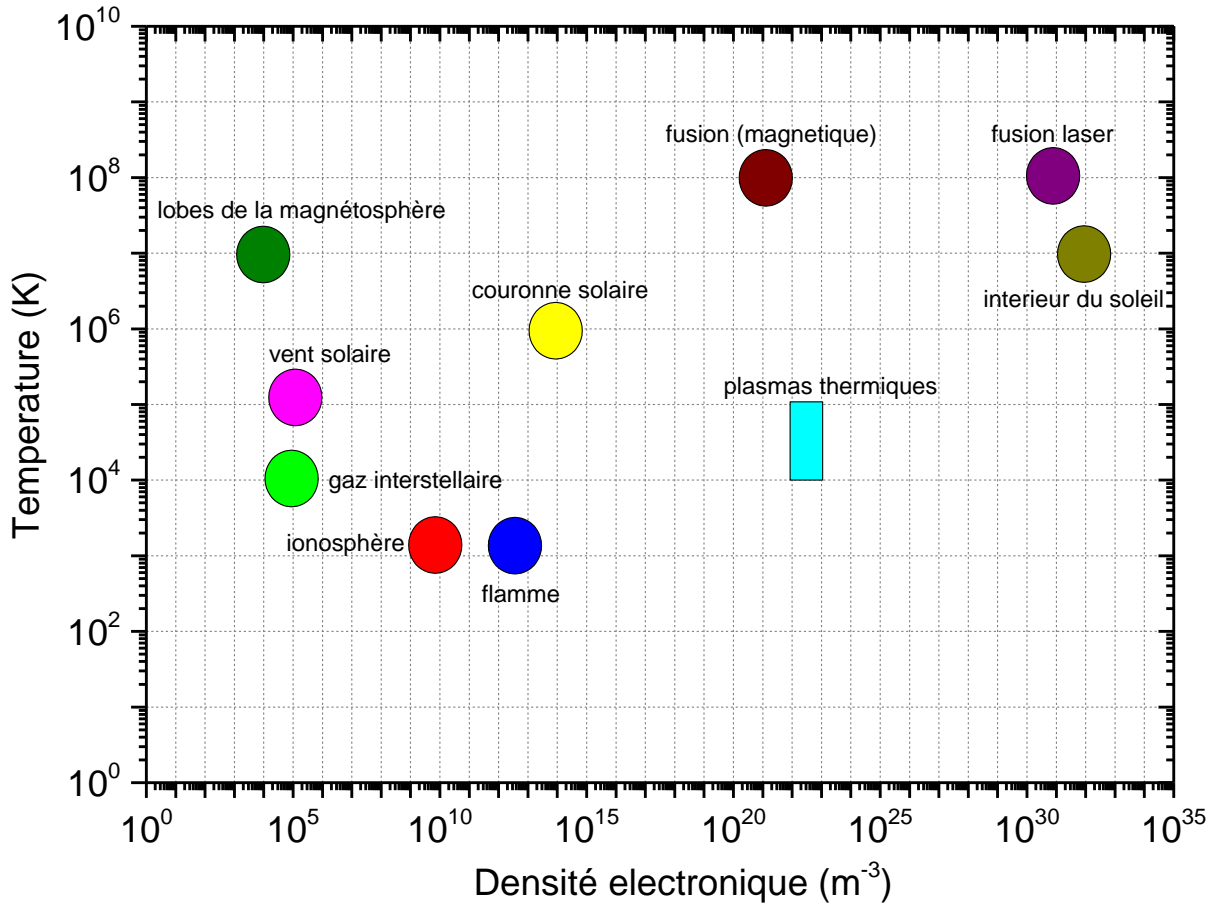


Fig. 1-1 : Classification des plasmas en fonction de la densité électronique et de la température. Figure adaptée de [5]

## 1.2. Le plasma induit par laser (PIL)

Les différents processus amenant à la création du plasma ainsi qu'à son expansion ont bien été résumés par Weyl [6]. Plus récemment, Cremers et Radziemski [7] ont dans un excellent ouvrage rappelé les fondamentaux des PIL ainsi que leurs applications dans bon nombre de domaines. Les livres de Griem [8-10], Bekefi [11], Lochte-Holtgreven [12], Root [13] ou encore Kim [14] constituent aussi les ouvrages de référence pour une meilleure compréhension des plasmas.

Les PIL se divisent globalement en deux : les PIL générés dans les gaz (on parle de claquage) et les PIL générés sur une cible solide (on parle d'ablation). Ces deux types de plasmas ont été caractérisés lors de ce travail de thèse et leurs différences discutées.



### 1.2.1. Le claquage dans le gaz

Le claquage laser dans les gaz est un phénomène en deux temps [6]. Il est tout d'abord primordial que le milieu contienne un petit nombre d'électrons libres. Ces électrons peuvent provenir des éléments déjà présents sous forme d'ions dans le milieu, ou bien, de l'interaction des premiers photons du laser avec les atomes du gaz à travers le phénomène d'ionisation multi-photonique. Pour les éléments avec un faible potentiel d'ionisation, l'ionisation directe par le faisceau incident est possible. Mais dès lors qu'on est en présence des gaz tels que  $N_2$  ou encore  $O_2$  avec des potentiels d'ionisation valant respectivement 15,6 eV et 12,2 eV, l'ionisation directe par les impulsions laser, classiquement utilisée, est difficile. En effet pour exemple, les photons d'un laser Nd : YAG pour ses différents harmoniques à 1064 nm, 532 nm et 266 nm véhiculent respectivement les énergies suivantes : 1,25, 2,33, 4,7 eV. L'ionisation multi-photonique est donc dans ce cas nécessaire pour produire les premiers électrons dans le milieu.

Dans un deuxième temps, il faut produire un nombre d'électrons et d'ions suffisant. Cela est rendu possible grâce aux irradiances élevées des lasers utilisés qui pour le cas de la LIBS sont typiquement comprises entre  $10^8$ - $10^{10}$   $W.cm^{-2}$ . Ces irradiances élevées induisent un phénomène d'ionisation en cascade qui produit un certains nombre d'électrons. Ces derniers, accélérés par le champ électrique du laser, collisionnent avec les particules neutres et gagnent en énergie cinétique. Ces électrons étant maintenant suffisamment énergétiques vont ioniser les atomes qui vont à leur tour produire d'autres électrons. Ce processus se poursuit durant toute la durée de l'impulsion, induisant ainsi le claquage.

Pour finir sur le claquage dans les gaz, il nous faut aborder la notion de seuil de claquage. Cette notion permet de connaître l'énergie minimale que l'on doit apporter au milieu pour produire le claquage.

Plusieurs auteurs ont effectué des travaux dans ce sens pour différentes pressions. Dans notre cas nous avons travaillé avec l'argon et l'azote à pression atmosphérique. Le seuil de claquage de l'argon pour un laser Nd : YAG à 532 nm vaut  $2,3 \times 10^{12}$   $W.cm^{-2}$  [15]. En ce qui concerne l'azote le seuil de claquage trouvé dans la littérature est de  $8 \times 10^{14}$   $W.cm^{-2}$  en utilisant un laser Nd : YAG à 1064 nm [16]. Notons cependant que ce seuil de claquage dépend fortement des facteurs tels que la pression, la longueur d'onde du laser, ou encore la durée de l'impulsion. La Fig. 1-2 présente le schéma classique d'un claquage laser.

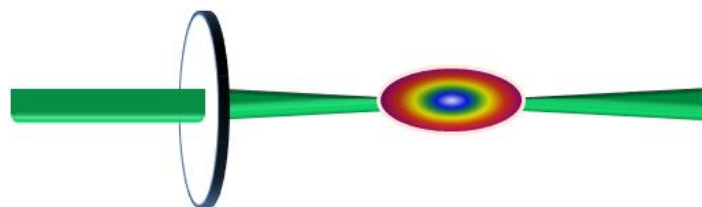


Fig. 1-2 : Plasma de claquage sur une cible gazeuse

### 1.2.2. Le claquage sur cible solide

Au fil des années, plusieurs modèles semi-quantitatifs traitant de la dynamique des plasmas d'ablation ont été produits [17-18]. En effet, Le faisceau de haute fluence vaporise une partie de la cible et l'interaction du laser avec cette matière vaporisée génère le plasma. On obtient ainsi un plasma en expansion. L'impulsion laser continuant même après le claquage, le plasma interagit ensuite fortement avec cette dernière accentuant le phénomène d'expansion. Au niveau expérimental le faisceau laser de haute puissance est focalisé à la surface de la cible (Fig. 1-3).

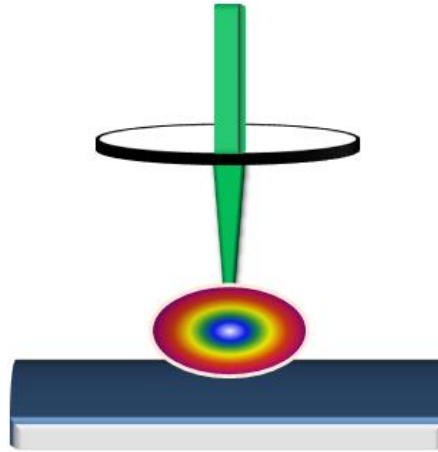


Fig. 1-3 : Schéma d'un plasma d'ablation

Il faut noter que la génération du plasma est très fortement dépendante de l'interaction initiale du laser avec la cible. Or cette interaction est différente selon que l'on choisisse de travailler en régime nanoseconde, picoseconde ou femtoseconde. Hashida [19] mais aussi Semerok [20] ont étudié l'influence de la durée d'impulsion sur le seuil claquage pour les solides. De même, le type de matériau solide utilisé influence l'interaction laser-cible. Dans le Tableau 1-1 tiré de la littérature, sont regroupés les seuils de claquage pour différentes cibles et pour différentes durées d'impulsion.

Laser, longueur l'onde, durée de l'impulsion	Cible, gaz et pression	Seuil de claquage, irradiance (W.cm <sup>-2</sup> )	Références
Nd:YAG, 532 nm, 6 ns.	Cu, atm air	1,67×10 <sup>9</sup>	Semerok <i>et al.</i> , 2002 [20]
Ti:Sapphire, 800 nm, 5 ps	Cu, atm air	9×10 <sup>10</sup>	Hashida <i>et al.</i> , 2002 [19]
Ti:Sapphire, 800 nm, 70 fs	Cu, atm air	2,5×10 <sup>11</sup>	Hashida <i>et al.</i> , 2002 [19]
Laser à impulsion collisionnelle, 620 nm, 90 fs.	BaTiO <sub>3</sub> , vide	5×10 <sup>11</sup>	Millon <i>et al.</i> , 2003 [21]
Laser à impulsion collisionnelle, 620 nm, 120 fs.	Silice fondue, atm air	1×10 <sup>13</sup>	Von Der Linde et Schuler 1996 [22]
Nd : YAG, 1064 nm, 6.4 ns.	Silice fondue, argon	5,5×10 <sup>10</sup>	Galt <i>et al.</i> , 2003 [23]

Tableau 1-1 : Seuil de claquage pour différents matériaux et différentes durées d'impulsion. Tableau adapté de [7]

### 1.2.3. Les processus collisionnels et radiatifs [24-25]

Comme cela fut décrit plutôt, le plasma contient en son sein des particules neutres et chargées en mouvement. Ces particules peuvent interagir entre elles ou avec le milieu environnant. Nous ne parlerons pas ici d'équilibre thermodynamique (cette notion étant largement abordée dans le chapitre 2). Les processus résultants de ces interactions se divisent en deux grandes familles : les processus collisionnels et les processus radiatifs [26]. Ces processus sont plus ou moins importants selon que l'on observe le plasma à ses premiers instants ou vers la fin de sa vie.

#### 1.2.3.1. Les collisions élastiques

Lors d'une collision élastique entre deux particules, l'énergie cinétique est conservée. Ce type de collision est très fréquent dans le plasma car il ne nécessite aucun seuil énergétique. Si on considère le cas de deux particules *A* et *B* interagissant suivant ce type de collision, on obtient l'équation suivante [27]:

$$A\left(\frac{1}{2}m_A v_A^2\right) + B\left(\frac{1}{2}m_B v_B^2\right) \Leftrightarrow A\left(\frac{1}{2}m_A v_A'^2\right) + B\left(\frac{1}{2}m_B v_B'^2\right) \quad (1.2)$$

avec  $m_A$  et  $m_B$  respectivement les masses des particules *A* et *B* quand leurs vitesses respectives avant impact sont désignées par  $v_A$  et  $v_B$ , tandis que  $v_A'$  et  $v_B'$  désignent leurs vitesses après impact. On remarquera que les particules changent de vitesse après l'impact mais l'énergie cinétique globale est conservée. Le coefficient de transfert de l'énergie cinétique est donné par la relation suivante :

$$\overline{K_{cin}} = 2 \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \quad (1.3)$$

Ce coefficient permet de statuer sur la qualité du transfert de l'énergie cinétique entre les particules en collision. On remarque à partir de cette expression que le transfert d'énergie cinétique est particulièrement faible entre les particules lourdes et les électrons. Si les

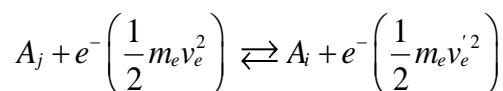
collisions élastiques sont suffisamment nombreuses dans le plasma, on peut observer des différences notables entre les températures cinétiques des particules lourdes et celles des électrons. L'équilibre isothermique est donc difficile à obtenir au sein du plasma.

### 1.2.3.2. Les collisions inélastiques

Lors des collisions inélastiques, l'énergie cinétique n'est pas conservée et les particules peuvent changer d'état d'énergie. Dans le cas d'un atome interagissant de façon inélastique avec un électron, des phénomènes d'excitation et de désexcitation, d'ionisation et de recombinaison peuvent être observés. Ces types de collisions jouent un rôle majeur puisqu'elles maintiennent le plasma et, comme nous le verrons plus tard dans le chapitre 2, influent sur l'équilibre thermodynamique. Cependant elles ne peuvent se produire que si les particules mises en jeu possèdent un certain seuil énergétique. Ce qui explique le fait qu'elles soient habituellement moins nombreuses que les collisions élastiques.

- *Excitation et désexcitation par collision électronique*

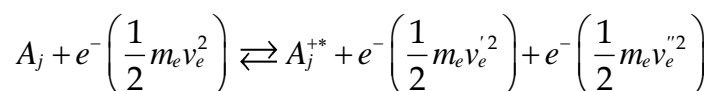
Lorsqu'un atome  $A$  initialement dans un état énergétique  $|j\rangle$  interagit par collision inélastique avec un électron, celui-ci passe à un autre état énergétique  $|i\rangle$ :



avec  $m_e$ ,  $v_e$ ,  $v_e'$  respectivement la masse et les vitesses avant et après collision de l'électron.

- *Ionisation et recombinaison par collision électronique*

Lorsqu'un électron avec une énergie cinétique supérieure à l'énergie de liaison de l'électron entre en collision avec un atome dans l'état énergétique  $|j\rangle$ , ce dernier perd un électron à travers le phénomène d'ionisation.



Le signe + indique que l'atome a été ionisé tandis que \* indique que l'ion  $A_j^+$  est dans un état énergétique excité. Le phénomène inverse est également possible : c'est le processus de recombinaison à trois corps sur le niveau énergétique. Il n'est important que dans les plasmas très denses ( $N_e > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) car la probabilité pour que deux électrons s'approchent en même temps d'un atome n'est significative que si le plasma contient un très grand nombre d'électrons.

### 1.2.3.3. Processus radiatifs

En plus des collisions entre particules, le plasma abrite en son sein des phénomènes d'émission et d'absorption radiative. On distingue :

- *Transitions liés-liés*

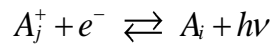
Ces transitions induisent un changement d'état quantique de l'atome à travers les deux processus suivant :

L'émission et l'absorption spontanées :  $A_j^* \rightleftharpoons A_j + h\nu$

L'émission stimulée :  $A_j^* + h\nu \rightarrow A_j + 2h\nu$

- *Les transitions liées-libres*

Lorsqu'un ion  $A_j^+$  capte un électron de vitesse  $v_e$  se trouvant dans son entourage, il forme un atome dans l'état excité  $|i\rangle$  avec émission d'un photon  $h\nu$  : on parle alors de recombinaison radiative :



Le phénomène inverse est la photo-ionisation.

- *Transitions libres-libres*

Lors de la collision d'un électron avec les particules du plasma, ce dernier décélère et perd de l'énergie sous forme de radiation. Ce phénomène est communément appelé « Bremsstrahlung » ou rayonnement de freinage. Dans le cas où l'électron est accéléré on assiste à un phénomène d'absorption de radiation connu sous le nom de « Bremsstrahlung inverse ».

#### 1.2.3.4. Emission du plasma

Au cours de sa vie, le plasma émet des radiations et le spectre de ces radiations est différent selon l'instant d'observation [7]. Ainsi aux premiers instants du plasma le spectre d'émission est dominé par un fort continuum qui est principalement dû au phénomène du Bremsstrahlung (transitions libres-libres citées précédemment) et aux recombinaisons (liées-libres). Au fur et à mesure que le plasma se refroidit, le niveau du continuum chute et les raies spectrales deviennent apparentes. La Fig. 1-4 présente l'émission au cours du temps du plasma d'un plasma d'azote.

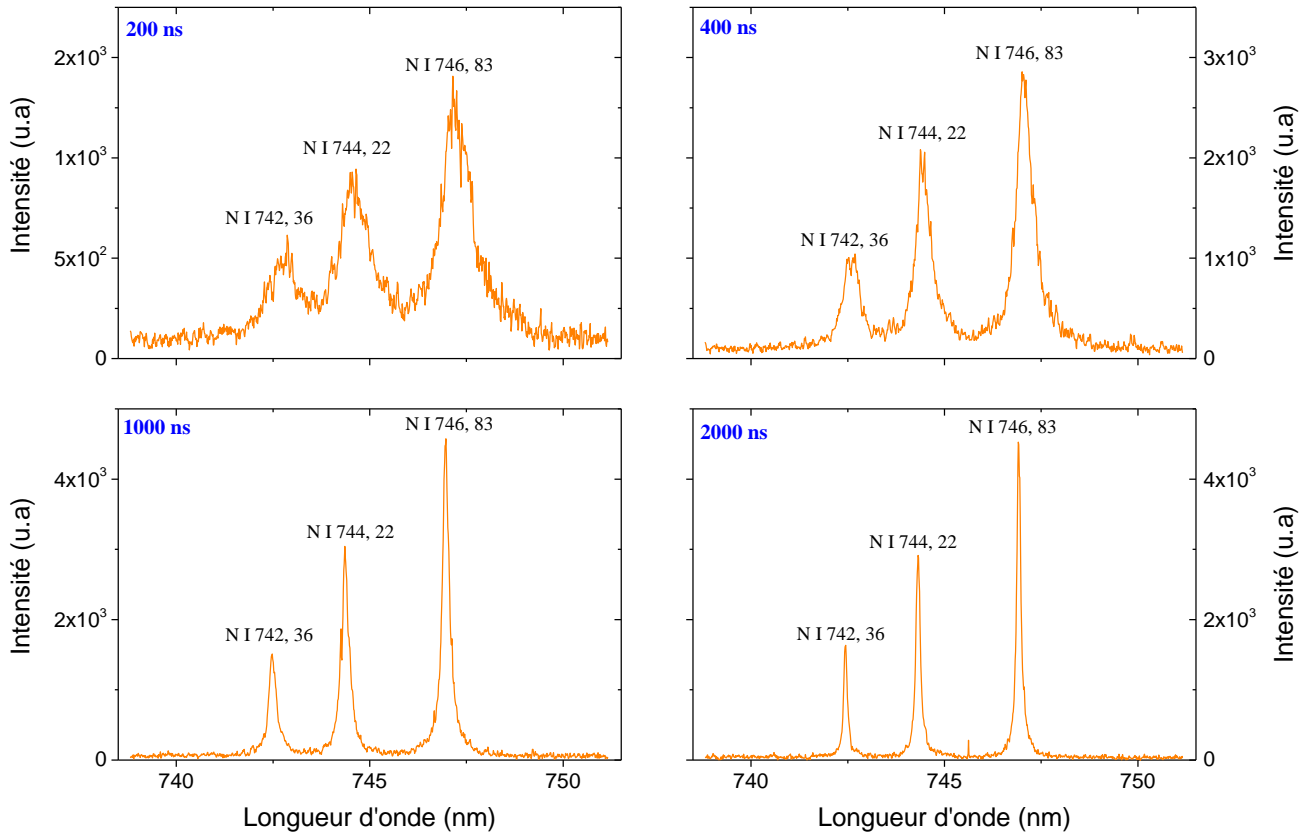


Fig. 1-4 : Spectre d'émission d'un plasma d'azote au cours du temps.

### 1.3. Analyse de plasma induit par laser

#### 1.3.1. La LIBS

L'analyse des PIL se fait habituellement en utilisant les spectres d'émission de ce dernier. La Fig. 1-5 présente le schéma classique d'une expérience LIBS. Il est composé d'un faisceau laser focalisé grâce à une lentille pour générer le plasma. La lumière émise est récoltée par un spectromètre équipé d'un détecteur. Les spectres ainsi collectés sont étudiés et permettent de fournir une analyse qualitative et quantitative de la cible. Comparée aux autres techniques d'analyse, la LIBS présente des avantages indéniables. Entre autres son applicabilité sur tout type de matériaux, sa versatilité, sa rapidité ainsi que la facilité avec laquelle un dispositif LIBS peut être mis en place [28].

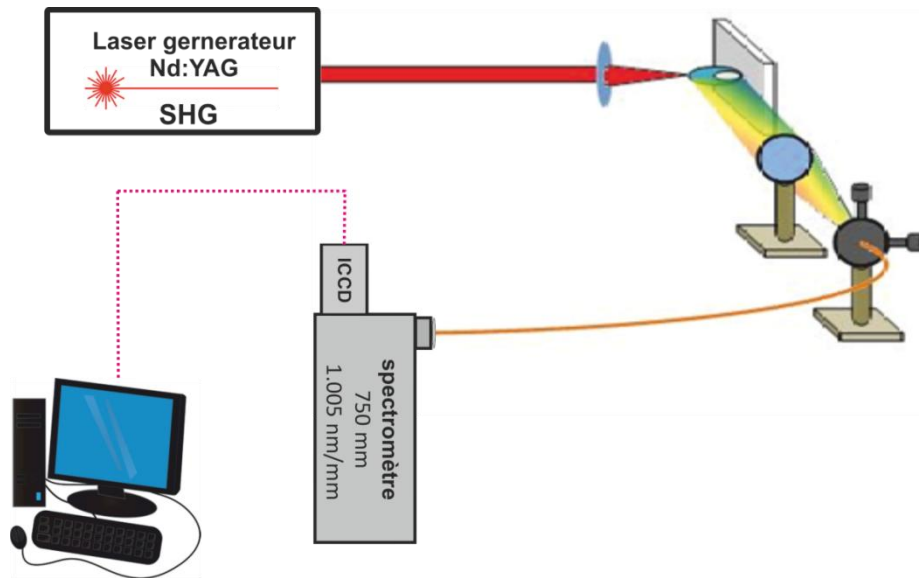


Fig. 1-5 : Schéma classique d'une expérience LIBS

Même si la LIBS a fait l'objet d'un bon nombre d'études après l'apparition de l'outil laser, son utilisation comme moyen de diagnostic remonte aux années 80 [29-31]. Depuis elle est utilisée comme moyen de détection des éléments sous forme de traces dans l'atmosphère ou bien dans des échantillons métalliques [32-34]. Ces dernières années, elle fut largement utilisée pour analyser quantitativement des éléments en comparant le signal émis par le PIL à des **courbes de calibration** [33,35-36]. Ces dernières sont construites à partir de substrats dont les concentrations élémentaires sont connues. Cependant, pour un même échantillon le signal émis par le plasma dépend fortement de l'environnement dans lequel l'expérimentation est faite. Ce phénomène est connu sous le nom d'**effet de matrice** [37]. Il devient donc indispensable de construire une courbe de calibration pour chaque substrat selon sa composition. Mais comment construire la courbe de calibration d'un échantillon dont la composition élémentaire n'est pas connue ? La conséquence qui découle de ce paradoxe est l'une des limitations majeures de la LIBS. Un bon nombre d'études a été consacré à cette problématique [38-39].

### 1.3.2. La LIBS auto-calibrée : CF-LIBS

Dans le but de surmonter les limitations rencontrées par la LIBS, Cucci [2] a introduit la méthode dite CF-LIBS ou la LIBS auto-calibrée. Cette nouvelle approche est basée sur les hypothèses suivantes :

- Elle suppose que la composition du plasma est représentative de l'échantillon.
- Le plasma est supposé être en équilibre thermodynamique local (ETL). Cette notion est expliquée dans le chapitre 2.
- Le plasma est supposé être optiquement mince (le phénomène d'auto-absorption est négligé).

Tout d'abord les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés à travers la collecte des spectres d'émission. Ensuite la température du plasma ainsi que les concentrations des espèces sont obtenues à partir des graphiques de Boltzmann. Pour une espèce donnée la température est calculée à partir de la pente de la droite de Boltzmann tandis que l'ordonnée à l'origine est proportionnelle à la concentration de cette espèce (Cf. Chapitre 2). La densité électronique est obtenue à travers une procédure itérative utilisant l'équation de Saha (Cf. chapitre 2 équation 2.7) [2].

En dépit du net progrès amené par la CF-LIBS, la méthode reste toujours tributaire de l'hypothèse de l'ETL. Or cette hypothèse n'est pas toujours valide dans les PIL. De plus, une récente étude de Cristoforetti [40] montre que les critères habituellement utilisés pour valider l'ETL sont incomplets et ne tiennent pas compte du caractère inhomogène et transitoire des PIL (ce point sera abordé dans les chapitres 2 et 4). Enfin, dans certains cas l'auto-absorption ne peut être négligée aussi facilement. Si le plasma peut de façon générale être considéré comme optiquement mince pour les éléments présents sous forme de traces dans l'échantillon, l'élément majoritaire peut quant à lui être l'objet d'une forte auto-absorption.

### 1.3.3. La diffusion Thomson

Compte tenu des limitations de la LIBS précédemment citées, il paraît nécessaire de trouver une technique pouvant combler ces lacunes et ainsi valider au moins en laboratoire les résultats obtenus. Les méthodes de diagnostic laser grâce à leurs hautes résolutions spatiales demeurent les candidates les plus appropriées. Elles sont principalement constituées de la LIF (fluorescence induite par laser), de la spectroscopie par absorption laser, du DFWM (mélange dégénéré à quatre ondes) et de la diffusion Thomson. La LIF est une technique très intéressante et très abondamment utilisée pour le diagnostic des plasmas à basse pression, mais elle ne convient pas pour les milieux très denses tels les LIP [3,41]. Cela vient du fait que le signal peut être masqué par le fort rayonnement du plasma d'une part, et par le fait qu'il est atténué par les processus collisionnels non radiatifs d'autre part. De même l'absorption laser qui consiste à déduire les températures, les vitesses ainsi que les concentrations des espèces à partir de l'intensité du signal absorbé [42], ne convient pas non plus pour le diagnostic des PIL et est plutôt adaptée aux milieux contenant des espèces moléculaires. La DFWM de son côté est un processus optique non-linéaire dans lequel trois



faisceaux laser de même fréquence interagissent avec un milieu non linéaire en générant un signal cohérent de même fréquence que les trois faisceaux précédents. La température du plasma est déterminée au moyen d'une méthode similaire à celle de Larenz-Fowler-Milne (Cf. Section 2.2.5.1) en utilisant la relation entre l'intensité du signal DFWM et les paramètres du plasma ( $N_e$  et  $T$ ) calculés sous hypothèse d'ETL [43-44]. La difficulté à mettre en place le dispositif expérimental lui correspondant ainsi que sa dépendance par rapport aux hypothèses d'équilibre thermodynamique, constituent un frein à sa popularisation [45]. En effet, il faut que 3 faisceaux laser se rencontrent simultanément tout en conservant les conditions d'accord de phase.

La diffusion Thomson (DT) est donc la méthode de diagnostic laser la plus adaptée aux PIL. Elle fut découverte comme son nom l'indique par Joseph John Thomson dès 1907 et est basée sur la diffusion élastique des ondes électromagnétique par les électrons [46]. Expérimentalement, il s'agit d'envoyer un laser impulsif sur le plasma auparavant généré et de récolter les spectres de diffusion grâce à un détecteur. La Fig. 1-6 montre le schéma classique pour une expérience de diffusion Thomson.

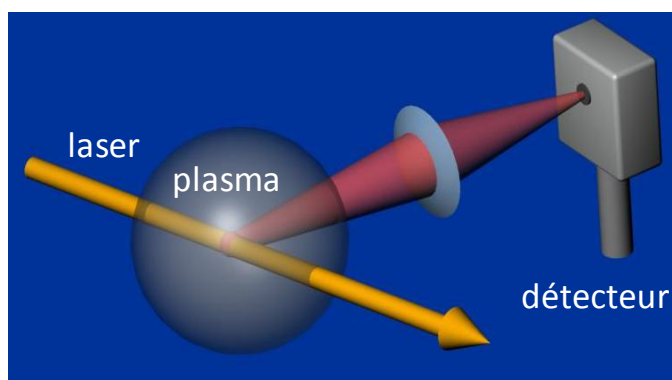


Fig. 1-6 : Schéma expérimental général de la diffusion Thomson

L'enthousiasme suscité par cette technique est dû aux raisons énumérées ci-dessous [47]:

- Elle offre une très grande résolution spatiale et temporelle : la bonne résolution spatiale est due aux faibles dimensions du faisceau laser permettant de sonder de façon très précise des zones du plasma quand, temporellement, il est possible d'investiguer le plasma durant son évolution.
- Les paramètres du plasma (densité et température) sont obtenus à partir des spectres de la DT de façon simple.
- Elle ne nécessite aucune hypothèse sur l'état d'équilibre du plasma. cette hypothèse d'équilibre est, rappelons le, l'un des talons d'Achille de la LIBS. Il est toutefois important de signaler que la distribution des vitesses des électrons est supposée maxwellienne lors des calculs des paramètres par DT.
- La forme des spectres DT est indépendante de la composition du plasma. Ce qui fait que la technique est adaptée également pour l'analyse des plasmas multi-élémentaires. Mais contrairement à la LIBS, il n'est pas possible de faire une identification des espèces présentes dans le plasma.

## Chapitre 1 : Généralités sur les plasmas induits par laser (PIL)

- Aucun étalonnage de la sensibilité du système n'est nécessaire pour obtenir les paramètres du plasma à partir des spectres DT.

Cependant la DT présente des inconvénients majeurs notamment :

- Le signal DT est très faible et peut facilement être noyé par la forte luminosité du plasma. Cela nécessite donc un système de détection très sensible et à faible bruit.
- Les faibles sections efficaces ( $\sigma = 6,7 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$ ) de la DT imposent l'utilisation des lasers impulsionnels de haute énergie. Cela peut perturber considérablement le plasma à travers un phénomène de chauffage et induire des erreurs sur les paramètres du plasma. Cette dernière constatation fera l'objet d'une discussion à la fin du chapitre 2.
- La difficulté à mettre en place le dispositif expérimental et l'encombrement que causerait un second laser pour les dispositifs LIBS portables.

## Chapitre 2 : Spectroscopie optique d'émission (SOE) et diffusion Thomson (DT)

## **2. Spectroscopie optique d'émission (SOE) et diffusion Thomson (DT)**

### 2.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons la théorie sous-jacente à ces deux techniques spectroscopiques que sont la spectroscopie optique d'émission (SOE) et la diffusion Thomson (DT). Gardons néanmoins à l'esprit la différence fondamentale entre elles, à savoir que la (SOE) est une technique de spectroscopie passive qui n'induit pas de perturbation dans le plasma, tandis que l'autre (la DT) est une technique active puisque un faisceau laser de haute énergie est utilisé. Nous utiliserons ici délibérément le terme générique SOE à la place de LIBS spécifique au plasma induit par laser. La SOE est une technique très largement utilisée pour la caractérisation de plasma tandis que la DT qui n'est pas moins intéressante, est restée à ce jour beaucoup moins populaire. Dans ce qui suit nous allons faire une présentation de chacune des méthodes ainsi que leurs limitations.

Dans ce chapitre, sera également discutée la notion d'équilibre thermodynamique. Cette notion est primordiale pour la validité des résultats obtenus par la SOE. L'équilibre thermodynamique étant un terme général, nous allons donc rentrer plus en détails sur les différentes lois qui le caractérisent. Pour cela il faudra présenter et expliquer les critères physiques régissant cet équilibre.

D'autre part, nous aborderons les phénomènes physiques à l'origine de l'élargissement des raies d'émission et la façon dont on peut s'en servir pour déterminer notamment la densité électronique.

### 2.2. Spectroscopie optique d'émission (SOE)

#### 2.2.1. Présentation générale

La SOE est une technique non intrusive permettant la caractérisation de tout type de plasma. En effet, lors d'une expérience de SOE, le spectre du rayonnement émis par le plasma est enregistré par un spectromètre et son intensité est mesurée en fonction de la longueur d'onde. L'étude de ces spectres permet de connaître les températures, les densités électroniques ainsi que les compositions élémentaires du plasma. Cette technique appliquée à l'étude des plasmas induits par laser est aujourd'hui communément appelée LIBS (Cf. Chapitre 1). Dès 1963 Maker [1] a fait la première expérience LIBS. Nous allons par la suite présenter la façon dont les paramètres densité électronique, température et composition du plasma, sont déduits des enregistrements réalisés par SOE.

#### 2.2.2. Equilibre thermodynamique complet (ETC)

Un plasma est dit à l'équilibre thermodynamique complet (ETC) s'il peut être totalement décrit par une seule température  $T_{ray}=T_e=T_{ion}=T_{ex}=T$ . Avec  $T_{ray}$ ,  $T_e$ ,  $T_{ion}$  et  $T_{ex}$  respectivement la température de rayonnement, la température électronique, la température ionique et la température d'excitation d'une espèce donnée à un niveau d'ionisation donné. Cela veut dire que tous les processus qui ont lieu au sein de ce plasma sont contrebalancés par les phénomènes inverses, de telle sorte que le processus de microréversibilité soit satisfait

dans le plasma et que la distribution des vitesses des espèces obéit à la loi de Maxwell. Ainsi, les équations de Planck, Maxwell, Dalton, Boltzmann, Saha et les équations de l'électroneutralité gouvernent le plasma.

### 2.2.2.1. Loi de Planck

Cette loi détermine l'équilibre entre les différents processus d'émission et d'absorption. Dans le cas où un plasma obéit à cette loi, il est dit totalement « épais » et se comporte comme un corps noir dont la luminance spectrale s'écrit comme suit :

$$U_{\lambda}(T_{ray}) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T_{ray}}\right) - 1} \quad (2.1)$$

avec  $U_{\lambda}$ ,  $k_B$ ,  $c$ ,  $\lambda$ ,  $h$ ,  $T_{ray}$ , respectivement la luminance spectrale, la constante de Boltzmann, la célérité de la lumière, la longueur d'onde de la radiation, la constante de Planck et la température de rayonnement.

### 2.2.2.2. Loi de Maxwell

Dans le cas où l'équilibre est établi dans le plasma, la distribution de vitesse d'une particule  $j$  (électron, ion ou atome neutre) obéit à la loi de Maxwell. Cette loi permet de déterminer la proportion des particules ayant une vitesse comprise entre  $v$  et  $v+dv$ .

$$f(\vec{v}_j) dv = \left(\frac{m_j}{2\pi k_B T_j}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_j v_j^2}{2k_B T_j}\right) dv \quad (2.2)$$

où  $v_j$  et  $m_j$ , sont respectivement la vitesse de la particule et sa masse. On précisera également que  $T_j$  représente la température cinétique associée à la particule  $j$ .

### 2.2.2.3. Loi de Dalton

Cette loi porte sur l'additivité des pressions partielles. Ainsi la pression totale  $P$  du plasma est reliée aux températures  $T_j$  des particules du milieu et à la température électronique  $T_e$  à travers les densités  $N_j$  des ces particules :

$$P = \sum_j N_j k_B T_j \quad (2.3)$$

à l'ETL  $T_j = T_e = T_{ex} = T_{ray}$ .

2.2.2.4. Loi d'électroneutralité

Dans un plasma, la densité de charges électriques de signe opposé est égale. Il en découle la relation suivante :

$$N_e = \sum_j N_j q_j \quad (2.4)$$

où  $q_j$ ,  $N_j$  et  $N_e$  sont respectivement la charge associée à une espèce donnée, sa densité, ainsi que la densité électronique.

2.2.2.5. Loi de Boltzmann

Si on considère un ion  $z$  fois chargé d'une espèce donnée  $j$ , le rapport de population des niveaux supérieurs  $|u\rangle$  et inférieurs  $|l\rangle$  s'écrit de la façon suivante :

$$N_{j,u}^{(z)} = N_{j,l}^{(z)} \frac{g_{j,u}^{(z)}}{g_{j,l}^{(z)}} \exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)} - E_{j,l}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right) = \frac{N_j^{(z)}}{U_j^{(z)}} g_{j,u}^{(z)} \exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right) \quad (2.5)$$

avec  $N_{j,u}^{(z)}$ ,  $N_{j,l}^{(z)}$ ,  $E_{j,u}^{(z)}$ ,  $E_{j,l}^{(z)}$ ,  $g_{j,u}^{(z)}$  et  $g_{j,l}^{(z)}$  respectivement les densités, les énergies d'excitation et les poids statistiques des niveaux supérieurs et inférieurs. Le terme  $N_j^{(z)}$  quant à lui désigne la densité totale de l'état d'ionisation  $z$ . Enfin,  $U_j^{(z)}$  est la fonction de partition :

$$U_j^{(z)} = \sum_u g_{j,u}^{(z)} \exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right) \quad (2.6)$$

On remarquera que quand  $u$  tend vers l'infini,  $E_{j,u}^{(z)}$  tend vers l'énergie d'ionisation  $E_\infty$  et le terme  $g_{j,u}^{(z)} \exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right)$  ne tend pas vers zéro. Ce qui entraîne que l'expression  $U_j^{(z)}$  diverge. Cependant, dans un plasma, l'électron qui se trouve sur les couches externes d'un atome subit le champ électrique de l'atome mais également celui des autres particules chargées se trouvant autour. Ce champ électrique extérieur entraîne un abaissement du potentiel d'ionisation et autorise ainsi la convergence du terme  $U_j^{(z)}$ .

2.2.2.6. Loi de Saha

Cette loi décrit l'équilibre entre deux états d'ionisation successifs d'une même espèce dans un milieu à l'équilibre thermodynamique. Ainsi pour une espèce  $j$  donnée :

$$\frac{N_j^{(z+1)} N_e}{N_j^{(z)}} = \frac{g_j^{(z+1)} g_e}{g_j^{(z)}} \frac{(2\pi m_e k_B T_{ion})^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{j,\infty}^{(z)}}{k_B T_{ion}}\right) \quad (2.7)$$

avec ici :  $N_j^{(z)}$ ,  $N_j^{(z+1)}$  et  $N_e$  respectivement les densités totales respectives des états d'ionisation  $z$  et  $z+1$  et la densité électronique. De l'autre côté, les termes  $g_j^{(z)}$ ,  $g_j^{(z+1)}$  et  $g_e$  représentent respectivement les poids statistiques associés à chacune des grandeurs citées plus haut. Enfin,  $E_{j,\infty}^{(z)}$  et  $m_e$  sont respectivement l'énergie d'ionisation de l'atome  $z$  fois chargé ainsi que la masse de l'électron. En utilisant les fonctions de partitions  $U_j^{(z)}$  et  $U_j^{(z+1)}$  des ions chargés respectivement  $z$  et  $z+1$  fois, l'équation (2.7) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{N_j^{(z+1)} N_e}{N_j^{(z)}} = 2 \frac{U_j^{(z+1)}}{U_j^{(z)}} \frac{(2\pi m_e k_B T_{ion})^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{j,\infty}^{(z)} - \Delta E_{j,\infty}^{(z)}}{k T_{ion}}\right) \quad (2.8)$$

où  $\Delta E_{j,\infty}^{(z)}$  représente l'abaissement du potentiel d'ionisation de l'ion lequel est dû à la présence du champ électrique. En effet dans un plasma les électrons se trouvant sur les couches électroniques externes sont soumis au champ électrique de l'atome mais également au champ électrique généré par les particules chargées entourant ce dernier, ce qui a pour conséquence d'abaisser l'énergie nécessaire à l'ionisation de l'atome.

### 2.2.3. Critères de l'ETL

En laboratoire, le plasma perd de l'énergie par le biais d'une forte radiation qui n'est pas totalement réabsorbée par ce dernier. Cela fait que l'ETC est rompu. Toutefois la micro réversibilité peut être satisfaite de façon locale. On parle alors d'équilibre thermodynamique local (ETL). Dans ce cas seule la loi de Planck est violée et le plasma peut être encore décrit par les lois de Boltzmann et de Saha à une seule température : la température électronique  $T_e$  donnée par la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann des électrons libres du milieu

La notion d'ETL, étant primordiale pour l'utilisation de la SOE, il est nécessaire de connaître les critères physiques qui lui sont associés. Les critères habituellement utilisés imposent une densité minimale au plasma pour satisfaire l'ETL. En d'autres termes les processus d'excitation et de désexcitation doivent être dominés par les processus de collisions inélastiques. Différents auteurs ont ainsi proposé différentes formulations de ce critère sur la densité électronique. Nous pouvons citer entre autres Griem [48], Drawin [49], Hey [50] ou encore McWhirter [51]. Tous ces critères supposent un plasma homogène et stationnaire. Cela signifie que les gradients spatiaux temporels des paramètres températures et densités électroniques ne sont pas pris en compte. Le critère de McWhirter est celui qui est le plus généralement utilisé car c'est le plus sévère. Il suppose également que les processus collisionnels sont dominants par rapport au processus radiatif et impose une densité minimale dans le plasma :

$$N_e^W > \frac{2,55 \times 10^{17} T_e^{1/2}}{\langle G \rangle} \left( \Delta E_{n,m}^{(z)} \right)^3 [\text{m}^{-3}] \quad (2.9)$$

*NB : Ce critère est nécessaire mais pas suffisant pour estimer l'ETL.*

Pour une espèce donnée avec un degré d'ionisation  $z$ ,  $\Delta E_{n,m}^{(z)}$  correspond au plus grand écart en énergie entre les niveaux adjacents  $n$  et  $m$  quand  $T_e$  est la température électronique. Ils s'expriment respectivement en électronvolt (eV) et en Kelvin (K). Habituellement cet écart

est obtenu en considérant les transitions autorisées entre le niveau fondamental et le premier niveau excité en négligeant les inters combinaisons. De son coté  $G$  représente les facteurs de Gaunt moyenné sur la fonction de distribution de l'énergie des électrons. Ces facteurs dépendent de la température et de  $\Delta E_{n,m}^{(z)}$ . Ils sont disponibles dans les tables de Regemorter [52]. Or les plasmas induits par laser sont assez souvent transitoires et inhomogènes. Le seul critère de McWhirter n'est plus suffisant pour statuer sur l'ETL. Le caractère non stationnaire et inhomogène des PIL doit donc être pris en compte.

### 2.2.3.1. Plasma homogène et transitoire.

Pour vérifier l'ETL dans un plasma transitoire, l'évolution temporelle des paramètres thermodynamiques du plasma doit être plus longue que le temps de relaxation  $\tau$  qu'il faut pour établir l'équilibre entre les phénomènes d'excitation et d'ionisation. La relation suivante statue sur le caractère stationnaire d'un plasma [40]:

$$\left| \frac{T_e(r, t + \tau) - T_e(r, t)}{T_e(r, t)} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{N_e(r, t + \tau) - N_e(r, t)}{N_e(r, t)} \right| \ll 1 \quad (2.10)$$

Le temps de relaxation est donné par le processus le moins rapide dans le rétablissement de l'ETL une fois que le système est soudainement écarté de l'équilibre quasi-stationnaire. Cela correspond généralement à la rééquilibration du niveau fondamental. Le temps de relaxation  $\tau$  s'écrit comme suit [40,48-49]:

$$\tau \approx \frac{6,3 \times 10^{10}}{N_e f_{n,m} \langle G \rangle} \Delta E_{n,m}^{(z)} (k_B T_e)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{\Delta E_{n,m}^{(z)}}{k_B T_e} \right) \quad [\text{s}] \quad (2.11)$$

où  $f_{n,m}$  est la force oscillateur de la transition et où  $k_B T_e$  et  $\Delta E_{n,m}^{(z)}$  sont exprimés en eV. Toutefois la relation suppose une ionisation complète du plasma et l'absence du phénomène d'auto-absorption pour les raies de résonances. Pour prendre en compte l'ionisation partielle du plasma on multiplie à l'équation (2.11), le taux d'ionisation  $N_{z+1} / (N_z + N_{z+1})$  comme cela fut décrit par Drawin [49]. Le Tableau 2-1 présente ce temps de relaxation pour des valeurs de  $N_e$  et  $T_e$  extrêmes afin d'observer son évolution. Il a été calculé pour les éléments étudiés dans ce travail qui sont : Ar, N, Al, Mg, Fe. Pour les espèces neutres, on remarque que  $\tau$  augmente au fur et à mesure que le plasma se refroidit tandis que pour les espèces une fois ionisées, le contraire est observé (Cf. Tableau 2-1). En outre, les temps de relaxation des neutres est généralement supérieur à celui des ions. Nous verrons par la suite l'impact de cette différence de temps de relaxation sur l'ETL.



Elément	$(T_e = 10000 \text{ K}, N_e = 0,5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3})$	$(T_e = 60000 \text{ K}, N_e = 3,4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3})$
<b>Ar I</b>	$1,08 \times 10^4$	$1,98 \times 10^{-1}$
<b>Ar II</b>	2,3	$4,7 \times 10^{-1}$
<b>Al I</b>	10,2	0,16
<b>Al II</b>	0,35	0,038
<b>N I</b>	$5,6 \times 10^4$	12
<b>N II</b>	$8,2 \times 10^{-3}$	2,2
<b>Mg I</b>	3,3	0,02
<b>Mg II</b>	0,6	0,07
<b>Fe I</b>	65	0,85
<b>Fe II</b>	0,36	0,11

Tableau 2-1 : Temps de relaxation  $\tau$  exprimé en (ns) pour différents éléments et pour des paramètres particulière de  $N_e$  et  $T_e$  (paramètres suffisamment grande ou petite observable dans les PIL étudiés)

### 2.2.3.2. Plasma inhomogène et transitoire

Dans le cas d'un plasma avec un fort gradient spatial des paramètres thermodynamiques, les atomes et les ions peuvent se déplacer par diffusion et influencer significativement l'ETL. Il faut donc introduire un nouveau critère en complément de ceux déjà cités. En effet, pour obtenir un plasma homogène, la longueur de diffusion  $\Lambda$  des atomes et des ions durant le temps de relaxation  $\tau$  doit être plus courte que la longueur de variation des paramètres thermodynamiques du plasma. De cette condition découlent les équations suivantes :

$$\left| \frac{T_e(r + \Lambda, t) - T_e(r, t)}{T_e(r, t)} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{N_e(r + \Lambda, t) - N_e(r, t)}{N_e(r, t)} \right| \ll 1 \quad (2.12)$$

En utilisant le temps de relaxation  $\tau$  et en introduisant le coefficient de diffusion  $D$  nous pouvons exprimer la longueur de diffusion  $\Lambda$  comme suit :

$$\Lambda = (D \cdot \tau)^{1/2} \quad [\text{m}] \quad (2.13)$$

Lorsqu'on considère des atomes neutres, les processus des collisions résonnantes par échange de charges sont déterminants dans le calcul du coefficient de diffusion [53]:

$$D_a = 3 \times 10^{13} \frac{k_B T_H}{N^+ M_A} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2.14)$$

$T_H$  est la température des atomes,  $M_A$  est la masse relative d'une particule par rapport à la masse de l'hydrogène et  $N^+$  est la densité totale des ions présents dans le milieu. Dans le cas des ions ce sont les collisions coulombiennes qui déterminent le coefficient de diffusion :

$$D_j^{-1} = \sum_{j'} D_{jj'}^{-1}, \quad D_{jj'} = 1,29 \times 10^6 \frac{(k_B T_H)^{5/2}}{z^2 z'^2 M_A^{1/2} N_j^{z'} L_C} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2.15)$$

où  $D_{jj'}$  est le coefficient de diffusion de l'ion  $j$  dû aux collisions avec l'ion  $j'$ ;  $N_j^{z'}$  est la concentration de l'ion  $j'$ ;  $z$  et  $z'$  sont les charges des espèces en collisions  $j$  et  $j'$ , tandis que  $L_C$  correspond au logarithme coulombien. Ce dernier s'écrit comme suit:  $L_C = \ln(\lambda_D/P_0)$ , où  $\lambda_D$  est la longueur d'écrantage de Debye (Cf. Equation 1.1) et  $P_0$  le paramètre d'impact critique pour une déviation maximale lors d'une collision entre deux particules chargées [54-55]. Dans le cas des plasmas totalement ionisés, d'autres phénomènes tels que la diffusion ambipolaire doivent être pris en compte. En outre, si des éléments sont présents dans le plasma sous forme de traces, leurs longueurs de diffusions peuvent être grandes. Cela est dû aux faibles proportions des ions leurs correspondants.

On remarquera que les critères précédemment exprimés dépendent fortement des densités électroniques et des températures ainsi que de leurs évolutions temporelle et spatiale. Il est donc primordial que ces paramètres soient les plus fiables possibles afin de statuer correctement sur l'état d'équilibre d'un plasma.

#### 2.2.4. Mécanismes d'élargissement des raies spectrales [56-57]

Le coefficient d'émission d'une raie spectrale de longueur d'onde  $\lambda_{u,l}$  et de probabilité de transition  $A_{u,l}$ , lié à la transition du niveau  $|u\rangle$  vers le niveau  $|l\rangle$  est directement proportionnel à la population  $N_{j,u}^{(z)}$  du niveau supérieur  $|u\rangle$  de la transition :

$$\varepsilon_{u,l} = N_{j,u}^{(z)} \frac{A_{u,l}}{4\pi} \cdot \frac{hc}{\lambda_{u,l}} \quad (2.16)$$

Théoriquement les raies d'émission d'un plasma sont infiniment fines et peuvent donc être vues comme des Dirac. Dans la pratique, les raies spectrales présentent toutes un élargissement. Cet élargissement dépend des conditions physiques du milieu dans lequel se trouve la particule émettrice [58] et peut avoir plusieurs causes, mais sans aucune influence de l'état d'équilibre du plasma. On distingue notamment :

##### 2.2.4.1. L'élargissement naturel

D'un point de vue classique, on peut considérer l'atome émetteur comme un oscillateur ayant une durée d'émission limitée. Ainsi pour une onde émise de fréquence  $\nu$  avec une durée de vie finie  $\Delta\tau$ , le principe d'incertitude d'Heisenberg nous donne une énergie  $\Delta E = h \cdot \Delta\nu$ , telle que  $\Delta\tau \cdot \Delta E \geq \hbar/2$ . La largeur  $\Delta\nu$  équivalente est définie par l'équation :

$$\Delta\tau \cdot \Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi} \quad (2.17)$$

Cette relation peut encore s'écrire sous la forme :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2 A_{u,l}}{2\pi c} \quad (2.18)$$

avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde centrale et  $A_{u,l}$  le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition.

La raie ainsi obtenue possède un profil « lorentzien » et son élargissement  $\Delta\lambda$  est inversement proportionnel à la durée de vie de la transition associée. Dans la pratique cette largeur dite naturelle est négligeable devant les autres phénomènes d'élargissement. En guise d'exemple les raies d'argon à 460,9 nm (Ar II), 480,6 nm (Ar II) et 696,5 nm (Ar I) ont respectivement les élargissements naturels suivant :  $8,88 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ ,  $9,55 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ ,  $1,64 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ . Comme nous le verrons par la suite ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues pour les élargissements Doppler ou Stark (Cf. Sections 2.2.4.2 et 2.2.4.3).

#### 2.2.4.2. L'élargissement Doppler

Ce phénomène a pour origine le mouvement des atomes et des ions émetteurs. En effet, si on prend l'exemple d'un atome émetteur animé d'une vitesse  $V$  selon la direction d'observation, la variation relative de longueur d'onde de la raie due à l'effet Doppler est donnée par :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{V}{c} \quad (2.19)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde émise au repos et  $\Delta\lambda$  le déplacement en longueur d'onde. Si les mouvements des atomes émetteurs dans le milieu sont uniquement d'origine thermique, alors ces atomes de masse  $m_j$  à la température  $T$  auront une vitesse qui s'écrit comme suit :

$$V = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_j}} \quad (2.20)$$

L'élargissement Doppler s'exprime :

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{m_j}} \quad (2.21)$$

Ainsi la raie émise par un plasma contenant un ensemble d'atomes ayant des vecteurs vitesse orientés dans toutes les directions de l'espace avec des modules repartis selon une distribution maxwellienne, conduit à un profil Doppler de type Gaussien :

$$I(\lambda) = \frac{I}{\sqrt{\pi} \Delta\lambda_D} \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right] = I(\lambda_0) \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right] \quad (2.22)$$

où  $I(\lambda)$  est l'intensité totale de la raie. La demi-largeur  $\Delta\lambda_v$  à  $1/e$  est liée à la largeur à mi-hauteur (FWHM)  $\Delta\lambda_D$  de la raie par l'équation :

$$\Delta\lambda_D = 2\sqrt{\ln 2} \Delta\lambda_v = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{8 \ln 2 k_B T}{m_j}} = 7,16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m_j}} \quad (2.23)$$

avec  $m_j$  la masse atomique de l'espèce en u.m.a,  $\lambda$  en nm et  $T$  en K. Pour la raie d'argon II à 480,6 nm les élargissements Doppler à 10000 K et 60000 K valent respectivement : 0,54 Å et 1,33 Å, ce qui est très supérieur à l'élargissement naturel (Cf. Section 2.2.4.1).

### 2.2.4.3. L'élargissement collisionnel

L'élargissement collisionnel est dû aux divers processus de collisions élastiques et inélastiques, qui peuvent se produire dans le milieu entre l'atome émetteur et une autre particule (atome, ion, électron). Cet élargissement engendre un profil de type lorentzien. Ainsi pour un élargissement  $\Delta\lambda$  (FWHM) associé à un déplacement de raie  $\Delta d$  on obtient l'expression suivante :

$$I(\lambda) = \frac{I}{\pi} \frac{\Delta\lambda}{(\Delta\lambda)^2 + (\lambda - \lambda_0 + \Delta d)^2} \quad (2.24)$$

Selon la nature des collisions on peut distinguer 3 types d'interaction :

- Elargissement de Van der Waals

Il correspond à l'élargissement dû aux perturbateurs neutres dans leur état fondamental. Sous un potentiel de Van der Waals  $V = -\hbar C_6 / r^6$ , la largeur totale à mi-hauteur est donnée par la relation suivante [11] :

$$\Delta\lambda = 8,16 N \langle v \rangle^{3/5} \left( \frac{C_6}{\hbar} \right)^{2/5} \quad (2.25)$$

avec  $C_6$  la constante d'interaction de Van der Waals,  $\langle v \rangle$  la vitesse moyenne,  $N$  la densité d'atome et  $\hbar$  la constante de Planck réduite. De son coté le déplacement  $\Delta d$  prend la forme suivante :

$$\Delta d = -2,96 N \langle v \rangle^{3/5} \left( \frac{C_6}{\hbar} \right)^{2/5} \quad (2.26)$$

Comme cela fut décrit à la fois par Bekefi [11] et par Wiese [59], le décalage induit par le phénomène de Van der Waals est dirigé vers le rouge avec un rapport entre le décalage spectral et la mi-largeur à mi-hauteur égale à -0,36 [11].

- Elargissement de résonance

Ce phénomène s'applique également aux perturbateurs neutres mais diffère de l'élargissement Van Der Waals par le fait que les particules d'un même émetteur à des niveaux d'excitation différents échangent de l'énergie. Ici le potentiel d'interaction est de la forme de :  $V = \hbar C_3/r^3$ , avec une largeur totale à mi-hauteur proportionnelle à la densité des neutres  $N$ , qui peut être approximée comme suit [11,60-61]:

$$\Delta\lambda \approx \frac{6}{16} \sqrt{\frac{g_{j,u}^{(z)}}{g_{j,l}^{(z)}}} \left( \frac{\lambda_0^2}{\pi^2 \epsilon_0 m_e c^2} \right) N \quad (2.27)$$

on rappelle que  $g_{j,u}^{(z)}$  et  $g_{j,l}^{(z)}$  sont respectivement les poids statistiques des niveaux supérieur et inférieur.

- Elargissement Stark

L'effet Stark est dû aux interactions de l'émetteur avec des particules chargées (ions ou électrons). Plus exactement, l'existence d'un champ électrique, qu'il soit d'origine interne au plasma ou qu'il soit un champ électrique externe appliqué au milieu, conduit à une dégénérescence des niveaux atomiques de l'atome ou de l'ion considéré et par la suite à un élargissement des raies spectrales qu'il est susceptible d'émettre. Cet effet peut être décrit par la théorie quasi-statistique de Holtsmark, et le potentiel d'interaction va varier en  $1/r^2$  (effet Stark linéaire) pour l'atome d'hydrogène ou les atomes hydrogénoïdes, alors que pour les autres atomes le potentiel va varier en  $1/r^4$  (effet Stark quadratique).

- Dans le cas de l'effet Stark linéaire pour les atomes hydrogénoïdes, l'élargissement total à mi-hauteur est donné par la relation :

$$\Delta\lambda_S = 2,5 \times 10^{-9} \alpha(N_e, T_e) N_e^{2/3} \quad (2.28)$$

avec  $\alpha(N_e, T_e) = |\lambda - \lambda_0| / F_H$  le paramètre de mi-largeur tabulé par Griem [8] pour la plupart des raies hydrogénoïdes. Cette tabulation est faite pour des profils normalisés en fonction de la densité électronique  $N_e$  (exprimée en  $\text{cm}^{-3}$ ) et de la température électronique  $T_e$  (exprimée en K). On précisera que  $\Delta\lambda_S$  est exprimé en Å. Le terme  $F_H = (4\pi N_e/3)^{3/2} q_e / (4\pi\epsilon_0)$  correspond au champ de Holtsmark.

- Pour le cas de l'effet Stark quadratique s'appliquant sur les atomes non hydrogénoïdes, l'élargissement total à mi-hauteur et le déplacement (shift) sont donnés par les relations suivantes [60,62]:

$$\Delta\lambda_S = 2\omega(1 + 1,75 A(1 - 0,75 R)) \quad (2.29)$$

$$\Delta d = d \pm 2\omega A(1 - 0,75 R) \quad (2.30)$$

avec  $\omega$  la mi-largeur à mi-hauteur due aux électrons :  $\omega = \omega_n(T) N_e / N_e^0$ , A l'élargissement quasi-statique dû aux ions  $A = A_N(T) (N_e / N_e^0)^{1/4}$ , le terme  $0,75 R$  est valable pour les neutres et doit être remplacé par  $1,2 R$  pour un émetteur ionique. Les paramètres  $\omega_n(T)$  et  $A_N(T)$  qui sont respectivement la mi-largeur à mi-hauteur de l'impact des électrons et la contribution à l'élargissement des ions, peuvent être trouvées dans la littérature pour une densité électronique  $N_e^0$  donnée [8-9]. D'après Griem les équations (2.29) et (2.30) sont valables pour des valeurs de  $R$  (qui est une mesure de l'écrantage de la longueur de Debye et de la corrélation ion-ion) et  $A$  définies comme suit :  $0,05 < A < 0,5$  et  $R < 0,8$ .

Les PIL étant caractérisés par des forts taux d'ionisation, la densité des particules chargées est généralement très supérieure à celle des particules neutres. Cela implique que l'élargissement dû à l'effet Stark est dominant par rapport à celui induit par les perturbateurs neutres (Van der Waals et résonance).

Elément	Longueur d'onde (nm)	$\Delta\lambda_s$ (T=10880 K) en Å	$\Delta\lambda_s$ (T=13880 K) en Å	$\Delta\lambda_s$ (T=22000K) en Å
<b>Ar II</b>	460,95	$0,245 \pm 0,024$	$0,295 \pm 0,029$	$0,350 \pm 0,035$
<b>Ar II</b>	480,62	$0,210 \pm 0,021$	$0,219 \pm 0,021$	$0,323 \pm 0,03$

Tableau 2-2 : Elargissement Stark des raies d'argon à différents températures avec  $N_e^0$  fixée à  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Données tirées de [63]

Pour une température donnée l'élargissement Stark varie de façon quasi linéaire en fonction de la densité électronique et un grand nombre de données sont tabulées dans la littérature [63]. Cependant Vitel et Skowronek [64] ont remarqué expérimentalement que la variation de l'élargissement Stark en fonction de  $N_e$  n'est plus linéaire pour les valeurs de  $N_e$  élevées. La diffusion Thomson qui donne la densité électronique de façon très précise pourrait être un moyen de vérifier le travail de Vitel et Skowronek. Faute de temps, il ne nous a pas été possible de faire cette investigation.

#### 2.2.4.4. Fonction d'appareil

Les différents composants du dispositif expérimental induisent un élargissement de type gaussien de largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda_{app}$  du signal émis, lié à la fonction d'appareil du dispositif optique. Cette fonction d'appareil dépend principalement de la largeur de la fente d'entrée du spectromètre, de la focale de ce dernier ainsi que de la nature des réseaux qui le constituent. Elle s'exprime comme suit :

$$\Delta\lambda_{app} = \frac{2d}{kL} \sqrt{1 - \left(\frac{k\lambda}{2d}\right)^2} \delta x \quad (2.31)$$

avec  $d$  le pas du réseau,  $k$  l'ordre de travail du spectromètre,  $L$  la distance focale du miroir de focalisation du spectromètre, et  $\delta x$  la distance entre deux points du signal (distance entre deux pixels du capteur CCD, dans notre cas elle prend deux valeurs :  $\delta x = 13 \mu\text{m}$  pour le capteur utilisé à Cracovie et  $\delta x = 19 \mu\text{m}$  pour celui utilisé à Bourges).

2.2.4.5. Le profil général résultant

Les différents phénomènes élargissant les raies induisent soit un profil de type gaussien ou soit lorentzien. Le profil général d'élargissement est appelé profil de Voigt. Il correspond à la convolution entre le profil gaussien de largeur totale à mi-hauteur [65]:

$$\Delta\lambda_g = \sqrt{\Delta\lambda_{app}^2 + \Delta\lambda_D^2} \quad (2.32)$$

Et le profil lorentzien de largeur totale à mi-hauteur :

$$\Delta\lambda_l = \Delta\lambda_N + \Delta\lambda_S \quad (2.33)$$

Dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres, la partie lorentzienne est complètement dominée par l'élargissement Stark ( $\Delta\lambda_S$ ) tandis que la partie gaussienne se réduit à l'influence de la fonction d'appareil ( $\Delta\lambda_{app}$ ). L'élargissement Stark étant plus important que celui induit par la fonction d'appareil, il est possible d'approximer l'élargissement global à un profil lorentzien. Mais pour une détermination plus précise, l'utilisation d'un profil de Voigt devient nécessaire.

2.2.5. Méthodes de diagnostic

L'exploitation des spectres d'émission permet de remonter aux températures et densités électroniques du plasma. Pour ce faire, différentes méthodes ont été développées. Elles sont présentées ci-dessous :

2.2.5.1. Mesure de température

- Méthode de Larenz-Fowler-Milne

L'émissivité  $\mathcal{E}_{ul}$  d'une raie spectrale en fonction de la température et à l'ETL s'écrit comme suit :

$$\mathcal{E}_{u,l} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{u,l}} g_{j,u}^{(z)} A_{u,l} \frac{N_j^{(z)}(T,P)}{U_j^{(z)}(T)} \exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right) \quad (2.34)$$

avec :

$A_{u,l}$  : Probabilité de transition du niveau haut ( $u$ ) vers le niveau bas ( $l$ ).

$N_j^{(z)}(T,P)$ : Densité des particules  $z$  fois chargées de l'espèce ( $j$ ) considérée à la température  $T_{ex}$  et à la pression  $P$ .

Pour un plasma à l'ETL, l'émissivité  $\mathcal{E}_{ul}$  pour une pression donnée passe par un maximum pour une température  $T_n$  dite normative (ou encore température normale

d'émission). Dans le cas où une raie présente un maximum d'émission en dehors de l'axe du plasma (rayon  $r_0$ ) on obtient :

$$\varepsilon_{u,l}(T_n) = \varepsilon_{u,l}(r_0) \quad \text{avec} \quad T(r_0) = T_n \quad (2.35)$$

La courbe théorique  $\varepsilon_{u,l}(T)$  permet ensuite de déterminer la température  $T(r)$  à n'importe quel rayon  $r$  de la colonne de plasma. Cette méthode, qui ne nécessite pas la connaissance de la probabilité de transition de la raie, est connue sous le nom de méthode de Larenz-Fowler-Milne [66]. Comme on peut le voir sur la Fig. 2-1 et pour une pression de 1 atm, la raie d'argon neutre (696,5 nm) admet un maximum d'émission à 15074 K tandis que le maximum pour la raie d'argon une fois ionisé (480,6 nm) est obtenu pour une température d'environ 25428 K.

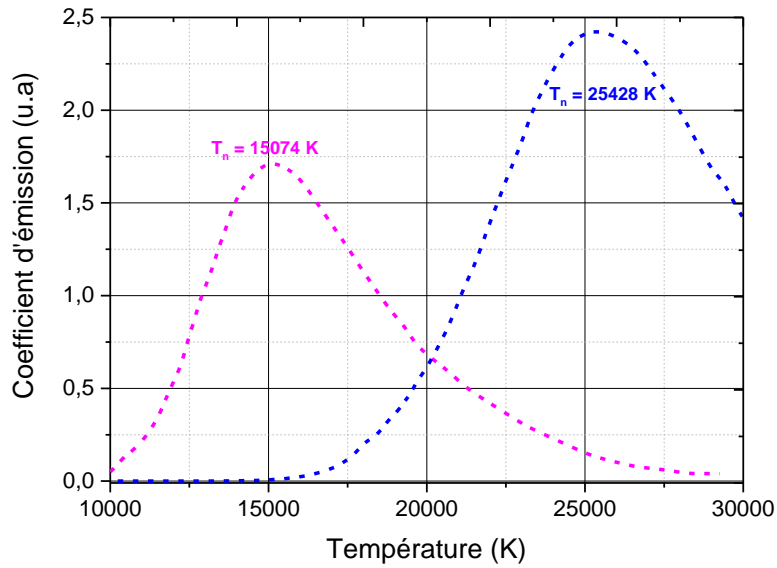


Fig. 2-1 : Evolution de l'émissivité en fonction de la température pour les raies 696,5nm (Ar I) et 480,6 nm (Ar II) à la pression atmosphérique.

- La méthode de Boltzmann : température d'excitation

Dans le cas où l'ETL est vérifié dans le plasma, la température d'excitation ( $T_{ex}$ ) peut être déduite de ce qu'on appelle communément dans le domaine de la spectroscopie : graphique de Boltzmann. Pour cela on reprend l'expression de l'émissivité  $\varepsilon_{ul}$  (Cf. Equation 2.16) en remplaçant la population du niveau supérieur par sa valeur selon la loi de Boltzmann. Ainsi nous obtenons :

$$\varepsilon_{u,l} = N_j^{(z)} \frac{g_{j,u}^{(z)} A_{u,l}}{U_j^{(z)}} \frac{hc}{4\pi\lambda_{u,l}} \exp\left(-\frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}}\right) \quad (2.36)$$

où  $N_j^{(z)}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) est la densité totale d'atomes de l'élément  $j$  considéré à un degré d'ionisation  $z$  donné. Si on applique une échelle logarithmique à la relation (2.36) on obtient [67]:



$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{u,l} \lambda_{u,l}}{g_{j,u}^{(z)} A_{u,l}}\right) = \ln\left(\frac{N_j^{(z)} h c}{4\pi U_j^{(z)}}\right) - \frac{E_{j,u}^{(z)}}{k_B T_{ex}} \quad (2.37)$$

On remarque que la relation (2.37) peut se résumer à une fonction affine de la forme  $y = a x + b$  avec :

$$y = \ln\left(\frac{\varepsilon_{u,l} \lambda_{u,l}}{g_{j,u}^{(z)} A_{u,l}}\right), \quad a = -\frac{1}{k_B T_{ex}}, \quad b = \ln\left(\frac{N_j^{(z)} h c}{U_j^{(z)}}\right) \quad \text{et} \quad x = E_{j,u}^{(z)}.$$

Le graphique de Boltzmann consiste donc à tracer des couples  $\left(E_{j,u}^{(z)}, \ln\left(\frac{I_{j,u} \lambda_{u,l}}{g_{j,u}^{(z)} A_{u,l}}\right)\right)$

pour différentes transitions judicieusement choisies et d'en déduire la température à partir de la pente de la droite ainsi tracée. La température obtenue à partir des graphiques de Boltzmann est celle associée à l'équilibre d'excitation des niveaux énergétiques de l'espèce considérée, selon la loi de Boltzmann donnée par l'équation (2.5). En l'occurrence le graphique de Boltzmann constitue un bon moyen pour valider ou non l'hypothèse de l'ETL des points mesurés, selon que ces points sont alignés ou non. Néanmoins, un bon alignement ne permet pas de valider l'ETL, tout juste l'équilibre d'excitation. Le couple des points ci-dessus correspond à des transitions données et les calculs peuvent être effectués pour plusieurs espèces à différents degrés d'ionisation. On obtient alors un graphique contenant un certain nombre de droites parallèles ayant comme pente  $-1/k_B T_{ex}$ . Plus la température de l'espèce étudiée est élevée, plus la pente de la droite est faible.

Cependant au delà de l'exigence de l'ETL, d'autres facteurs peuvent limiter la pertinence des graphiques de Boltzmann. Notamment le fait de trouver un nombre convenable de raies ayant des probabilités de transition connues avec précision, avec des niveaux d'énergie de départ suffisamment éloignées, mais également des longueurs d'onde suffisamment proches pour éviter les problèmes de calibration. Les conditions expérimentales qui étaient les notre nous ont amené à utiliser des raies choisies éloignées en longueur d'onde et donc à effectuer une calibration en énergie du système (Cf. Chapitre 3).

Pour mieux visualiser la pertinence des graphiques de Boltzmann, il nous faut exprimer l'erreur relative sur la température d'excitation. Pour cela nous considérons un graphique de Boltzmann constitué de deux transitions d'énergies supérieures  $E_1$  et  $E_2$ . Cette méthode est également appelée méthode de Boltzmann avec deux points [12, 68-69]:

$$\frac{\Delta T_{ex}}{T_{ex}} = \frac{k_B T_{ex}}{E_2 - E_1} \left[ \frac{\Delta \varepsilon_1}{\varepsilon_1} + \frac{\Delta \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + \frac{\Delta A_1}{A_1} + \frac{\Delta A_2}{A_2} \right] \quad (2.38)$$

où  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $A_1$  et  $A_2$  désignent respectivement les coefficients d'émissivités de deux raies ainsi que leurs probabilités de transition. Pour minimiser l'erreur relative sur la température, il faut donc que la différence entre  $E_1$  et  $E_2$  soit la plus grande possible.

Afin d'illustrer ce qui vient d'être dit, on prend l'exemple dans lequel  $\frac{\Delta \varepsilon_1}{\varepsilon_1} + \frac{\Delta \varepsilon_2}{\varepsilon_2} = 10\%$ ,

$$\frac{\Delta A_1}{A_1} + \frac{\Delta A_2}{A_2} = 30\%, \quad E_2 - E_1 = 2 \text{ eV} \quad \text{et} \quad k_B T_{ex} = 1 \text{ eV};$$

nous obtenons alors une erreur relative sur  $T_{ex}$  qui est d'environ 20%. Les écarts en énergies des niveaux, les erreurs sur les probabilités de transitions ainsi que sur les coefficients d'émissivité, sont typiquement ceux rencontrés lors des mesures en spectroscopie d'émission. Cette erreur de 20% n'est donc absolument pas exagérée mais témoigne de la faible précision de la méthode des graphiques de Boltzmann.

- La méthode de Saha Boltzmann : température d'ionisation

La faible précision des graphiques de Boltzmann a poussé les chercheurs à introduire une nouvelle méthode appelée méthode de Saha-Boltzmann. À l'inverse de la méthode de Boltzmann qui est limitée aux raies d'émission d'un même niveau d'ionisation, cette méthode permet le tracé d'un graphique qui peut contenir les raies de plusieurs niveaux d'ionisation. Cela permet d'apporter une meilleure précision sur la détermination de la température ionique (qui est égale à  $T_{ex}$  quand l'ETL est obtenu dans le plasma) notamment grâce aux grands écarts entre les énergies des niveaux d'ionisation. En utilisant l'équation (2.7) et en utilisant deux raies d'émission à deux niveaux d'ionisation successifs ( $E_1$  et  $E_2$  étant respectivement l'énergie du niveau supérieur des transitions 1 et 2), on arrive à l'expression de la relation de Saha-Boltzmann [68]:

$$\ln\left(\frac{y_1}{y_2}\right) = -\frac{1}{k_B T_{ion}}(E_2 - E_1 + E_\infty - \Delta E_\infty) + \ln\left(2 \frac{(2\pi m_j k_B)^{3/2} T_{ion}^{3/2}}{h^3}\right) \quad (2.39)$$

où  $y = \varepsilon_{u,l} / g_{j,u} A_{u,l}$ , et  $E_\infty$  et  $\Delta E_\infty$  sont respectivement l'énergie d'ionisation d'un niveau  $z$  donnée ainsi que l'abaissement du potentiel d'ionisation (API). Par la suite, une approche « multi-raies » pour la détermination de la température d'ionisation fut développée [70]. Cette approche est basée sur les équations de Saha et de Boltzmann (équations 2.7 et 2.8) et s'écrit comme suit :

$$Y = \ln\left(\frac{\varepsilon_{u,l}^{(z)} \lambda_{u,l}}{A_{u,l} g_{j,u}^{(z)}}\right)^* = -\frac{1}{k_B T_{ion}} E_j^{(z)*} + \ln\left(\frac{hc N_j^{(0)}}{4\pi U_j^{(0)} T_{ion}}\right) \quad (2.40)$$

La méthode de Saha-Boltzmann est donc très similaire au tracé d'un graphique de Boltzmann. Cependant, pour tracer les transitions des neutres et celles des espèces ioniques il faut faire un ajustement des abscisses et des ordonnées des ions. Pour cela, les abscisses  $E_j^z$  (l'énergie du niveau supérieur d'une transition donnée à un niveau d'ionisation  $Z$  donné) sont modifiées par l'ajout de l'énergie d'ionisation (corrige de l'API) de l'espèce désirée :

$$E_j^{(z)*} = E_j^{(z)} + \sum_{k=0}^{z-1} (E_{j,\infty}^k - \Delta E_{j,\infty}^k) \quad (2.41)$$

De même après ajustement les ordonnées s'écrivent comme suit :

$$Y = \ln \left( \frac{\varepsilon_{u,l}^{(z)} \lambda_{u,l}}{A_{u,l} g_{j,u}^{(z)}} \right)^* = \ln \left( \frac{\varepsilon_{ul}^{(z)} \lambda_{u,l}}{A_{u,l} g_{j,u}^{(z)}} \right) - z \ln \left( 2 \frac{(2\pi m_j k_B)^{3/2} T_{ion}^{3/2}}{h^3 N_e} \right) \quad (2.42)$$

Ainsi, en traçant sur un même graphique  $Y$  en fonction de  $E_j^{(z)*}$  pour différentes raies spectrales d'état d'ionisation successif on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à la température d'ionisation  $T_{ion}$ .

- Méthode du fond continu

De façon générale, le fond continu émis par le plasma résulte de la superposition d'un certain nombre des spectres continus ayant pour origine différents processus physiques. Parmi ces processus, les plus notables sont le rayonnement de freinage électron-ion positif (Bremsstrahlung) et le rayonnement de recombinaison [71-72]. Le coefficient d'émission spectrale du fond continu  $\varepsilon_{fc}$  est donné par :

$$\varepsilon_{fc} = \varepsilon_{rec} + \varepsilon_{fr} \quad (2.43)$$

avec  $\varepsilon_{rec}$  et  $\varepsilon_{fr}$ , les coefficients d'émission spectrale dus aux rayonnements de recombinaison et de freinage. Pour un plasma une fois ionisé l'expression (2.43) s'exprime comme suit :

$$\varepsilon_{fc} = C_1 z^2 \frac{N_e N_z}{\sqrt{T_e}} \left[ \xi_z(\nu, T_e) (1 - e^{-h\nu/k_B T_e}) + G_z(\nu, T_e) \right] \quad (2.44)$$

avec :

$$G_z(\nu, T_e) = \int_{x_0}^{\infty} \exp(-x) \cdot g_z(u_0) dx$$

$$C_1 = \frac{16\pi q_e^6}{3c^2 (6\pi m_j k_B)^{1/2}} = 5,44 \times 10^{-39} \text{ esu cgs}$$

où  $x = m_j v_j^2 / 2k_B T_e$ ,  $x_0 = h\nu / k_B T_e$ ,  $u_0 = 2\pi\nu P_0 / v_e$  et  $P_0 = zq_j^2 / m_j v_j^2$  ;  $v_j$  est la vitesse de l'électron,  $m_j$  sa masse et  $P_0$  le paramètre d'impact correspondant à une déviation de  $90^\circ$  (discuté précédemment dans la section 2.2.3.2). En outre  $z$  est la charge de l'ion et  $N_e$  et  $N_z$  les densités d'électrons et d'ions. Enfin, le terme  $\xi_z(\nu, T_e)$  est un facteur de correction pour la structure électronique des atomes non-hydrogénoïdes.

Pour les hautes fréquences ( $h\nu/k_B T_e \gg 1$ ),  $g_z(u_0) \approx 1$  et  $G_z(\nu, T_e) = \exp(-h\nu/k_B T_e)$ , l'expression (2.44) se simplifie :

$$\varepsilon_{fc} = C_1 z^2 \frac{N_e N_z}{\sqrt{T_e}} \xi_z(\nu, T_e) \quad (2.45)$$

En se plaçant dans le cas des faibles fréquences,  $(1 - e^{-h\nu/kBT_e}) \approx 0$ , l'expression (2.44) prend la forme suivante :

$$\varepsilon_{fc} = C_1 z^2 \frac{N_e N_z}{\sqrt{T_e}} G_z(\nu, T_e) \quad (2.46)$$

On peut aisément remarquer dans les équations (2.45) et (2.46) qu'il est possible de déterminer l'un ou l'autre des paramètres  $N_e$  ou  $T_e$  en connaissant déjà l'un d'entre eux. Cette méthode présente l'avantage de ne pas être dépendante de l'ETL, mais suppose toutefois un plasma optiquement mince et une distribution maxwellienne de  $T_e$ .

#### 2.2.5.2. Mesure de la densité électronique

- Utilisation de l'élargissement Stark des raies spectrales

Dans le cas d'atome lourds (comme c'est le cas pour ces travaux) la densité électronique est quasi-directement proportionnelle à l'élargissement Stark  $\Delta\lambda_s$  à travers l'expression suivante tirée des travaux de Wiese [73]:

$$N_e = \frac{N_e^0}{2\omega} \Delta\lambda_s \quad (2.47)$$

Les coefficients de proportionnalité  $\alpha(T_e, N_e) = N_e^0/\omega$ , sont répertoriés dans la littérature [62-63] : ils restent quasiment indépendants de la température électronique, sous réserve de travailler dans des gammes de  $T_e$  limitées. Cette méthode présente l'avantage de ne pas dépendre de l'ETL mais est parfois limitée par l'impossibilité de trouver dans la littérature les paramètres Stark pour les températures souhaitées.

- Utilisation des équations de l'ETL

Dans le cas d'un plasma à l'ETL au moins une fois ionisé de température  $T_{ion}$  connue, la densité électronique peut être calculée à partir de l'équation de Saha (équation 2.8). Un certain nombre d'études utilisant cette méthode sont référencées dans la littérature [74-76].

$$N_e = 2 \frac{N_j^{(z)}}{N_j^{(z+1)}} \frac{U_j^{(z+1)}}{U_j^{(z)}} \frac{(2\pi m_e k_B T_{ion})^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{j,\infty}^{(z)} - \Delta E_{j,\infty}^{(z)}}{kT_{ion}}\right) \quad (2.48)$$

### 2.2.6. Calcul de la composition du plasma

Dans le but de caractériser du mieux que possible le plasma, il est primordial de connaître sa composition, notamment pour observer l'évolution spatiale et temporelle des espèces. Un exemple de l'utilité du calcul de la composition du plasma peut être trouvé dans le chapitre 4, section 4.1.5.2. Un système d'équations comportant la loi de Saha, la loi de Dalton et la loi d'électronéutralité (Cf. Section 2.2.2) est utilisé afin de complètement définir la composition du plasma supposé à l'ETL et à la température  $T_e$ . Les étapes des calculs peuvent être trouvées ici [77].

### 2.2.7. Inversion d'Abel

L'intensité émise par le plasma est intégrée latéralement suivant la ligne de visée optique. Or, pour caractériser correctement le plasma il est nécessaire d'avoir les intensités locales. Dans cette optique on utilise généralement la méthode dite « inversion d'Abel ». La projection de l'intensité des raies mesurées latéralement est donnée par la transformée d'Abel [78] ; dans l'hypothèse où la symétrie cylindrique est établie :

$$I_{u,l}(Y) = \int_{-x}^x \varepsilon_{u,l}(r) dx = 2 \int_0^R \frac{\varepsilon_{u,l}(r) r dr}{\sqrt{r^2 - Y^2}} \quad (0 \leq Y \leq R) \quad (2.49)$$

avec  $I_{u,l}(Y)$  l'intensité observée le long de la ligne de visée à une distance  $Y$  à partir du centre ( $Y=0$ ),  $R$  est le rayon du plasma, et  $\varepsilon_{u,l}(r)$  l'émissivité à une distance  $r$  par rapport au centre. En faisant l'hypothèse que tout point en dehors du plasma a une intensité nulle [ $I(Y > R) = 0$ ], l'inversion de l'équation (2.49) permet d'obtenir l'expression suivante pour l'émissivité :

$$\varepsilon_{u,l}(r) = -\frac{1}{\pi} \cdot \int_r^R \frac{dI_{u,l}}{dY} \cdot \frac{dY}{\sqrt{Y^2 - r^2}} \quad (2.50)$$

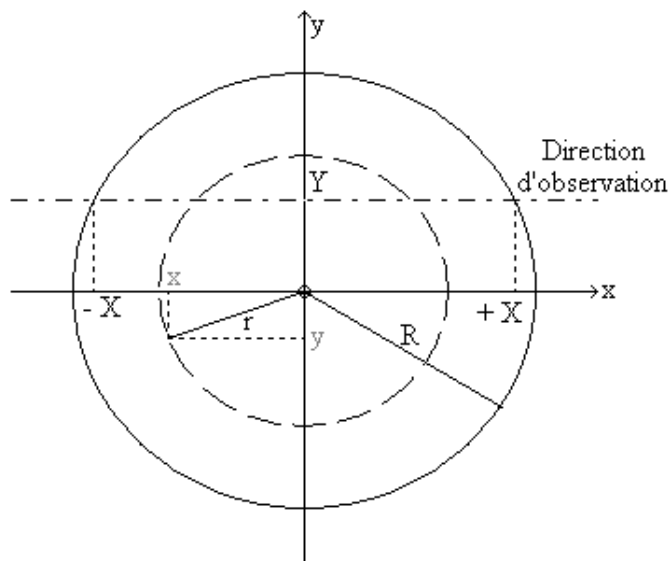


Fig. 2-2 : Schéma de calcul de l'inversion d'Abel

### 2.2.8. Limitations de la SOE

Comme discuté au début du chapitre, la SOE est une technique d'analyse très largement utilisée. Elle est simple à mettre en place et n'apporte aucune perturbation sur le plasma étudié. Toutefois, cette technique présente quelques limitations qui parfois nécessitent l'emploi d'autres méthodes spectroscopiques pour combler ses lacunes et valider ses résultats. Parmi ces limitations nous pouvons distinguer :

#### 2.2.8.1. Les hypothèses de l'ETL

L'une des limitations majeures des déterminations des températures par SOE réside dans sa dépendance de l'état d'équilibre dans le plasma. En effet, un écart même minime du plasma par rapport aux conditions de l'ETL peut induire des incertitudes considérables sur la détermination des paramètres thermodynamiques. En l'occurrence, assimiler la température d'excitation (par Boltzmann) à une température physique du plasma, suppose l'existence de l'ETL. Cependant l'obtention d'une droite pour le graphique de Boltzmann n'implique pas que l'état de l'ETL est atteint, puisqu'il faut également que toutes les espèces aient la même température d'excitation, laquelle doit également être identique à la température d'ionisation (par Saha) de chacune des espèces. Connaissant la température, la densité électronique peut aussi être déduite à partir de l'équation de Saha.

#### 2.2.8.2. Méthode d'inversion et nécessité d'une symétrie cylindrique

La procédure d'inversion d'Abel suppose que le plasma présente une symétrie cylindrique. Cette condition est dans la pratique très difficile à satisfaire, et il est courant de « symétriser » artificiellement le plasma en déterminant le meilleur axe de symétrie possible, et en travaillant alors successivement et séparément sur chacun des cotés du plasma.

Par ailleurs, la procédure d'inversion nécessite, d'une part de pouvoir bien définir la limite du plasma laser, et d'autre part d'avoir une répartition  $I_{u,l}(Y)$  des données suffisamment lissée pour pouvoir évaluer correctement le terme de dérivée sous l'intégrale. De façon générale, toute erreur de traitement, va se propager vers le centre du plasma : de ce fait, les paramètres calculés au niveau de l'axe du plasma sont généralement sujets à des fortes incertitudes.

Un programme développé au laboratoire, réalisé dans l'environnement LABWINDOWS (Cf. Annexe B), permet de réaliser l'inversion d'Abel de manière automatique, de sorte qu'un spectre peut être traité en quelques minutes. Le calcul est basé sur une méthode d'intégration numérique utilisant un lissage des données par fonctions splines cubiques [79] : pour obtenir des valeurs suffisamment régulières, le taux de lissage est en général supérieur à 1%, mais il ne dépasse jamais 5% pour éviter un écart trop important par rapport aux données expérimentales et la perte d'informations.

La détermination du centre de symétrie du plasma, nécessaire pour réaliser le calcul, est réalisée de façon pseudo-automatique et validée par l'utilisateur. Les données sont alors « symétrisées » en choisissant le côté du plasma qui sera traité : de façon générale, tous les résultats sont obtenus pour une même moitié du plasma, mais nous avons vérifié qu'ils ne dépendaient que faiblement du choix effectué.

2.2.8.3. L'auto-absorption

Lorsqu'un plasma présente un fort gradient entre son centre et sa périphérie, les raies émises à partir du centre peuvent être réabsorbées par les espèces plus froides situées à la périphérie. Cela se traduit par une diminution de l'intensité de la raie ainsi qu'une transformation de son profil. En effet une raie d'émission auto-absorbée présente un profil affaissé avec un écrasement parfois quasi-total du pic ou encore un creusement plus ou moins profond au centre de la raie [62,80]. Dans le cas extrême, la raie peut être totalement auto-absorbée, on parle alors d'auto-inversion. L'auto-absorption est généralement rencontrée pour les raies d'émission dont le niveau bas de la transition est le niveau fondamental ou proche de celui-ci [81-83]. Pour le diagnostic des plasmas, l'auto-absorption peut être source d'erreurs pour la détermination des paramètres thermodynamique ( $T$  et  $N_e$ ) : les erreurs sur la mesure de l'intensité de la raie mais également sur sa largeur à mi-hauteur se répercutent sur la détermination de  $T$  et  $N_e$  (étant donné que ces paramètres sont obtenues respectivement à partir des intensités et des élargissements des raies spectrales : Cf. Section 2.2.5). La Fig. 2-3 montre l'influence de l'auto-absorption sur le profil de la raie.

Afin de prendre en compte l'effet de l'auto-absorption sur la mesure de  $T$  et  $N_e$  et sur les concentrations des espèces du plasma, la simulation des spectres d'émission est une méthode très intéressante. En ajustant les spectres expérimentaux (parfois auto-absorbés) avec des spectres théoriques calculés sous ETL, il est possible d'accéder aux paramètres  $T$  et  $N_e$  corrigés. Ainsi dans la section suivante (2.3), nous présentons la simulation des spectres d'émission sous ETL, les notions de plasma optiquement mince et optiquement épais, ainsi que le code LTESpec développé dans ce sens et breveté par Hermann [84].

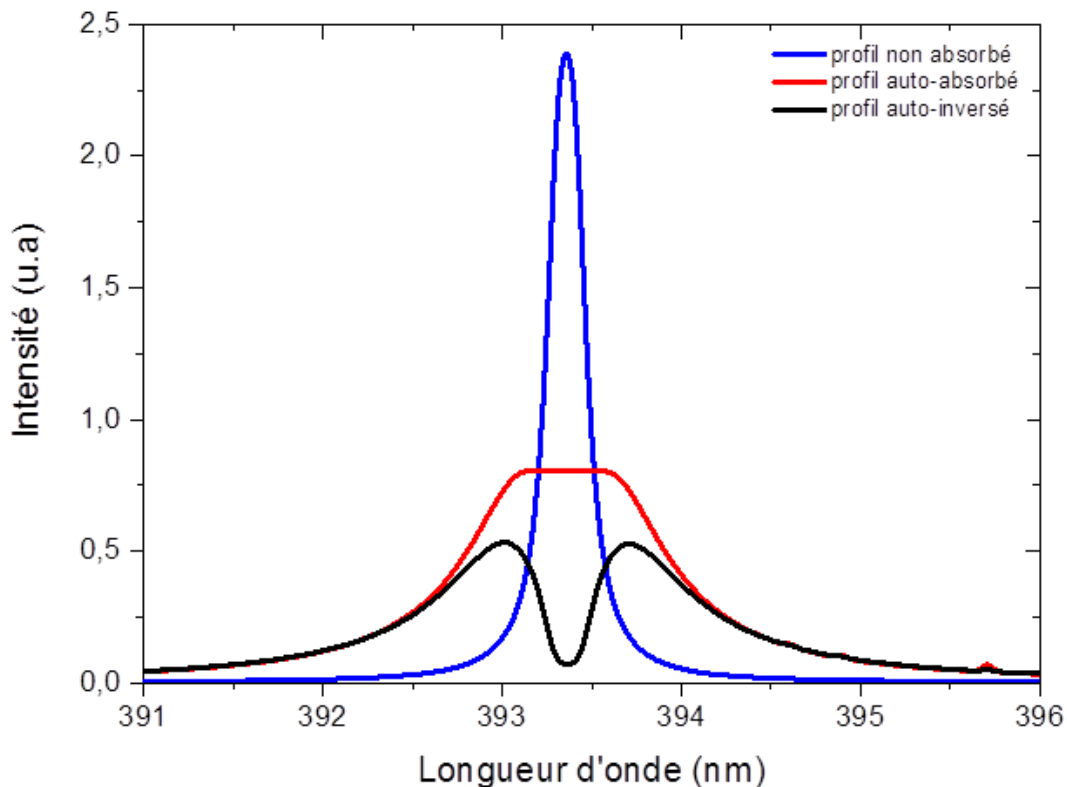


Fig. 2-3 : Profil d'émission avec et sans auto-absorption.

## 2.3. Simulation des spectres d'émission

### 2.3.1. Introduction

De façon générale, la simulation et la modélisation, demeurent le seul moyen pour évaluer séparément le rôle joué par un paramètre particulier sur un processus physique. Alors qu'avec l'expérimentation, il est extrêmement difficile de suivre un paramètre en particulier par rapport à tous les autres qui caractérisent le processus.

Ainsi, des nombreuses études ont été menées pour caractériser le profil des raies d'émission. Ces études, pour leurs majorités, se limitent au cas des plasmas optiquement minces et ne contenant que très peu d'espèces différentes. Les premières études sur l'auto-absorption des raies ont été menées par Bartels [85-87] et par Cowan et Dieke [88]. Par la suite Karabouniotis [89-91], Fishman [92], Zwicker [93] et Gornushkin [94-95] se sont inspirés des travaux précédemment cités. Cependant, dans la réalité, les PIL sont généralement multi-élémentaires et les échantillons étudiés ont très souvent une composition complexe.

Dans ce cadre Hermann [96-98] a développé un modèle permettant de simuler les spectres d'émission des plasmas multi-élémentaires. De même le phénomène d'auto-absorption est pris en compte en divisant le plasma en deux zones uniformes : une zone de cœur chaude et dense et une zone périphérique plus froide et moins dense. Le code de simulation utilisé en complément des autres techniques pour le diagnostic est tiré de ces travaux. Il est présenté en détails par la suite.

### 2.3.2. Le code LTESpec

LTESpec est un code de modélisation qui permet le calcul des températures et des densités électroniques du plasma. Il permet également de connaître la composition qualitative et quantitative de ce dernier. L'originalité de ce code réside dans le fait qu'il est possible de prendre en compte le phénomène d'auto-absorption. Pour ce faire le plasma est divisé en plusieurs zones supposées uniformes, chaque zone disposant de ses propres propriétés thermodynamiques (température, densité électronique, pression). Ainsi les zones au niveau du centre du plasma ont des températures et des densités électroniques élevées tandis que les zones périphériques sont plus froides et moins denses. C'est justement ce gradient en température et densité électronique entre les différentes régions qui produisent les conditions thermodynamiques favorables à l'auto-absorption des raies.

Nous allons dans un premier temps, présenter les différentes étapes du code, ensuite nous essayerons à travers quelques exemples de commenter l'impact de la densité électronique et de la température sur la forme des spectres émis.



2.3.2.1. Calcul des spectres d'émission

Dans le cas où les conditions de l'ETL sont vérifiées dans le plasma, la luminance spectrale des raies est calculée dans trois cas de figure : plasma uniforme, plasma non-uniforme et non-symétrique et finalement le cas du plasma non-uniforme et symétrique.

- Plasma uniforme et optiquement mince

La luminance spectrale pour ce cas de figure s'écrit :

$$I = \frac{A_{ul}}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_0} N_u l P_e(\lambda) \quad (2.51)$$

avec :

$P_e(\lambda)$  : Profil en émission de la raie.

$l$  : Epaisseur du plasma.

$N_u$  : Densité des émetteurs.

- Plasma uniforme et optiquement épais

Dans ce cas, le plasma est composé d'une seule zone, et l'intensité d'une raie de longueur d'onde  $\lambda$  émise par ce plasma est donnée par la relation suivante [97]:

$$I(\lambda, k_B T) = U(\lambda, k_B T) (1 - e^{-\chi(\lambda, T)}) \quad [\text{W.m}^{-2}.\text{m}^{-1}.\text{sr}^{-1}] \quad (2.52)$$

où,  $U(\lambda, k_B T)$  est la luminance spectrale du corps noir à une température  $T$  et  $\chi$  est l'épaisseur optique donnée par  $\chi = \alpha(\lambda, k_B T) l$ , avec  $\alpha(\lambda, k_B T)$ : le coefficient d'absorption à la température  $T$ , et  $l$  : épaisseur du plasma considéré. Le coefficient d'absorption cité ci-dessus prend la forme suivante [8]:

$$\alpha(\lambda, k_B T) = \pi r_e \lambda^2 f_{lu} n_l P_e(\lambda_0, \lambda) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \right] \quad [\text{m}^{-1}] \quad (2.53)$$

avec  $r_e$  le rayon classique de l'électron,  $c$  la vitesse de la lumière ;  $f_{l,u}$  et  $n_l$  sont respectivement la force oscillateur d'absorption et la densité de population du niveau d'énergie bas de la transition.  $P_e(\lambda)$  qui est le profil spectral normalisé et centré à la longueur d'onde  $\lambda_0$ , est calculé en considérant les effets Stark et Doppler comme phénomènes d'élargissement dominants des raies d'émission.

- Plasma non uniforme, symétrique et optiquement épais

Dans ce cas ci, nous prendrons un plasma non uniforme et symétrique composé de deux zones. La zone de cœur se trouve au centre de la plume plasma. C'est la zone la plus chaude avec une densité électronique élevée. Dans cette configuration la zone derrière la zone de cœur n'est pas seulement une périphérie d'absorption mais contribue aussi à l'émission. Cette configuration est utilisée pour modéliser les plasmas d'ablation ou l'observation est faite parallèlement à la cible ou encore dans les plasmas de claquage.

$$I = U_2(1 - e^{-\chi_2}) + U_1(1 - e^{-\chi_1})e^{-\chi_2} + U_2(1 - e^{-\chi_2})e^{-(\chi_1 + \chi_2)} \quad (2.54)$$

Ainsi, le photon émis par la zone de cœur traverse d'abord sa zone d'émission (d'épaisseur optique  $\chi_1$ ) et ensuite la zone en face du détecteur (d'épaisseur optique  $\chi_2$ ).

Pour les photons émis par la zone périphérique, deux cas sont à considérer :

- Soit l'émission se fait dans la zone face au détecteur et le photon n'est soumis qu'à l'absorption de la zone 2 d'épaisseur optique  $\chi_2$  : c'est le premier terme de l'expression (2.54)
- Soit l'émission se fait à l'opposé du détecteur et le photon va alors traverser sa zone d'émission d'épaisseur optique  $\chi_2$ , puis la zone de cœur d'épaisseur optique  $\chi_1$ , avant de traverser la zone périphérique face au détecteur d'épaisseur optique  $\chi_2$  : le troisième terme tient compte de cette contribution.

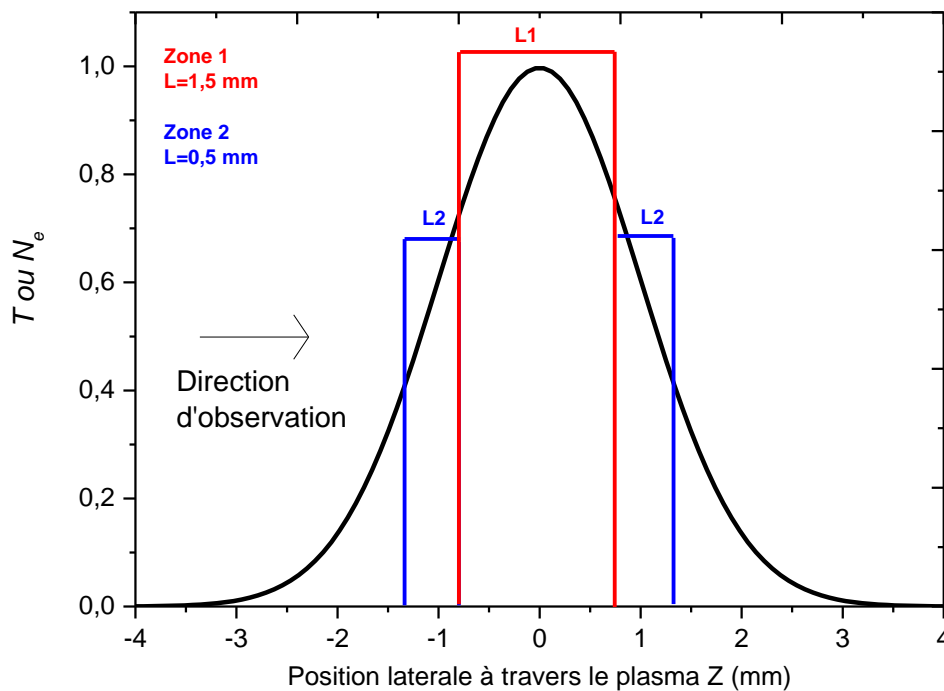


Fig. 2-4 : Visualisation des zones dans un plasma non-uniforme, symétrique et optiquement épais

- Plasma non-uniforme, non symétrique et optiquement épais

Dans ce cas de figure, le plasma supposé non-uniforme et non-symétrique est composé de 2 zones avec une zone de cœur et une zone périphérique en face du détecteur. On remarquera dans cette configuration que la zone située derrière celle du cœur a été enlevée (Cf. Fig. 2-5). En effet, nous sommes ici dans le cas où la zone périphérique arrière ne contribue pas à l'émission et peut donc être négligée. Cette configuration est prépondérante lors des expérimentations LIBS où l'observation se fait dans la même direction que le faisceau laser générant le plasma, la présence de la cible induisant un plasma non symétrique.

$$I(\lambda, k_B T) = U_2(1 - e^{-\chi_2}) + U_1(1 - e^{-\chi_1})e^{-\chi_2} \quad (2.55)$$

Ainsi, un photon émis de la zone périphérique (d'épaisseur optique  $\chi_2$ ) ne traversera que cette dernière avant d'arriver au niveau du détecteur. Le premier terme de l'expression prend en compte cet effet (équation 2.55).

Par ailleurs, un photon émis de la zone de cœur (d'épaisseur optique  $\chi_1$ ) va traverser d'abord cette dernière ensuite la zone périphérique (d'épaisseur optique  $\chi_2$ ). Durant son trajet ce photon peut être réabsorbé soit par la zone 1 ou par la zone 2. Le second terme de l'expression prend en compte ce transport de radiation d'un photon émis de la zone 1.

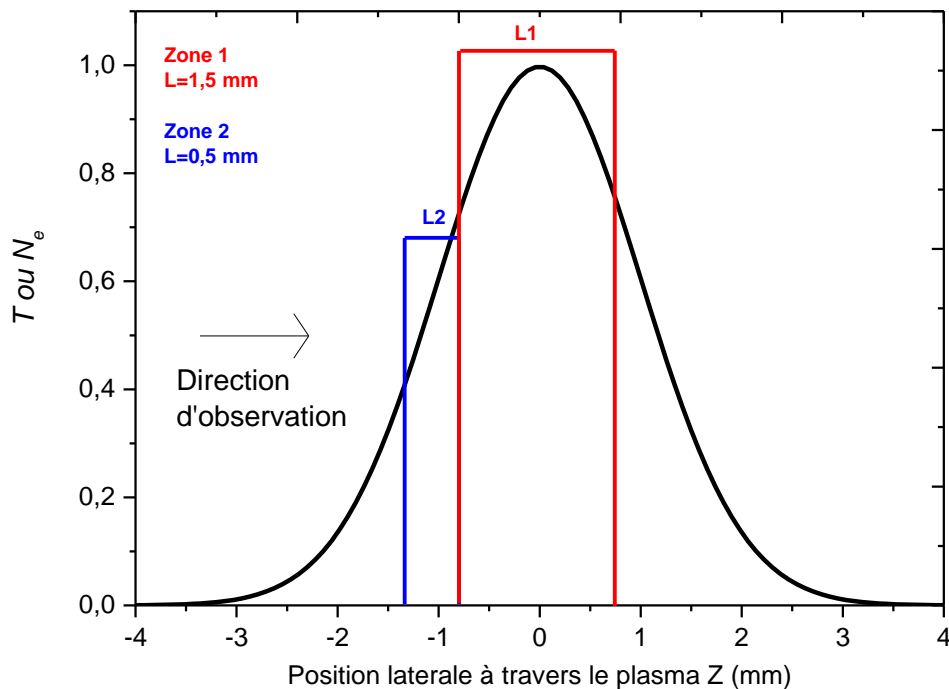
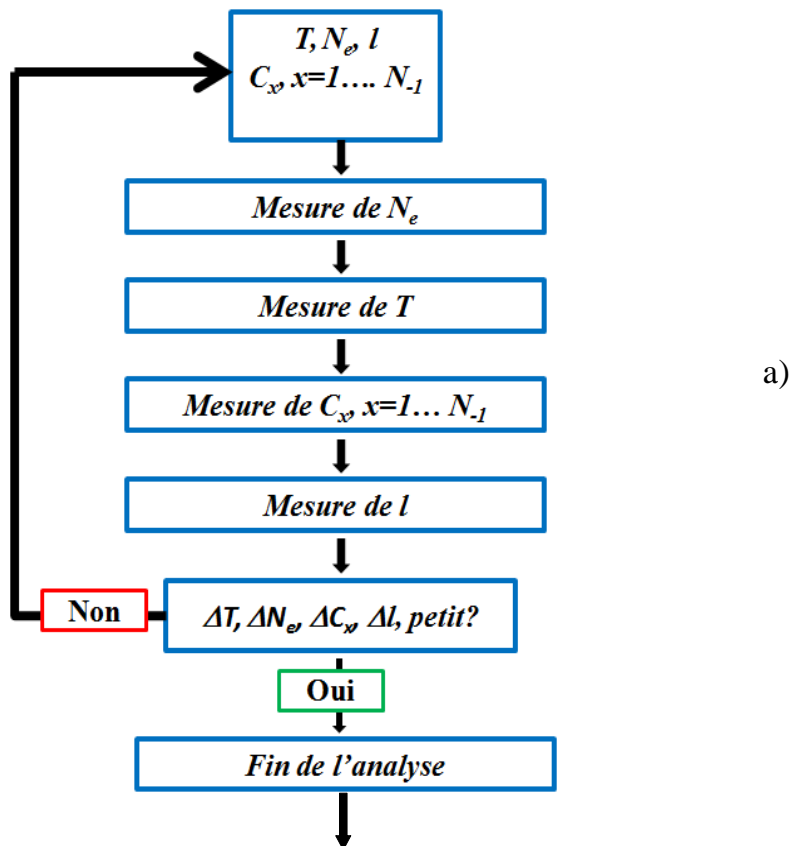


Fig. 2-5 : Visualisation des zones dans un plasma non-uniforme et non-symétrique

2.3.2.2. Procédure de mesure des paramètres du plasma

La mesure des paramètres, tels que la densité électronique ( $N_e$ ), la température ( $T$ ) ou les concentrations relatives des espèces  $C_x$ , est faite en utilisant la procédure itérative présentée sur la Fig. 2-6. En effet, une fois la composition du plasma renseignée, il faut faire le choix d'une raie de référence pour la détermination de la température et de la densité. Pour le calcul de densité électronique, il est préférable de choisir une raie avec un élargissement et un déplacement Stark bien connus. En ce qui concerne la mesure de température, le code utilise le rapport d'intensités de raies. Les raies choisies doivent être intenses, isolées et avoir un écart en énergie des niveaux supérieurs qui soit important. Le rapport des intensités est d'autant plus sensible à la température que les transitions utilisées ont des énergies du niveau supérieur très différenciées (Cf. discussion page 29)

Le graphique (a) de la Fig. 2-6 constitue une première approche pour obtenir des valeurs de  $T$  et  $N_e$  assez grossières. La deuxième procédure, graphique b, permet d'affiner les valeurs précédemment obtenues. Cette procédure s'arrête quand le meilleur ajustement entre les spectres expérimentaux et ceux théoriques est atteint.



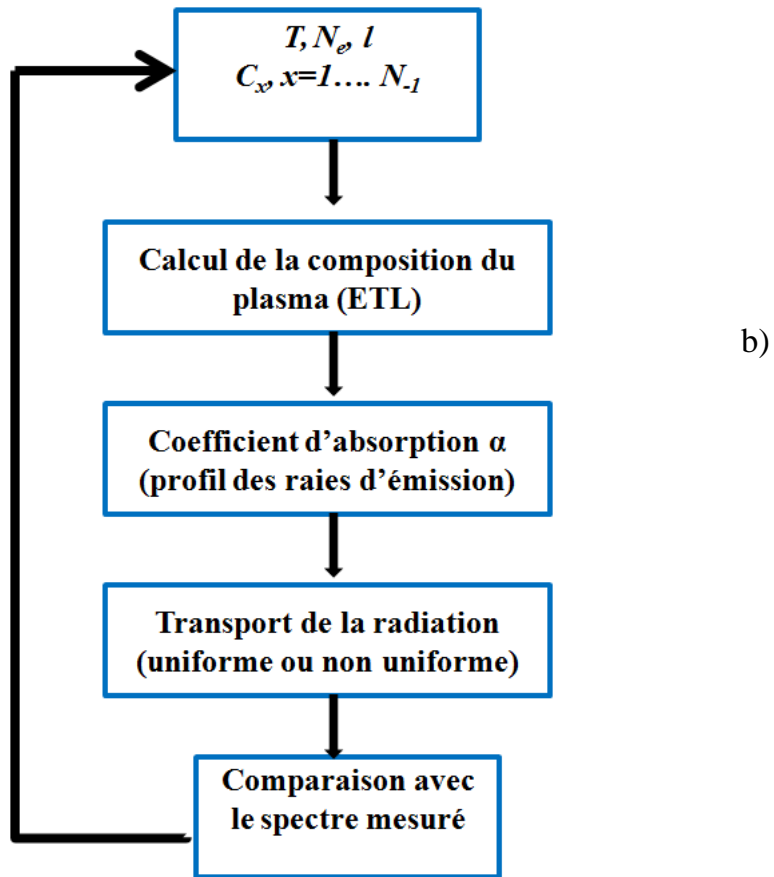


Fig. 2-6 : Procédure d'ajustement des spectres mesurés avec ceux théoriques calculés sous ETL. a) calcul grossier des paramètres  $T_e, N_e, C_x$ ; b) calcul précis de  $N_e, T_e$ , et  $C_x$  (concentrations) par ajustement du spectre expérimental. Figure adaptée de [96]

### 2.3.2.3. Impact des paramètres $N_e, T$ et $l$

La température, la densité électronique ainsi que l'épaisseur du plasma vont énormément influencer sur la forme des spectres d'émission. Dans ce qui suit, nous considérons un plasma non uniforme constitué d'une zone de cœur et d'une zone périphérique. Nous allons également nous mettre dans le cas des raies auto-absorbées afin d'observer l'impact des paramètres  $T, N_e$  et  $l$ . Pour cela nous avons choisi les raies d'aluminium neutre 308,21 nm et 309,27 nm (utilisées pour le diagnostic du plasma d'aluminium. Cf. Section 4.3.4.2). Ces raies sont très sensibles aux paramètres des zones 1 et 2, et constituent donc un bon moyen pour tester l'impact de chaque paramètre. Lors de cette simulation, l'épaisseur des zones 1 et 2 a fixée à 0,5 mm ( $l_1=l_2=0,5$  mm). Pour voir l'impact de  $N_e$  et  $T_e$  sur les raies auto-inversées, le lecteur pourra se référer à la thèse de Jean-François Lagrange [56].

- Impact de la température

Dans le cas où l'hypothèse de l'ETL est remplie, la connaissance de la température renseigne directement sur le ratio des atomes neutres par rapport aux ions. En effet, comme nous l'avons expliqué plutôt, à l'ETL toutes les températures sont égales et le ratio des neutres par rapport aux ions peut être obtenu à partir de l'équation de Saha qui est fonction de la température (Cf. Equation 2.7). Rappelons que même si globalement le plasma peut être considéré comme non-uniforme, les zones le constituant sont uniformes. Ainsi les

températures  $T_1$  et  $T_2$  permettent de renseigner sur le ratio cité ci-dessus pour respectivement la zone 1 et la zone 2.

Dans un premier temps nous avons fixé la température de la zone 2 (périphérie) à 6000 K et nous faisons varier la température de la zone 1 (centrale) de 10000 K à 14000 K. Dans un deuxième temps on fixe la température du cœur, et la température de la périphérie varie de 6000 K à 8000 K. La densité électronique quant à elle est fixée à  $N_{e1} = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour la zone 1 et  $N_{e2} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour la zone 2. Ces densités sont identiques pour toute la simulation. Nous observons ensuite l'impact de ce paramètre sur les raies d'Al I. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 2-7,  $T_1$  influe principalement sur la hauteur des pic mais également sur la hauteur des bords du creusement quand  $T_2$  impacte directement sa profondeur.

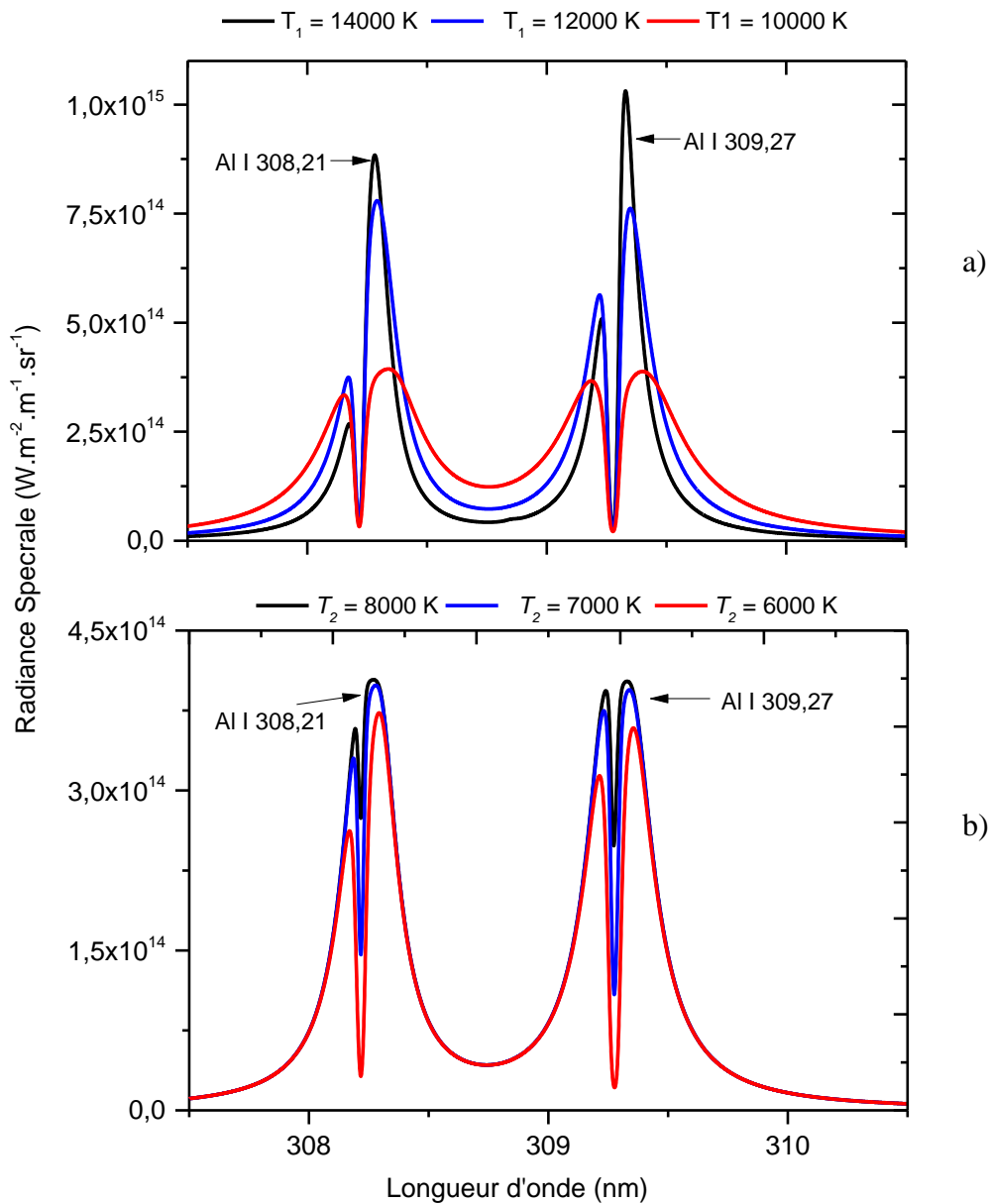


Fig. 2-7 : Impact de la température sur le profil spectral ; a) impact de la température de la zone de cœur ; b) impact de la température de la zone périphérique. Les simulations sont faites pour les densités du cœur et de la périphérie qui valent respectivement  $N_{e1} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_{e2} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et pour  $l_1 = l_2 = 0,5 \text{ mm}$ .

- Impact de la densité électronique

Pour visualiser l'impact de la densité électronique des zones 1 et 2 sur le profil des raies d'émission, nous avons fixé la température de ces zones à 10000 K et 6000 K pour respectivement les zones 1 et 2. Ensuite, nous faisons varier tour à tour  $N_{e1}$  et  $N_{e2}$ . Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 2-8.b,  $N_{e2}$  influence la largeur de la raie. De son côté,  $N_{e1}$  impacte principalement la largeur du creusement causé par l'auto-absorption (Cf. Fig. 2-8.a).

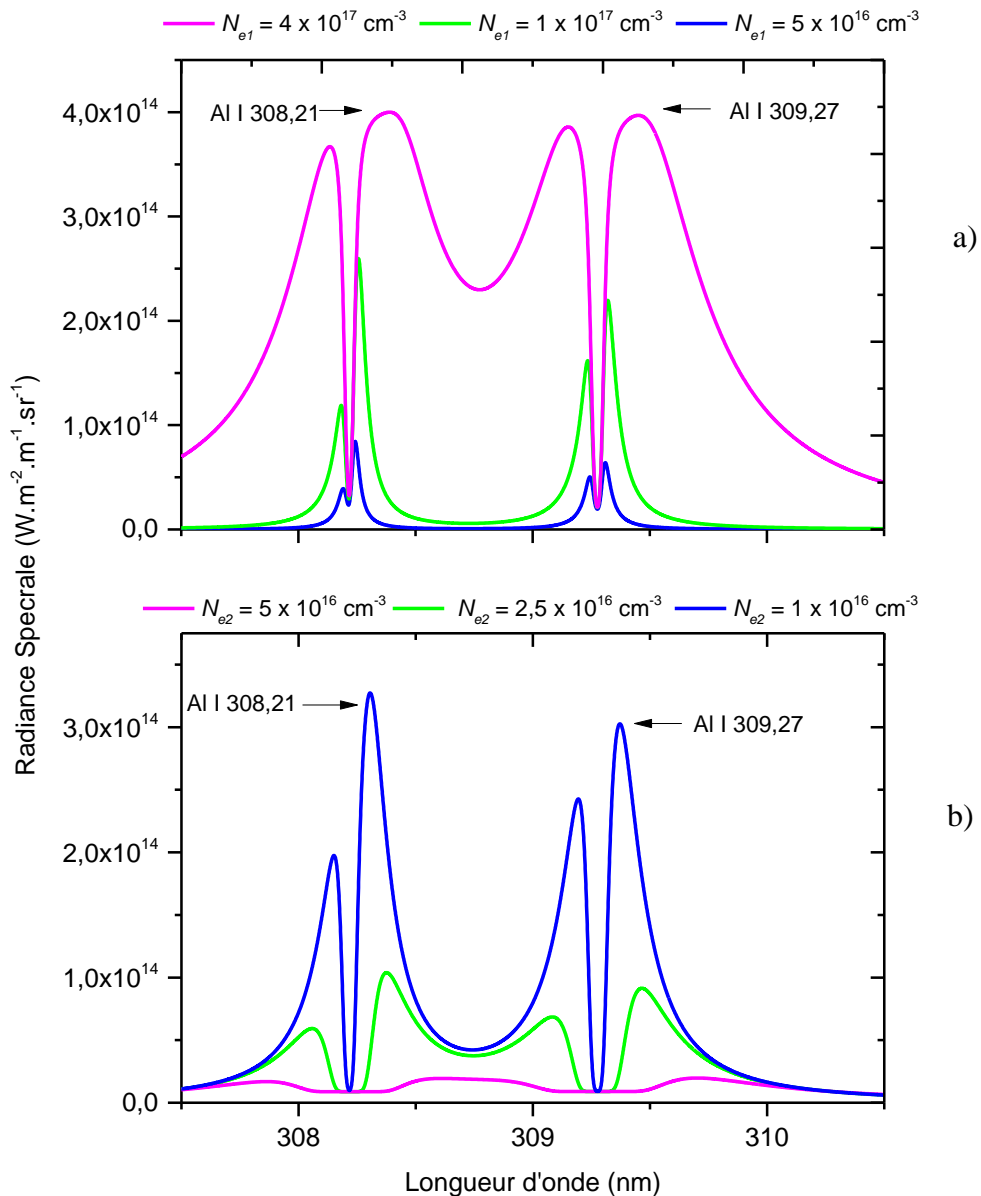


Fig. 2-8 : Impact de la densité électronique sur le profil spectral ; a) impact de la densité de la zone de cœur ; b) impact de la densité électronique de la zone périphérique. Les simulations sont faites pour  $T_1$  et  $T_2$  qui valent respectivement 12000 K et 6000 K et pour  $l_1 = l_2 = 0,5 \text{ mm}$ .

- Impact de l'épaisseur des zones

Habituellement, l'épaisseur du plasma est estimée à partir de l'imagerie. Cependant, cette mesure n'est pas très précise, puisque le découpage des différentes zones du plasma est fait en considérant la distribution spatiale des paramètres température et densité. Une autre possibilité offerte par le code est de considérer l'épaisseur comme un paramètre d'ajustement. Pour visualiser l'impact de l'épaisseur des zones, nous avons fait varier  $l_1$  et  $l_2$  pour des paramètres  $N_e$  et  $T$  qui sont les suivant : zone de cœur ( $N_{e1} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $T_1 = 12000 \text{ K}$ ), zone périphérique ( $N_{e2} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $T_2 = 6000 \text{ K}$ ). Le résultat est présenté sur la Fig. 2-9. Comme on peut observer sur cette figure, l'augmentation de  $l_1$  impacte la largeur de la raie ainsi que son intensité. Cela semble être logique, puisque si la taille du plasma augmente, le nombre d'émetteur tout comme les nombre des collisions augmentent également influant directement sur le profil des raies. De l'autre coté, l'augmentation de la taille de la zone périphérique accentue le phénomène d'auto-absorption qui se traduit par un creusement plus profond.

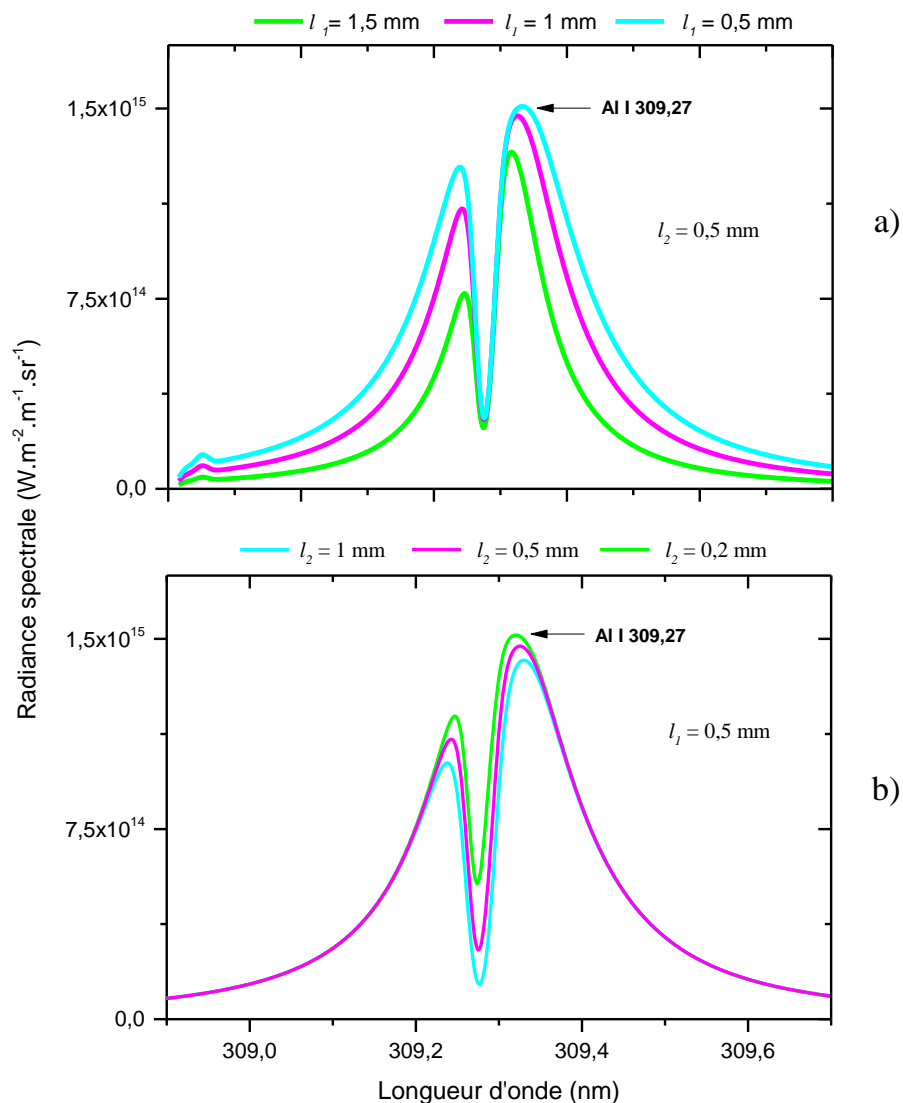


Fig. 2-9 : Impact de l'épaisseur des zones 1 et 2 sur le profil du spectre d'émission simulé. Simulations effectuées avec  $N_{e1} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $T_1 = 12000 \text{ K}$  et  $N_{e2} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $T_2 = 6000 \text{ K}$   
 a) impact de la taille de la zone de cœur ; b) impact de la taille de la zone périphérique



### 2.3.3. Conclusion

La simulation des spectres émis par les PIL est complémentaire à l'étude expérimentale pour une meilleure compréhension de ces milieux. Elle offre la possibilité de suivre l'impact d'un paramètre (Température, densité, etc..) particulier sur les profils d'émission. Ainsi le code LTESpec qui permet la simulation des spectres émis par un PIL multi-élémentaire, et qui prends en compte l'auto-absorption à travers la considération d'un plasma composé d'un cœur chaud et d'une périphérie froide, a été utilisé. En faisant la comparaison des spectres simulés sous hypothèse d'ETL aux spectres expérimentaux, LTESpec fournit les températures d'excitation, les densités électroniques ainsi que les densités des espèces présentes dans le plasma. Toutefois, la faible résolution spatiale du code constitue sa principale limitation.

## 2.4. Diffusion Thomson

Comme cela fut introduit dans le chapitre 1, la diffusion Thomson est la diffusion des ondes électromagnétiques sur les particules chargées du plasma. Bien qu'elle soit peu utilisée pour l'analyse des plasmas thermiques, elle fut très étudiée depuis sa découverte. Cependant, compte tenu de la nécessité de disposer d'une source de lumière monochromatique intense pour observer avec un faible bruit de fond, la diffusion par un plasma de densité élevée, il a fallu attendre les années 1960 et le développement des lasers, pour que le phénomène soit observable en laboratoire. Les premières études réalisées, ont alors permis d'analyser des plasmas transitoires de densité électronique relativement élevée, alors même que les propriétés du plasma restaient relativement inconnues [99-100]. Par la suite, les plasmas stationnaires ont également été étudiés [101-104] et la méthode s'est développée pour l'analyse locale des plasmas sans restriction sur leur état d'équilibre thermodynamique.

Nous donnons ci-dessous un bref rappel de la théorie de la diffusion du rayonnement dans le cas non-relativiste, repris de [105-107]. Nous limiterons cette étude aux plasmas qui peuvent être considérés comme infinis et homogènes à l'échelle de la longueur d'onde du rayonnement venant sonder le milieu

Les centres de diffusion sont des dipôles oscillants dans le champ du rayonnement laser, et émettant à leur tour de la lumière. Selon le type de centres de diffusion, on parlera de diffusion Rayleigh (diffusion élastique sur les électrons liés des atomes ou des ions), de diffusion Thomson (diffusion élastique sur les électrons libres) ou de diffusion Raman (diffusion inélastique par les molécules, les atomes et les ions) : chacun d'eux peut se produire simultanément dans le plasma thermique.

Pour comprendre la théorie de la diffusion sur les particules chargées d'un plasma, il est très commode de prendre d'abord le cas de la diffusion sur un électron unique et d'ensuite élargir les résultats obtenus aux  $N$  électrons libres de ce plasma [108].

### 2.4.1. Diffusion sur un électron unique

Dans cette partie on considère un électron unique soumis au champ électrique  $\vec{E}_L$  d'une onde plane monochromatique de vecteur de propagation  $\vec{k}_L$  et de pulsation circulaire  $\omega_L$ . On introduit également un système de coordonnées pour décrire la géométrie de la diffusion. Pour cela on notera  $\vec{r}_j(t)$  et  $\vec{v}_j(t)$  comme étant respectivement les vecteurs position et vitesse associés à l'électron. La position du détecteur sera indiquée par le vecteur  $\vec{R}$  et on suppose que l'inégalité  $r_j \ll R$  est satisfaite pour tous les électrons du milieu. L'onde diffusée aura comme fréquence  $\omega_s$ , sa direction sera notée  $\vec{e}_s$  et le champ électrique qui lui est associé  $\vec{E}_s(\vec{r}_j, t)$ , et enfin  $\theta$  désignera l'angle de diffusion formé par l'onde incidente et celle diffusée.

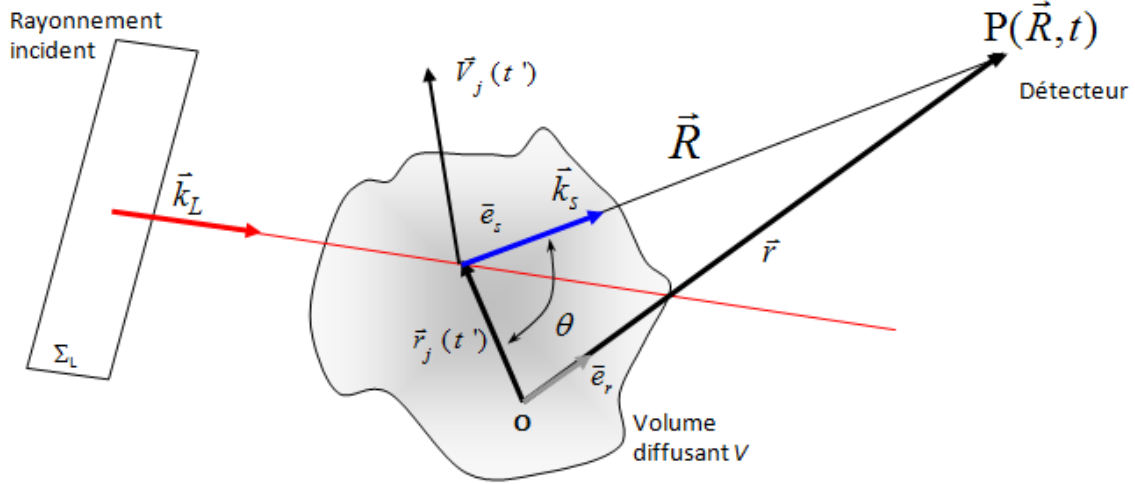


Fig. 2-10 : Géométrie générale de la diffusion par un électron

Le champ électrique de l'onde électromagnétique plane monochromatique incidente, de longueur d'onde  $\lambda_L$ , polarisée selon la direction du vecteur unitaire  $\vec{e}$ , est de la forme :

$$\vec{E}_L(\vec{r}_j, t') = \vec{E}_{L0} e^{i[\vec{k}_L \cdot \vec{r}_j(t') - \omega_L t']} \quad (2.56)$$

avec

$$\vec{e} = \frac{\vec{E}_{L0}}{|\vec{E}_{L0}|}$$

Afin que l'onde pénètre et se propage sans atténuation dans le plasma on suppose que :

$$\omega_L \gg \omega_{pe} = \sqrt{\frac{4\pi N_e q_e^2}{m_e}}$$

avec  $\omega_{pe}$  la fréquence plasma électronique. Ainsi nous allons dans un premier temps exprimer l'accélération de l'électron ( $j$ ) à la position  $\vec{r}_j(t')$  et à l'instant  $t'$ , dans le champ de l'onde incidente :

$$\vec{v}_j(t') \equiv \frac{d\vec{v}_j(t')}{dt} = -\frac{q_e}{m_e} \vec{E}_L(\vec{r}_j, t') \quad (2.57)$$

avec  $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$  kg et  $q_e = 1,601 \times 10^{-19}$  Cb, respectivement la masse et la charge de l'électron.

L'électron, supposé non relativiste, accéléré à son tour va créer au point  $P(\vec{R}, t)$  (observateur placé en  $\vec{R}$  et à l'instant  $t$ ), un champ électrique qui sera associé à l'onde diffusée :

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \frac{-q_e}{4\pi \epsilon_0 c^2 R} \left[ \vec{e}_s \wedge \left( \vec{e}_s \wedge \vec{v}_j(t') \right) \right] \quad (2.58)$$

où  $t'$  désigne le temps retardé venant du fait que l'observateur reçoit l'information avec un certain retard temporel :

$$t' = t - \frac{|\vec{r} - \vec{r}_j|}{c} = t - \frac{|\vec{R}|}{c}$$

En utilisant l'équation du mouvement (2.57), et en introduisant le rayon classique  $r_e$  de l'électron :

$$r_e = \frac{q_e^2}{4\pi \epsilon_0 m_e c^2} = 2,84 \times 10^{-15} \text{ [m]}$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{E}_s(\vec{R}, t) &= \frac{q_e^2}{4\pi \epsilon_0 m_e c^2 R} \left[ \vec{e}_s \wedge \left( \vec{e}_s \wedge \vec{E}_L(\vec{r}_j, t') \right) \right] = \frac{r_e}{R} \left[ \vec{e}_s \wedge \left( \vec{e}_s \wedge \vec{E}_L(\vec{r}_j, t') \right) \right] \\ \Rightarrow \vec{E}_s(\vec{R}, t) &= \frac{r_e}{R} \left[ \vec{e}_s \wedge \left( \vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0} \right) \right] e^{i \left[ \vec{k}_L \cdot \vec{r}_j(t') - \omega_L t' \right]} \end{aligned} \quad (2.59)$$

Si on se place en champs lointain ( $r_j \ll r \approx R$ ), alors :

$$\begin{aligned} R^2 &= r^2 + r_j^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}_j = r^2 \left( 1 + \frac{r_j^2}{r^2} - 2 \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_j}{r^2} \right) \approx r^2 \left( 1 - 2 \frac{\vec{e}_r \cdot \vec{r}_j}{r} \right) \\ \Rightarrow R &\approx r \left( 1 - 2 \frac{\vec{e}_r \cdot \vec{r}_j}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \approx r \left( 1 - \frac{\vec{e}_r \cdot \vec{r}_j}{r} \right) = r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}_j \\ \Rightarrow t' &\approx t - \frac{r}{c} + \frac{\vec{e}_r \cdot \vec{r}_j}{c} \end{aligned}$$

Et, puisque  $r = |\vec{r}| = \vec{r} \cdot \vec{e}_r$ , le champ diffusé s'écrit :

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \frac{r_e}{R} \left[ \vec{e}_s \wedge \left( \vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0} \right) \right] e^{i \left[ \vec{k}_L \cdot \vec{r}_j(t') - \omega_L t + \omega_L \frac{\vec{e}_r \cdot \vec{r}}{c} - \omega_L \frac{\vec{e}_r \cdot \vec{r}_j(t')}{c} \right]} \quad (2.60)$$

Alors, en posant :

$$\begin{cases} |\vec{k}_s| \approx |\vec{k}_L| = \frac{\omega_L}{c} & \text{(cas de la diffusion élastique)} \\ \vec{k}_s \approx \frac{\omega_L}{c} \vec{e}_s \\ \vec{e}_s \approx \vec{e}_r & \text{(étude en champs lointain)} \end{cases}$$

il vient :

$$\begin{aligned} \vec{E}_s(\vec{R}, t) &= \frac{r_e}{R} \left[ \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right] e^{i[(\vec{k}_L - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}_j(t') - \omega_L t + \vec{k}_s \cdot \vec{r}]} \\ \Rightarrow \vec{E}_s(\vec{R}, t) &= \frac{r_e}{R} \left[ \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right] e^{i(\vec{k}_s \cdot \vec{r} - \omega_L t)} \times e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t')} \end{aligned} \quad (2.61)$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur de diffusion :

$$\vec{k} = \vec{k}_L - \vec{k}_s$$

Dans le cas étudié (cas non-relativiste ou  $v_j \ll c$ , et diffusion élastique), la longueur d'onde du rayonnement diffusé est identique à celle du rayonnement incident, et le module du vecteur de diffusion s'écrit :

$$|\vec{k}| = k = 2 |\vec{k}_L| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda_L} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.62)$$

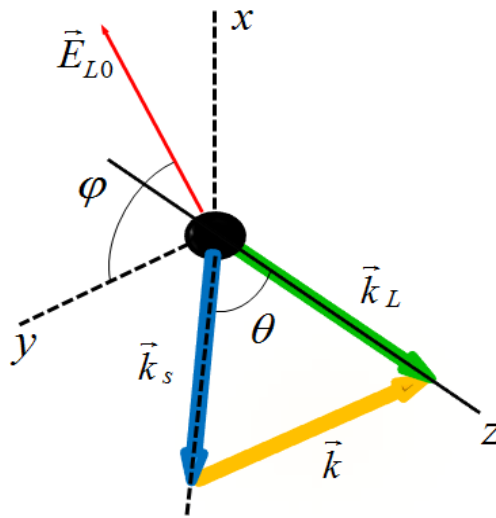


Fig. 2-11 : Schéma de la diffusion Thomson

La puissance diffusée par unité d'angle solide est alors liée au vecteur de Poynting

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_s}{d\Omega} &= R^2 \left| \frac{\vec{E}_s \wedge \vec{B}_s}{\mu_0} \right| = R^2 \varepsilon_0 c |\vec{E}_s|^2 = r_e^2 \varepsilon_0 c \left| \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_L(\vec{r}_j, t')) \right|^2 \\
 \Rightarrow \frac{dP_s}{d\Omega} &= r_e^2 \varepsilon_0 c \left| \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right|^2 = r_e^2 \varepsilon_0 c |\vec{E}_{L0}|^2 \left| \vec{e}_s \wedge \left( \vec{e}_s \wedge \frac{\vec{E}_{L0}}{|\vec{E}_{L0}|} \right) \right|^2 \\
 \Rightarrow \frac{dP_s}{d\Omega} &= r_e^2 \varepsilon_0 c \left| \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right|^2 = r_e^2 \varepsilon_0 c |\vec{E}_{L0}|^2 \left| \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{e}) \right|^2 \\
 \Rightarrow \frac{dP_s}{d\Omega} &= r_e^2 P_L \sin^2 \Psi \equiv P_L \frac{d\sigma_s}{d\Omega} \tag{2.63}
 \end{aligned}$$

où  $P_L$  est le module de Poynting de l'onde incidente ;  $\Psi$  est l'angle entre la direction;  $\vec{e}_r$  de polarisation du faisceau incident (axe du dipôle associé à l'électron oscillant) et la direction de diffusion  $\vec{e}_s$ ; et  $d\sigma_s/d\Omega$  est la section efficace différentielle de diffusion Thomson :

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = r_e^2 \sin^2 \Psi = r_e^2 (1 - \sin^2 \theta \cos^2 \phi) \tag{2.64}$$

Ainsi, l'interaction entre un électron et un photon, se traduit par une oscillation de l'électron qui se comporte comme un dipôle électrique, de sorte que la section efficace de diffusion Thomson, et donc la puissance diffusée, n'est pas isotrope.

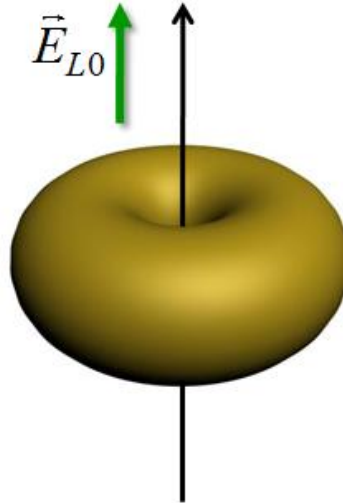


Fig. 2-12 : Caractère dipolaire de l'interaction de l'électron avec l'onde incidente

Concernant l'effet de la polarisation de l'onde incidente sur le signal diffusé, on peut remarquer que la valeur maximale du double produit vectoriel intervenant dans l'expression de la section efficace différentielle de Thomson, et donc le signal diffusé le plus intense, sera produit pour  $\psi = \pi/2$ , c'est-à-dire pour une polarisation perpendiculaire au plan défini par le faisceau incident et la direction d'observation. Par intégration sur l'angle solide, on obtient la section efficace totale :

$$\sigma_T = \int_{\Omega} \frac{d\sigma_s}{d\Omega} d\Omega = \frac{8\pi}{3} r_e^2 = 6,652 \times 10^{-29} [\text{m}^2] \quad (2.65)$$

Du fait de telles sections efficaces, le signal de diffusion Thomson est naturellement très faible. Cela rend indispensable l'utilisation des sources laser impulsionnelles avec des puissances élevées.

Pour obtenir la distribution spectrale de la puissance diffusée on passe par une transformation de Fourier

$$\vec{E}_s(\vec{R}, \omega_s) = \int_T \vec{E}_s(\vec{R}, t) e^{i\omega_s t} dt = \frac{r_e}{R} \left[ \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right] \int_T e^{i[\vec{k}_s \cdot \vec{r} - \omega_L t]} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} e^{i\omega_s t} dt \quad (2.66)$$

Considérons maintenant que l'électron est animé d'un mouvement rectiligne uniforme,  $\vec{r}_j(t) = \vec{r}_0 + \vec{v}_j \cdot t$  de vitesse thermique  $\vec{v}_j$ , et de position initiale  $\vec{r}_0$ . L'expression (2.66) devient alors :

$$\begin{aligned} \vec{E}_s(\vec{R}, \omega_s) &= \frac{r_e}{R} \left[ \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right] e^{i[\vec{k}_s \cdot \vec{r}]} e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r}_0]} \int_T e^{-i[\Delta\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_j]t} dt \\ \Rightarrow \vec{E}_s(\vec{R}, \omega_s) &= \frac{r_e}{R} \left[ \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right] e^{i[\vec{k}_s \cdot \vec{r}]} e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r}_0]} \delta[\Delta\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_j] \end{aligned} \quad (2.67)$$

avec

$$\begin{cases} \vec{k} = \vec{k}_L - \vec{k}_s \\ \Delta\omega = \omega_L - \omega_s = \vec{k} \cdot \vec{v}_j = (\vec{k}_L - \vec{k}_s) \cdot \vec{v}_j \end{cases}$$

Le décalage en fréquence de l'onde diffusée par un électron de vitesse, est donc essentiellement dû à un double effet Doppler, lié à son mouvement par rapport au faisceau incident et par rapport au détecteur :

$$\omega_s = \omega_L + (\vec{k}_s - \vec{k}_L) \cdot \vec{v}_j \quad (2.68)$$

2.4.2. Diffusion par un plasma : le cas de  $N$  électrons

Dans le cas général, l'onde plane monochromatique incidente sur un volume  $V$  de plasma contenant  $N$  électrons, va interagir avec l'ensemble des diffuseurs présents dans le volume de mesure, chacun d'eux ré-émettant une onde sphérique, de sorte que le champ électrique total sur le récepteur, est la somme des champs électriques diffusés par chaque diffuseur. Pour passer de la configuration de l'électron simple à celle de  $N$  électrons du plasma, il faut ainsi faire une sommation de l'expression (2.66) en tenant compte des termes de phase :

$$\vec{E}_s(\vec{R}, \omega_s) = \frac{r_e}{R} \int \int \int_{T'V} F_e(\vec{r}, \vec{v}, t) \left[ \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right] e^{i[\vec{k}_s \cdot \vec{r} - \omega_L t]} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t')} d^3\vec{r} d^3\vec{v} dt \quad (2.69)$$

où  $F_e(\vec{r}, \vec{v}, t')$  est la fonction de distribution dite « de Klimontovic », des électrons dans l'espace des phases à 6 dimensions :

$$F_e(\vec{r}, \vec{v}, t') = \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t')) \delta(\vec{v} - \vec{v}_j(t'))$$

et où la distribution microscopique des électrons est donnée par :

$$N_e(\vec{r}, t) = \iiint F_e(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3\vec{v}$$

et

$$\begin{cases} \vec{v}_j(t') = \frac{d\vec{r}_j}{dt}(t') \\ \frac{d\vec{v}_j}{dt}(t') = \frac{q_e}{m_e} \left[ \vec{E}_m(\vec{r}_j(t), t) + \vec{v}_j(t) \wedge \vec{B}_m(\vec{r}_j(t), t) \right] \end{cases}$$

Dans l'expression ci-dessus  $\vec{E}_m$  et  $\vec{B}_m$  sont respectivement le micro-champ électrique et le champ magnétique dans le plasma. Ainsi nous obtenons :

$$\vec{E}_s(\vec{R}, \omega_s) = \frac{r_e}{R} e^{i[\vec{k}_s \cdot \vec{r}]} \left[ \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right] \times \int \int \int_{T'V} F_e(\vec{r}, \vec{v}, t) e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t') - \omega_L t]} d^3\vec{r} d^3\vec{v} dt \quad (2.70)$$

En intégrant sur les vitesses :

$$\vec{E}_s(\vec{R}, \omega_s) = \frac{r_e}{R} e^{i[\vec{k}_s \cdot \vec{r}]} \left[ \vec{e}_s \wedge (\vec{e}_s \wedge \vec{E}_{L0}) \right] \times \int \int_{T'V} N_e(\vec{r}, t) e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t') - \omega_L t]} d^3\vec{r} dt \quad (2.71)$$



Après un long calcul dont on ne présentera pas les détails ici (les étapes du calcul peuvent être trouvées dans l'article de Evans [105]), on arrive à l'expression de la puissance moyenne diffusée par unité d'angle solide  $d\Omega$  et par unité de fréquence  $d\omega$ , sous la forme :

$$\frac{d^2 P_s}{d\Omega d\omega} = N V |P_L| \frac{d\sigma_s}{d\Omega} S(\vec{k}, \Delta\omega) \quad (2.72)$$

avec

$$\begin{cases} \vec{k} = \vec{k}_s - \vec{k}_L \\ \Delta\omega = \omega_s - \omega_L \end{cases}$$

Le facteur  $S(\vec{k}, \Delta\omega)$  appelé « Fonction de distribution spectrale » ou « Facteur de Forme », représente la densité spectrale des fluctuations de densité électronique :

$$S(\vec{k}, \Delta\omega) \propto \frac{\langle N_e(\vec{k}, \Delta\omega) \rangle}{N_{e0}} \quad (2.73)$$

Sa détermination est d'une importance capitale, puisque c'est grâce à lui que va pouvoir se faire le calcul des paramètres du plasma. Considérant un plasma homogène et sans champs macroscopiques électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$ , sa détermination peut être faite en utilisant l'approche de la « particule test » (« *dressed* » *test particle approach*) [105-106] et conduit à l'expression suivante :

$$S(\vec{k}, \Delta\omega) = 2\pi \left\{ \left| \frac{1 + \chi_i}{1 + \chi_e + \chi_i} \right|^2 f_{e0} \left( \frac{\Delta\omega}{k} \right) + \left| \frac{\chi_e}{1 + \chi_e + \chi_i} \right|^2 \sum_i Z_i^2 f_{i0} \left( \frac{\Delta\omega}{k} \right) \right\} \quad (2.74)$$

où les termes  $\chi_e$  et  $\chi_i$  correspondent respectivement aux susceptibilités des électrons et des ions (de charge  $q_i = Z_i q_e$ ), et sont liés à la permittivité diélectrique longitudinale du plasma par :

$$\varepsilon_l(\vec{k}, \Delta\omega) = 1 + \chi_e(\vec{k}, \Delta\omega) + \chi_i(\vec{k}, \Delta\omega) \quad (2.75)$$

avec  $f_{e0}(\Delta\omega/k)$  et  $f_{i0}(\Delta\omega/k)$  respectivement les fonctions de distribution des vitesses électronique et ionique dans la direction  $\vec{k}$ , dont le facteur de forme dépend directement. Sous cette forme, l'expression de  $S(\vec{k}, \Delta\omega)$  fait clairement apparaître une contribution électronique (1<sup>er</sup> terme) et une contribution ionique (2<sup>ème</sup> terme).

Considérons des fonctions de distribution Maxwellienne des vitesses avec  $T_e \approx T_j$  :

$$f_{j0}(\vec{v}) = N_{j0} \left( \frac{m_j}{2\pi k_B T_j} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_j v^2}{2k_B T_j}\right) \quad (2.76)$$

où  $N_{j0}$ ,  $T_j$  et  $m_j$  sont respectivement la densité, la température et la masse de la particule. Soit encore, dans la direction  $\vec{k} : \vec{k} \cdot \vec{u} \equiv k u$  et :

$$f_{j0}(u) = N_{j0} \left( \frac{m_j}{2\pi k_B T_j} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_j u^2}{2k_B T_j}\right) = \left( \frac{N_{j0}}{\pi^{\frac{1}{2}} v_{thj}} \right) \exp\left\{-\left(\frac{u}{v_{thj}}\right)^2\right\} \quad (2.77)$$

Sous cette hypothèse, Fried et Conte [109] ont montré que les susceptibilités pouvaient se mettre sous la forme :

$$\begin{cases} \chi_e = \left( \frac{1}{k \lambda_{D_e}} \right)^2 W(x_e) = \alpha_e^2 W(x_e) \\ \chi_i = \left( \frac{1}{k \lambda_{D_i}} \right)^2 \left( \frac{Z_i T_e}{T_i} \right) W(x_i) = \left( \frac{Z_i T_e}{T_i} \right) \alpha_i^2 W(x_i) \end{cases}$$

avec

$$\alpha_j \equiv \frac{1}{k \lambda_{D_j}} = \frac{1}{4\pi \sin(\theta/2)} \frac{\lambda_L}{\lambda_{D_j}} \quad (2.78)$$

$$\begin{cases} \omega_e \equiv k \cdot v_{the} = k \cdot \sqrt{\frac{2 k_B T_e}{m_e}} \\ \omega_i \equiv k \cdot v_{thi} = k \cdot \sqrt{\frac{2 k_B T_i}{m_i}} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} x_e \equiv \frac{\Delta\omega}{\omega_e} = \frac{\Delta\omega}{k \cdot v_{the}} = \frac{\Delta\omega}{k} \left( \frac{m_e}{2 k_B T_e} \right)^{\frac{1}{2}} \\ x_i \equiv \frac{\Delta\omega}{\omega_i} = \frac{\Delta\omega}{k \cdot v_{thi}} = \frac{\Delta\omega}{k} \left( \frac{m_i}{\pi k_B T_i} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases}$$

où  $v_{the}$  et  $v_{thi}$  sont les vitesses thermiques moyennes respectives des ions et des électrons, et  $W(x)$  la « fonction de dispersion du plasma » définie par:

$$W(x) \equiv 1 - 2x e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt - i \pi^{\frac{1}{2}} x e^{-x^2} \quad (2.79)$$

$W(x)$  est une fonction complexe, dont la partie réelle peut être approximée par des développements en série pour les valeurs limites de l'argument  $x$  :

$$\begin{cases} \Re\{W(x)\} \approx 1 - 2x^2 \left(1 - \frac{2}{3}x^2 + \frac{4}{15}x^4 + \dots\right) & \text{pour } x \ll 1 \\ \Re\{W(x)\} \approx \frac{1}{2x^2} \left(1 - \frac{3}{2x^2} + \frac{15}{4x^4} + \dots\right) & \text{pour } x \gg 1 \end{cases}$$

La figure ci-dessous représente l'évolution de la  $W(x)$  en fonction de l'argument  $x$

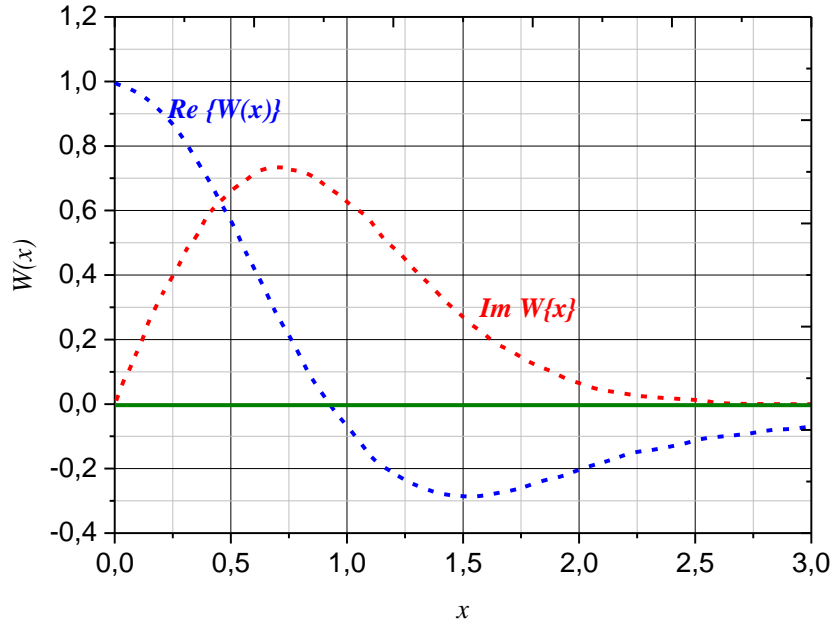


Fig. 2-13 : Parties réelles et imaginaires de la fonction de dispersion du plasma  $W(x)$

Dans ces conditions l'expression (2.74) s'écrit comme suit:

$$\begin{aligned} S(\vec{k}, \Delta\omega) d\omega \approx & \left| \frac{1 + Z_i \left(\frac{T_e}{T_i}\right) \alpha_i^2 W(x_i)}{1 + \alpha_e^2 W(x_e) + Z_i \left(\frac{T_e}{T_i}\right) \alpha_i^2 W(x_i)} \right|^2 \frac{\exp\{-x_e^2\}}{\pi^{\frac{1}{2}}} dx_e \\ & + \left| \frac{\alpha_e^2 W(x_e)}{1 + \alpha_e^2 W(x_e) + Z_i \left(\frac{T_e}{T_i}\right) \alpha_i^2 W(x_i)} \right|^2 Z_i \frac{\exp\{-x_i^2\}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \exp\{-x_i^2\} dx_i \end{aligned} \quad (2.80)$$

avec  $\alpha_e$  et  $\alpha_i$  respectivement le paramètre de diffusion par les électrons et les ions (paramètre défini précédemment : Cf. Equation 2.78).

### 2.4.3. Approximation de Salpeter

Comme nous pouvons le voir sur l'expression (2.74), les deux termes de la sommation s'expriment à la fois en fonction de  $\chi_e$  et  $\chi_i$ . L'idée est de faire en sorte que chaque terme puisse s'exprimer avec une seule variable  $\chi_e$  ou bien  $\chi_i$  afin de séparer la contribution des électrons de celle des ions. Pour cela nous allons utiliser une approximation que l'on doit à Salpeter [110]. Dans cette approximation, on définit le paramètre :

$$\eta \equiv \frac{x_i}{x_e} = \frac{\omega_e}{\omega_j} = \frac{k \cdot v_{th_e}}{k \cdot v_{th_j}} = \left( \frac{m_j}{m_e} \cdot \frac{T_e}{T_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.81)$$

et on suppose que  $\eta \gg 1$ . Cette approximation permet de considérer des cas limites de la fonction  $W(x)$ .

- Dans le cas où  $x_e \sim 1 \Rightarrow x_i \gg 1$ , alors  $\chi_i$  est négligeable devant 1 et  $\chi_e$ , et la contribution ionique  $S_i(\vec{k}, \Delta\omega)$  est négligeable devant la contribution électronique. Le facteur de forme est alors approximativement donné par :

$$|1 + \chi_e + \chi_i| \approx |1 + \chi_e| \quad \Rightarrow \quad S(\vec{k}, \Delta\omega) d\omega \approx \left| \frac{1}{1 + \alpha_e^2 W(x_e)} \right|^2 \frac{\exp\{-x_e^2\}}{\pi^{\frac{1}{2}}} dx_e \quad (2.82)$$

- Dans le cas contraire où  $x_i \approx 1 \Rightarrow x_e \ll 1$ , le second terme n'est plus négligeable, et par ailleurs

$$\chi_e \approx -\alpha_e^2 \quad \Rightarrow \quad |1 + \chi_e + \chi_i| \approx |1 - \alpha_e^2 + \chi_i|$$

Le facteur de forme est alors approximativement :

$$S(\vec{k}, \Delta\omega) d\omega \approx \left( \frac{\alpha_e^2}{\alpha_e^2 + 1} \right)^2 \left| \frac{1}{1 + \beta^2 W(x_i)} \right|^2 Z_i \frac{\exp\{-x_i^2\}}{\pi^{\frac{1}{2}}} dx_i \quad (2.83)$$

où on a posé :

$$\beta^2 \equiv \frac{\alpha_i^2}{1 + \alpha_e^2} = Z_i \left( \frac{T_e}{T_i} \right) \frac{\alpha_e^2}{1 + \alpha_e^2}$$

Finalement, dans l'approximation de Salpeter, et compte tenu de la grande différence des variables  $x_e$  et  $x_i$  pour une valeur donnée de  $\omega$ , la densité spectrale des fluctuations de densité électronique peut être écrite comme la somme de deux termes : un terme électronique dont l'échelle de fréquence est caractéristique du déplacement Doppler à la vitesse thermique des électrons, et un terme ionique traduisant l'effet de la vitesse thermique des ions ;

$$S(\vec{k}, \Delta\omega) d\omega \approx \Gamma_\alpha(x_e) dx_e + Z_i \left( \frac{\alpha_e^2}{\alpha_e^2 + 1} \right)^2 \Gamma_\beta(x_i) dx_i \quad (2.84)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_\alpha(x_e) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left| \frac{1}{1 + \alpha_e^2 W(x_e)} \right|^2 \cdot \exp\{-x_e^2\} \\ \Gamma_\beta(x_i) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left| \frac{1}{1 + \beta^2 W(x_i)} \right|^2 \cdot \exp\{-x_i^2\} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} x_e = \frac{\Delta\omega}{k \cdot v_{th_e}} \quad ; \quad x_i = \frac{\Delta\omega}{k \cdot v_{th_i}} \\ \alpha_j \equiv \frac{1}{k \lambda_{Dj}} = \frac{1}{4\pi \sin(\theta/2)} \frac{\lambda_L}{\lambda_{Dj}} \\ \beta^2 = Z_i \left( \frac{T_e}{T_i} \right) \frac{\alpha_e^2}{1 + \alpha_e^2} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow S(\vec{k}, \Delta\omega) \approx \frac{1}{k v_{th_e}} \Gamma_\alpha\left(\frac{\Delta\omega}{k v_{th_e}}\right) + \frac{Z_i}{k v_{th_i}} \left( \frac{\alpha_e^2}{\alpha_e^2 + 1} \right)^2 \Gamma_\beta\left(\frac{\Delta\omega}{k v_{th_i}}\right) \quad (2.85)$$

Par intégration sur les fréquences  $\omega$ , le facteur de forme se décompose finalement comme suit :

$$S(\vec{k}) = \int S(\vec{k}, \Delta\omega) \frac{d\omega}{2} = S_e(\vec{k}) + S_i(\vec{k}) \quad (2.86)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} S_e(\vec{k}) \equiv \frac{1}{1 + \alpha_e^2} \\ S_i(\vec{k}) \equiv \frac{Z_i \alpha_e^4}{(1 + \alpha_e^2) \left[ 1 + \alpha_e^2 \left( 1 + Z_i \frac{T_e}{T_i} \right) \right]} \end{array} \right.$$

Ainsi, on peut remarquer, à partir de ces résultats, que la contribution électronique  $S_e(\vec{k})$  au profil spectral dépend que du paramètre  $\alpha_e$ , avec un glissement fréquentiel qui dépend de la température électronique  $T_e$ . La contribution ionique  $S_i(\vec{k})$  est, quant à elle, fonction du paramètre  $\alpha_e$ , mais également de la charge de l'ion et du rapport  $T_e/T_i$ , alors que

son glissement en fréquence dépend de la température ionique  $T_i$ . La Fig. 2-14.a représente l'évolution de la densité spectrale des électrons et des ions pour différentes valeurs de  $\alpha_e$  avec  $T_e = T_i$ , tandis que la Fig. 2-14.b traduit l'évolution de  $S_i(\vec{k})$  pour différents valeurs du rapport  $T_e/T_i$ .

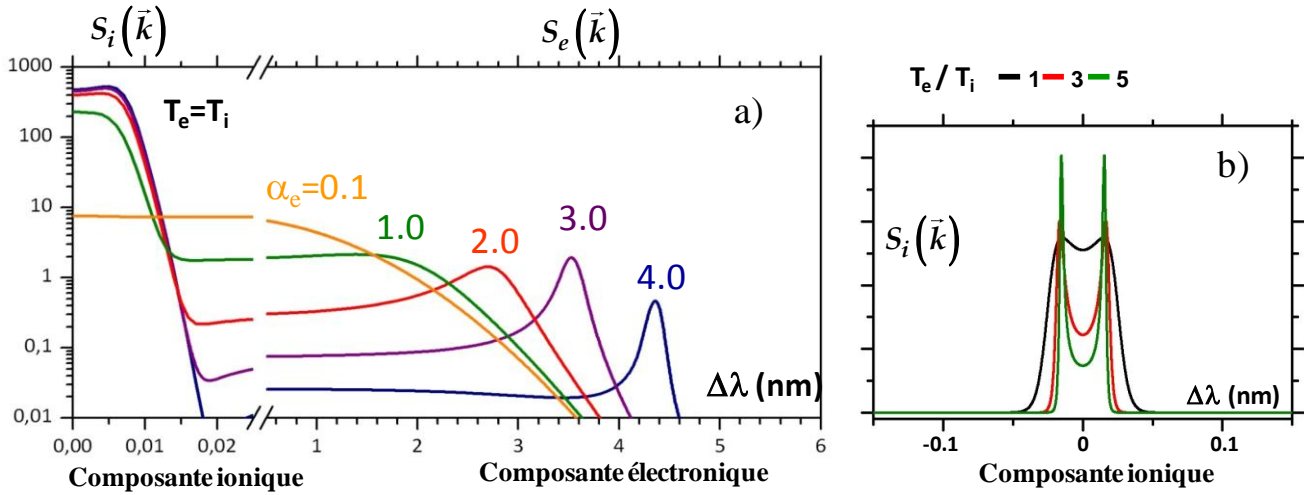


Fig. 2-14 : Allure des composantes électronique et ionique pour différentes valeurs de  $\alpha_e$  et pour différentes valeurs du rapport  $T_e/T_i$  pour la composante ionique.

#### 2.4.4. Influence du paramètre Thomson $\alpha_e$

Selon les valeurs du paramètre  $\alpha_e$  dénommé paramètre Thomson, le spectre de la lumière diffusée par le plasma change. Nous allons dans ce qui suit considérer les différentes valeurs du paramètre  $\alpha_e$ , et regarder leurs impacts sur la forme du spectre de diffusion Thomson.

##### 2.4.4.1. Cas où $\alpha_e \ll 1 \Rightarrow \lambda \ll \lambda_{De}$ avec $\lambda = 2\pi/k$

Dans ce cas la longueur d'onde associée à l'onde incidente est inférieure à la longueur de Debye : l'onde incidente affecte de façon individuelle les électrons du plasma induisant une diffusion « non collective ».

A la limite, lorsque  $\alpha_e \rightarrow 0$ , la contribution ionique s'annule ( $S_i(k) \rightarrow 0$ ), et la diffusion se fait à l'échelle de l'électron individuel. La composante électronique est donc celle qui prédomine (voir équation 2.86) : le profil résultant, gaussien, donne une indication directe de la fonction de distribution en vitesses des électrons, et sa largeur à mi-hauteur

$$\Delta\omega_{1/2} \approx 2k v_e = k \sqrt{2k_B T_e / m_e}$$

permet de déterminer directement la température  $T_e$ . La densité électronique  $N_e$  est alors directement proportionnelle à l'intensité totale du spectre de diffusion.

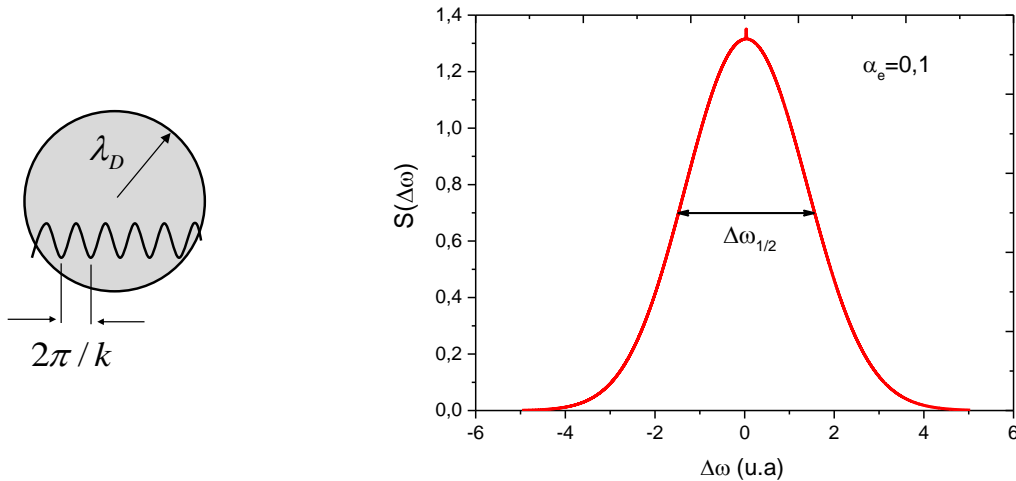


Fig. 2-15 : Spectre de diffusion Thomson pour  $\alpha_e \ll 1$  ;  $\lambda_D$  est la longueur de Debye.

2.4.4.2. Cas où  $\alpha_e \approx 1$

Dans ce cas de figure, la diffusion se présente sous forme de deux « bosses » pour la composante électronique qui préfigure les effets collectifs pour les valeurs de  $\alpha_e$  plus grandes. La composante ionique est au centre et présente un profil très étroit.

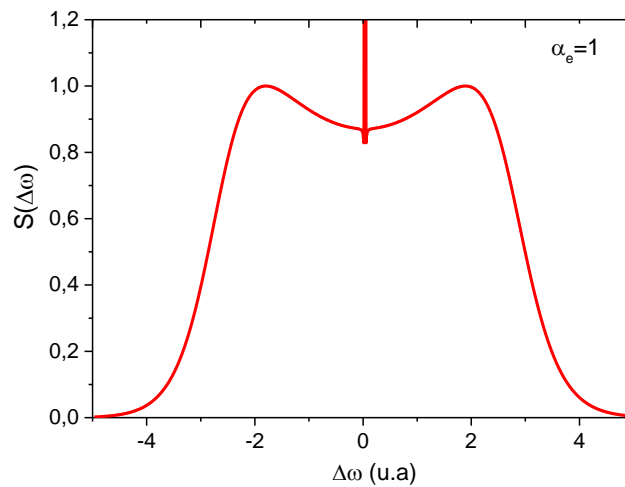


Fig. 2-16 : Spectre de diffusion Thomson pour  $\alpha_e \approx 1$

2.4.4.3. Cas où  $\alpha_e \gg 1 \Rightarrow \lambda \gg \lambda_{De}$  avec  $\lambda = 2\pi/k$

Dans ce cas l'onde électromagnétique incidente voit collectivement tous les électrons contenus dans une sphère de Debye. Le mouvement collectif de ces électrons sous l'effet de la radiation induit une diffusion dite « collective ». Dans cette configuration, la contribution des ions  $S_i(k)$  n'est pas nulle et la diffusion sur les électrons produit deux raies satellites symétriques et étroites, dont la position  $\pm \delta\omega$  par rapport à la fréquence incidente est donnée par la relation de Bohm et Gross liée à la dispersion des ondes de Langmuir :

$$\delta\omega = \omega_{pe} \cdot \sqrt{1 + \frac{3}{\alpha_e^2}} = \sqrt{\omega_{pe}^2 + 3k^2 \frac{k_B T_e}{m_e}} \quad (2.87)$$

où  $\omega_{pe}$  est la fréquence du plasma exprimée comme suit :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{N_e q_e^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

Pour des grandes valeurs de  $\alpha_e$ , nous avons  $\delta\omega \approx \omega_{pe}$ . Les pics satellites sont alors très éloignés de la longueur d'onde du rayonnement incident, et leur écart est directement fonction de la densité électronique, permettant une mesure directe de celle-ci.

La composante ionique est, quant à elle, déterminée par la valeur du paramètre  $\beta$  : pour  $T_e \gg T_i$ , elle est constituée de deux raies satellites qui correspondent aux ondes acoustiques ioniques dont l'amortissement Landau dans ce cas est négligeable. Dans le cas contraire  $T_e \leq T_i$ , l'amortissement Landau contribue à leur disparition, et à la limite où  $T_e \ll T_i$ , le profil est Gaussien et la mesure de sa largeur constitue une détermination de la température ionique.

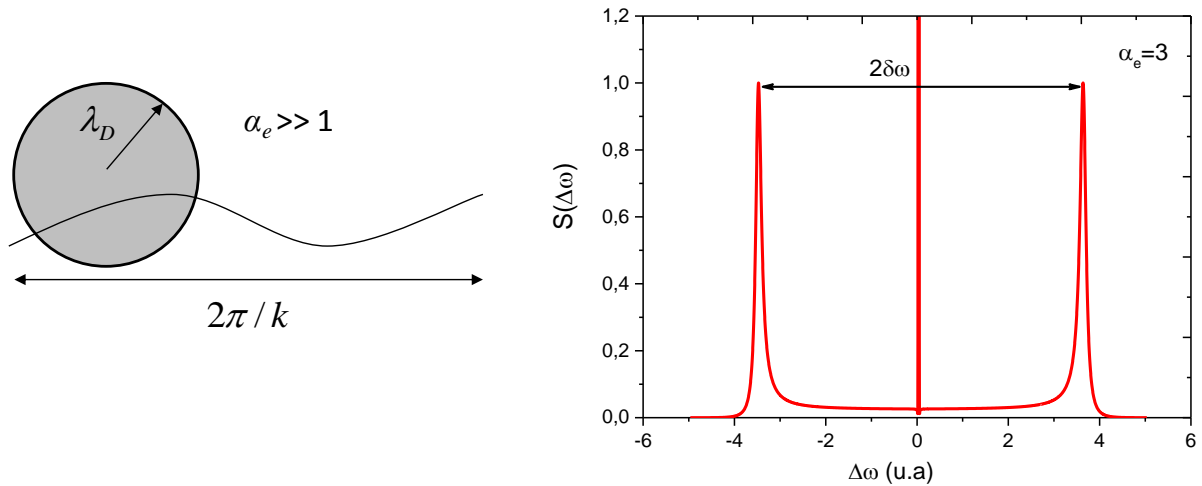


Fig. 2-17 : Spectre de diffusion Thomson pour  $\alpha_e \gg 1$  ainsi que la façon dont l'onde voit les électrons, avec  $\lambda_D$  la longueur de Debye.

La diffusion Thomson peut être utilisée comme outil de diagnostic très efficace de quasiment tous les plasmas thermiques, sans aucune hypothèse sur l'état d'équilibre du milieu, hormis le fait que les fonctions de distributions des vitesses soient maxwelliennes. Néanmoins, il est nécessaire, pour traiter correctement le spectre de diffusion enregistré, et d'estimer au préalable les valeurs du coefficient de diffusion Thomson  $\alpha_e$ .

Le Tableau 2-3 ci-dessous, donne les valeurs de  $\alpha_e$  pour la diffusion dans différentes sources de plasmas thermiques, sondées par le second harmonique d'un laser Nd : YAG ( $\lambda_L = 532$  nm) observé perpendiculairement au faisceau laser : si les tokamaks et les décharges lumineuses produisent des spectres non-collectifs, les plasmas d'arc ont un caractère au moins partiellement collectif, tandis que les plasmas induits par laser – sujets de cette étude – donnent clairement des spectres collectifs.



Chapitre 2 : Spectroscopie optique d'émission et diffusion Thomson

Source plasma	$N_e$ [m <sup>-3</sup> ]	$T_e$ [K]	$\alpha_e$
Tokamak	10 <sup>20</sup>	10 <sup>7</sup>	0,006
Décharges luminescentes	10 <sup>18</sup>	10 <sup>4</sup>	0,02
Plasma d'arc sous argon A pression atmosphérique	10 <sup>23</sup>	10 <sup>4</sup>	3
Plasma induit par laser	10 <sup>24</sup>	10 <sup>5</sup>	6

Tableau 2-3 : Paramètres de Diffusion Thomson pour quelques types de plasmas thermiques

### 2.4.5. Le chauffage du plasma par le laser sonde

L'utilisation de la diffusion Thomson n'est toutefois pas exempte de désavantages. En effet, à cause des faibles sections efficaces différentielles dans un plasma (Cf. Equation 2.65), il est nécessaire d'utiliser des lasers impulsionsnels de hautes puissances. Ces derniers peuvent considérablement perturber le plasma à travers l'absorption du rayonnement laser. Les processus d'absorption se décomposent de la façon suivante : absorption par résonance des transitions atomiques ou moléculaires ; ionisations simple et multi-photonique ; et processus inverse du rayonnement de freinage (Bremsstrahlung). Les deux premiers phénomènes contribuent à augmenter la densité électronique dans le plasma, tandis que l'IB (Inverse Bremsstrahlung) conduit au chauffage des électrons. On s'accorde aujourd'hui sur le fait que l'IB est l'effet majeur de la perturbation qu'apporte le faisceau laser sonde lors d'une expérience de diffusion Thomson. En supposant l'absence des phénomènes de refroidissement, Evans [105] et Kunze [111] expriment la limite supérieure de l'augmentation de température ( $T_e$ ) générée par le faisceau sonde de la façon suivante :

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{2}{3} \frac{E_L}{A} \frac{k_{IB}}{k_B T_e N_e} \quad (2.88)$$

où ici  $E_L$  représente l'énergie du faisceau laser tandis que  $A$  représente sa section d'interaction dans la région de plasma étudiée. Le coefficient d'absorption  $K_{IB}$  est donné par la relation suivante :

$$K_{IB} = \left( \frac{\pi}{54} \right)^{1/2} \frac{q_e^6 c}{m_e^2 \varepsilon_0^3 h} \frac{1}{\omega_L^3} \left( \frac{m_e}{k_B T_e} \right)^{1/2} \times \sum_z z^2 N_i^{(z)} N_e (1 - \exp(-\hbar \omega_L / k_B T_e)) \bar{g}_{ff}(\omega_L) \quad (2.89)$$

Dans cette expression  $N_i^{(z)}$  est la densité des ions au degré d'ionisation  $z$ ,  $\bar{g}_{ff}$  représente le facteur de Gaunt pour les transitions libres-libres, et  $\omega_L$  la pulsation du laser sonde. En remplaçant le coefficient d'absorption par sa valeur dans l'équation (2.88) on obtient :

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \left( \frac{2\pi}{243} \right)^{1/2} \frac{q_e^6 c}{m_e^{3/2} \varepsilon_0^3 h} \frac{E_L}{A} \frac{\sum_z z^2 N_i^{(z)}}{(k_B T_e)^{3/2}} \times \frac{1}{\omega_L^3} (1 - \exp(-\hbar \omega_L / k_B T_e)) \bar{g}_{ff}(\omega_L) \quad (2.90)$$

On remarque que l'augmentation de la température  $T_e$  dépend énormément des valeurs initiales des paramètres du plasma ( $T_e$  et  $N_e$ ) et de l'énergie du laser. On notera que  $T_e$  varie de façon non-linéaire avec l'énergie du laser sonde. Dzierzega [112] a effectué une simulation de cette variation en utilisant un laser Nd:YAG de longueur d'onde 532 nm et de durée d'impulsion 6 ns. La fluence de ce dernier a été fixée à 50 J.cm<sup>-2</sup> (elle correspond à  $2 \times E_L / A$  pour un faisceau supposé gaussien). Le résultat est présenté par la Fig. 2-18. Plus les densités initiales sont fortes et les températures qui leur correspondent faibles, plus l'effet de chauffage est important. Ainsi pour une densité électronique de départ de  $4 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> et une température d'environ 8000 K, le phénomène de chauffage entraîne une augmentation de la température égale à 100% de la valeur initiale. Cela signifie que dans ces conditions on peut aisément passer de 8000 K à 16000 K en raison du chauffage du plasma par le laser sonde.

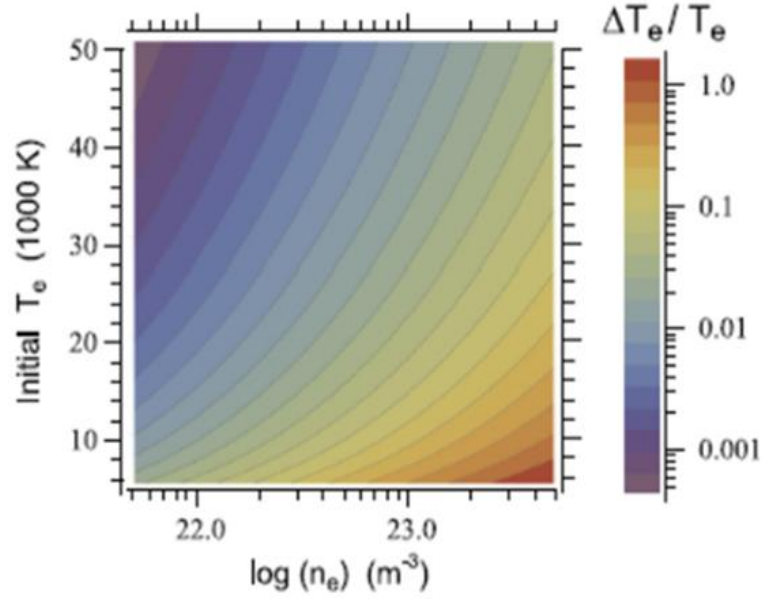


Fig. 2-18 :  $\Delta T_e/T_e$  en fonction de la densité électronique et de la température initiale. Les calculs ont été faits dans l'argon avec un laser Nd : YAG à 532 nm et de durée d'impulsion 6 ns. La fluence a été fixé à  $50 \text{ J.cm}^{-2}$ . Figure tirée de [112]

Pour aller plus loin dans la volonté de comprendre la perturbation apportée par le laser au plasma, Murphy [113] a introduit un modèle permettant d'estimer les changements sur les températures et densités électroniques ainsi que sur la composition du plasma.

Supposant d'une part que le profil spatial du faisceau incident est gaussien et que son profil temporel est une porte de largeur  $\tau_L$ , et d'autre part que les températures initiales des électrons et des lourds sont identiques, et considérant que les seuls effets notables de l'interaction du faisceau avec le milieu sont le chauffage des électrons par IB ainsi que les processus de refroidissement des électrons associés, Murphy [113] obtient alors l'équation d'évolution suivante

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{5}{2} k_B N_e T_e \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r K_e \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) + \frac{K_{IB} E_L}{A \tau_L} - W_{eh} - \sum_{i=1}^2 R_i E_{\infty i} - U \quad (2.91)$$

où  $E_L$  et  $\tau_L$  sont, respectivement, l'énergie de l'impulsion laser et sa durée ;  $A = \pi r_0^2$  la section d'interaction du laser ( $r_0 =$  rayon du faisceau) ;  $r$  la coordonnée radiale ;  $t$  le temps ;  $K_e$  et  $U$  sont, respectivement, la conductivité thermique de l'électron et le coefficient d'émission radiatif.  $E_{\infty i}$  est l'énergie d'ionisation de l'atome neutre ( $i = 1$ ) ou une fois ionisé ( $i = 2$ ) ;  $W_{eh}$  est le taux de transfert de l'énergie des électrons vers les particules lourdes par collisions inélastiques, et s'exprime sous la forme :

$$W_{eh} = 2 \frac{m_e}{m_h} \frac{3}{2} k_B (T_e - T_i) N_e v_{eh} \quad (2.92)$$

où  $m_e$ ,  $m_h$ ,  $T_e$ ,  $T_i$ ,  $N_e$  et  $v_{eh}$  représentent respectivement, la masse de l'électron, celle des particules lourdes, la température électronique, la température ionique (supposée identiquement égale à la température des lourdes), la densité électronique ainsi que la

fréquence de collision électrons - particules lourdes. Enfin,  $R_i$  est le taux d'ionisation des particules neutres ( $i = 1$ ) ou une fois ionisé ( $i = 2$ ) par impact électronique :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_1 = k_1 \left[ N_e N_0 - \left( \frac{N_0}{N_e N_1} \right)_{eq} N_e^2 N_1 \right] \\ R_2 = k_2 \left[ N_e N_1 - \left( \frac{N_1}{N_e N_2} \right)_{eq} N_e^2 N_2 \right] \end{array} \right. \quad (2.93)$$

où l'indice (eq) indique que les valeurs sont calculées à l'équilibre ;  $N_0$ ,  $N_1$  et  $N_2$  sont respectivement les densités de particules neutres, une fois ou deux fois ionisées ;  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de vitesse de première et seconde ionisation, disponible dans la littérature pour l'argon [114].

Ainsi l'équation (2.91) montre clairement que le phénomène du chauffage est non-linéaire puisqu'il s'accompagne dans le plasma d'effets induits qui refroidissent le milieu. Ce refroidissement se manifeste par quatre processus qui dépendent très fortement de la température électronique : conduction thermique, transfert d'énergie aux particules lourdes par collisions élastiques (contribue à augmenter la température des lourds), ionisation par impact électronique et émission radiative.

En résolvant l'équation 2.91 le modèle de Murphy fournit l'évolution de la température et de la densité électronique, ainsi que la répartition des espèces dans le plasma lors du passage de l'impulsion. En utilisant l'argon comme élément, le modèle de Murphy fournit les résultats présentés sur la Fig. 2-19.

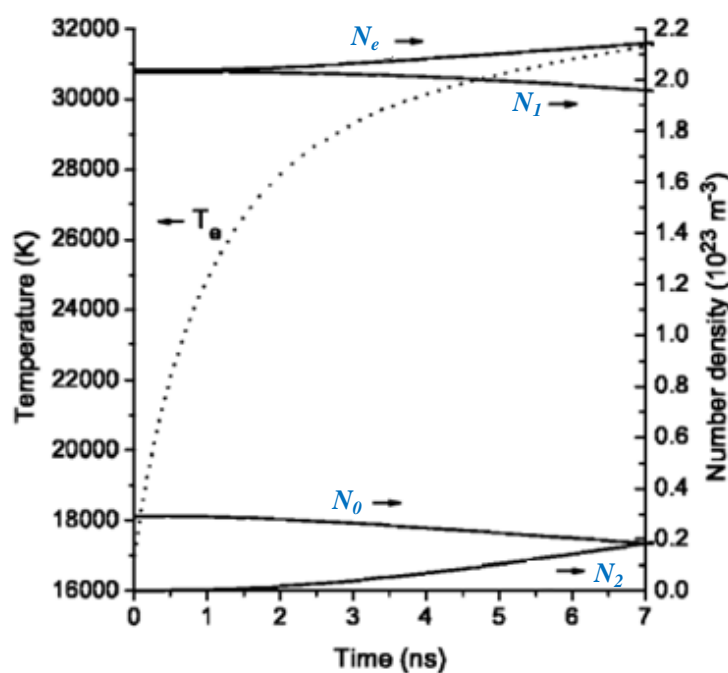


Fig. 2-19 : Evolution de la température et de la densité des espèces au centre d'un plasma d'argon lors du passage d'une impulsion de 7 ns. L'énergie du laser est fixée à 100 mJ. La température initiale est de 17000 K et  $N_e$ ,  $N_0$ , et  $N_1$  valent respectivement  $(2 ; 0,3 ; 2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Figure tirée de [115]

On remarque dans un premier lieu que le paramètre qui est le plus affecté est la température électronique. En effet, on peut observer que la température électronique augmente de façon continue tout au long de la durée de l'impulsion laser. Elle passe de 17000 K (au début de l'impulsion) à environ 31000 K à la fin de l'impulsion. Quant à la densité électronique, elle n'évolue quasiment pas les 3 premières nanosecondes et ensuite augmente mais beaucoup moins brutalement que la température. Les densités des espèces présentes dans le plasma voient également leurs proportions changer. L'argon neutre et celui une fois ionisé diminuent tandis que l'argon deux fois ionisé augmente. Cela prouve qu'il y a bien un phénomène d'ionisation dans le plasma qui augmente la densité des électrons et réarrange les proportions des espèces.

Pour s'affranchir du phénomène de chauffage et remonter aux paramètres non-perturbés du plasma, une première méthode consiste à faire une extrapolation linéaire jusqu'à la fluence nulle. La justification pour l'utilisation d'une extrapolation linéaire est donnée par Hughes [116]. En utilisant les résultats expérimentaux de Snyder [117] et Bentley [118] (expérience de diffusion Thomson dans un plasma d'arc éclatant dans argon), Murphy effectue une extrapolation de l'équation (2.91) jusqu'à la fluence nulle. Il en conclut que les valeurs obtenues par extrapolation linéaire ne peuvent réellement correspondre à celles du plasma non-perturbé. En effet il remarque que la température non perturbée donnée par extrapolation linéaire est supérieure de 2000 K à 6000 K à celle qu'il a obtenue par cette méthode. Cela prouve que le chauffage n'est donc pas linéaire mais dépend significativement de l'énergie déposée par l'impulsion laser.

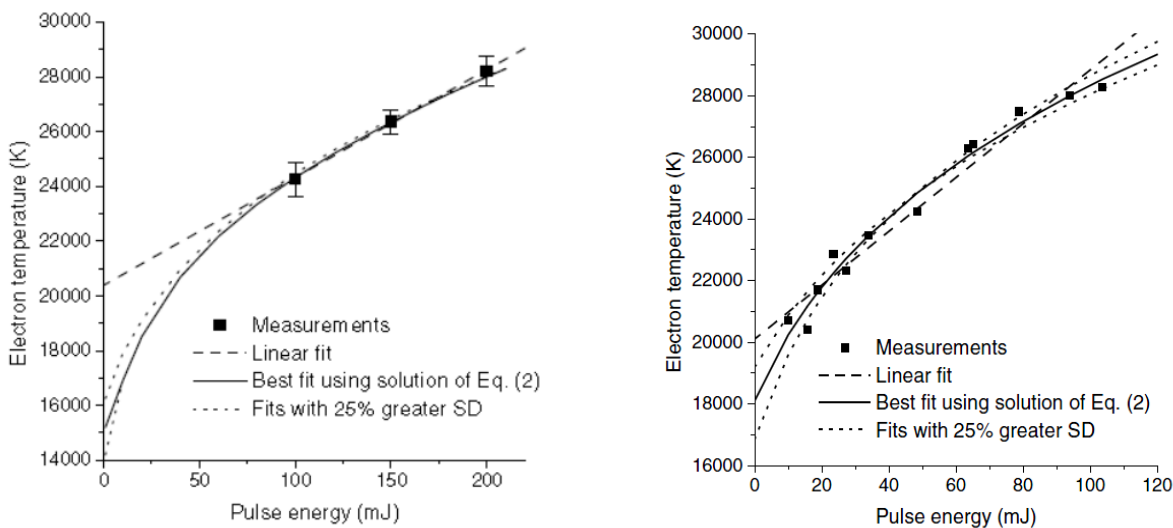


Fig. 2-20 : Extrapolation linéaire à fluence zéro ainsi que l'ajustement par l'équation 2.68. Cas d'un plasma d'argon. Mesures expérimentales tirée de [115]

Les prévisions de Murphy ont été validées expérimentalement par Dzierzega *et al* [101] dans un plasma d'arc éclatant dans l'argon à pression atmosphérique. Les auteurs ont déterminés les variations temporelles de densité et de température électroniques au cours de l'impulsion laser ( $\lambda_L = 532 \text{ nm}$  ;  $\tau_L = 6 \text{ ns}$ ) (Cf. Fig. 2-21) : alors que la densité électronique ne subit qu'une augmentation de quelques pourcents, la température électronique augmente significativement le long de l'axe du faisceau laser en raison de chauffage du plasma, et ce d'autant plus que la densité électronique initiale est plus élevée. La densité d'électrons initiale (dans le plasma non perturbé) a alors été déterminée en moyennant les variations temporelle

de  $N_e$  dans le faisceau laser (hormis pour les énergies laser les plus élevées). En revanche, la température électronique initiale a été déterminée en étudiant l'évolution temporelle de  $T_e$  pendant l'impulsion laser, puis par extrapolation des résultats à l'origine de l'impulsion.

Comparés aux résultats obtenus par extrapolation classique à énergie laser nulle, la méthode proposée par Dzierzega *et al* [101] donne finalement des températures très proches de celles obtenues par des méthodes classiques de spectroscopie optique d'émission, mais également par modélisation ou comparaison des données attendues dans l'hypothèse d'ETL, classiquement admise dans ce type de plasma (Cf. Fig. 2-22). En effet en se référant à la Fig. 2-22, on observe que pour une température à l'ETL de 14000 K, la méthode par extrapolation linéaire à l'énergie nulle fournit une température d'environ 19000 K, la température obtenue par extrapolation à l'origine de l'impulsion Thomson donne une température très proche de 14000 K.

Ce résultat, qui constitue une avancée majeure dans le rapprochement souhaité entre les paramètres DT et SOE, doit être nuancé puisque le plasma étudié était généré par décharge électrique et était stationnaire. Or les plasmas générés par laser, transitoire, ont une nature totalement différente.

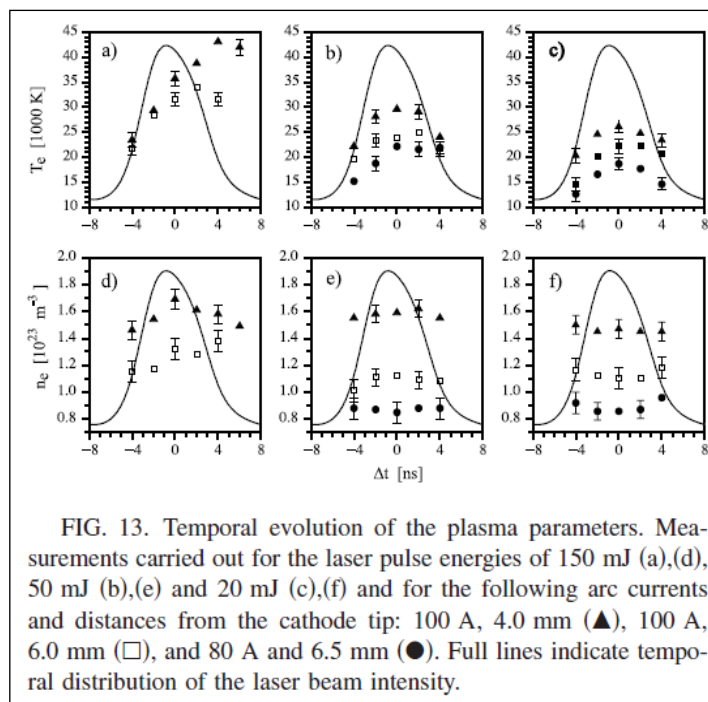
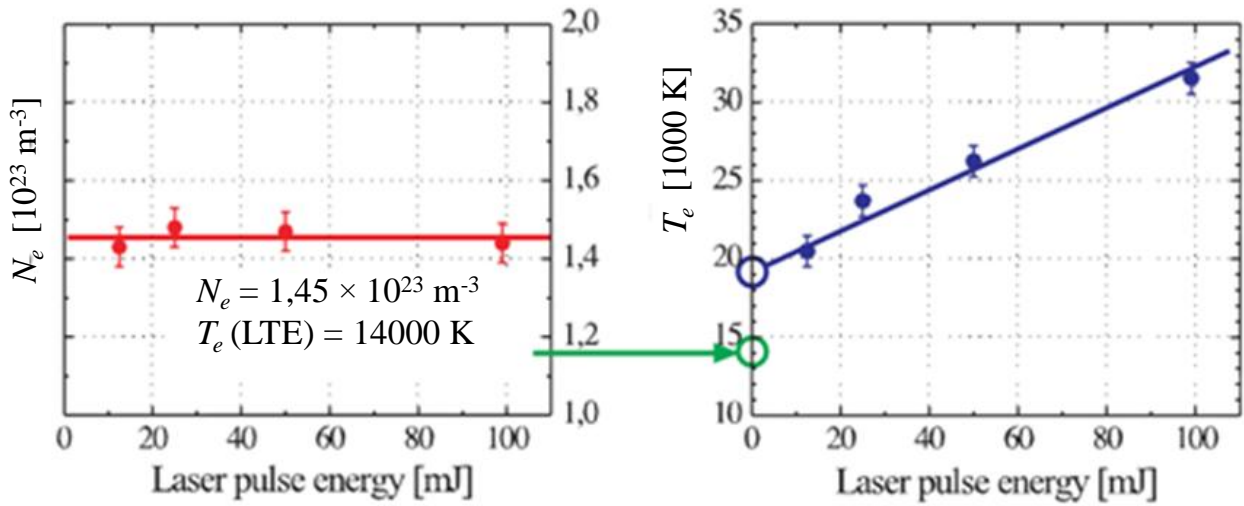
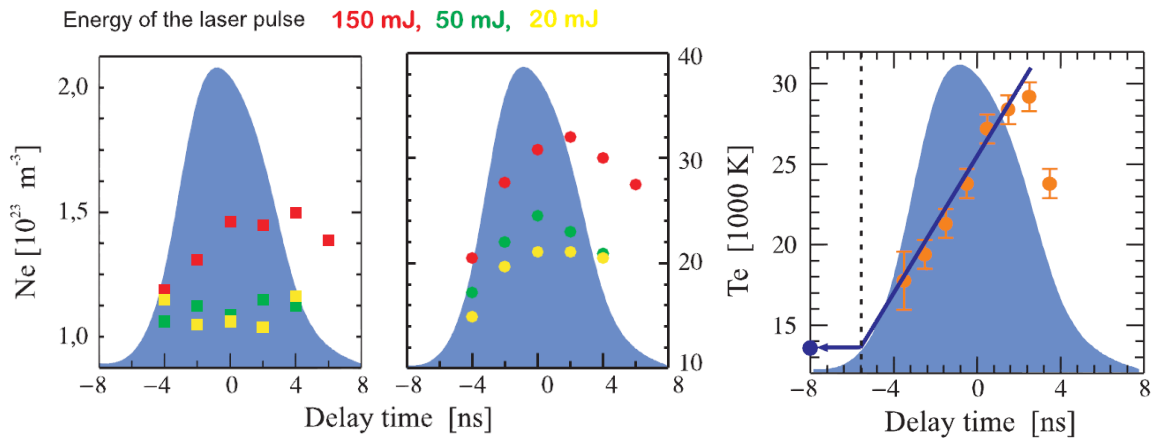


Fig. 2-21 : Evolution temporelle des paramètres du plasma au cours de l'impulsion Thomson dans un plasma d'arc fonctionnant dans l'argon à pression atmosphérique. Figure tirée de [101]



a)  $N_e$  et  $T_e$  en fonction de l'énergie de l'impulsion laser : Interpolation à énergie laser nulle



b) Evolution temporelle des paramètres du plasma au cours de l'impulsion Thomson, et extrapolation au début de l'impulsion.

Fig. 2-22 : Prise en compte du chauffage du plasma par l'impulsion Thomson. Figure tirée de [119]

## 2.5. Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentées la spectroscopie optique d'émission et la diffusion Thomson. Une bonne connaissance de ces techniques était primordiale, puisque dans ces travaux, elles ont été très largement utilisées pour la caractérisation des plasmas induits par laser.

La SOE est une technique non intrusive, facile à mettre et en place et permettant la caractérisation de tout type de plasma. Ces facilités lui ont permis de devenir très populaire auprès des chercheurs et des industriels de tous bords. Toutefois, elle présente des limitations qui dans certains cas peuvent être très préjudiciables. En effet, dans un premier temps, elle dépend fortement de l'état d'équilibre dans le plasma car le calcul des paramètres du plasma (température, densité, composition) fait l'hypothèse de l'équilibre. Deuxièmement, l'intensité des spectres enregistrés est intégrée latéralement le long de la ligne de visée. Pour obtenir les valeurs locales des intensités, la procédure d'inversion d'Abel est nécessaire. Cette procédure consomme beaucoup de temps, suppose une symétrie cylindrique pour le plasma, et induit aussi des erreurs supplémentaires intrinsèques au calcul numérique. Ces erreurs sont notables au niveau de l'axe de symétrie.

La diffusion Thomson de son côté présente l'avantage de ne pas dépendre de l'état d'équilibre du plasma. C'est une technique avec une très grande résolution spatiale et temporelle, qui ne nécessite a priori pas l'utilisation des méthodes d'inversion. Les paramètres du plasma sont déduits facilement à partir des spectres de diffusion Thomson. Cependant, les faibles sections efficaces imposent l'utilisation des lasers de hautes puissances qui peuvent générer un échauffement du plasma, qu'il sera nécessaire d'évaluer pour remonter aux valeurs correctes de  $N_e$  et  $T_e$  du plasma non-perturbé. Contrairement à la SOE le dispositif expérimental est difficile à mettre au point.

L'utilisation in situ de la DT dans le cadre des techniques LIBS est évidemment inenvisageable, compte tenu de la complexité du dispositif expérimental. Néanmoins, la comparaison des deux méthodes en laboratoire, devrait permettre de déterminer le domaine d'applications de la LIBS, qui suppose dans son traitement l'ETL dans le milieu.



## Chapitre 3 : Dispositif expérimental

### **3. Dispositif expérimental**

#### **3.1. Présentation générale du dispositif**

Le dispositif expérimental utilisé lors de ces travaux est présenté ci-dessous. Il est composé de façon générale de deux lasers Nd-YAG, d'une chambre de réaction, d'une multitude d'optiques pour guider les faisceaux laser et d'un système d'acquisition et de synchronisation. En effet, un premier laser génère le plasma tandis qu'un second vient le sonder. L'émission propre du plasma ainsi que la diffusion du second laser sur ce même plasma sont collectées via un spectromètre équipé d'une caméra ICCD. Cette expérience est très difficile à mettre en place notamment quand il s'agit de croiser deux impulsions laser avec des dimensions très faibles dans la chambre de réaction, et cela de façon simultanée. Par la suite, chacun des composants du dispositif fera l'objet d'une présentation quant à son rôle et son fonctionnement.

Des plasmas induits par laser sur des cibles gazeuses et solides étant étudiés lors de cette thèse, le dispositif expérimental change selon la nature de la cible. Nous avons donc décidé de montrer deux variantes du dispositif expérimental. L'une consacrée au claquage dans des gaz (ici dans l'argon et l'azote), et l'autre l'ablation des cibles solides. Les Fig. 3-1 et Fig. 3-2 représentent respectivement les deux cas.

Les différences majeures entre les deux dispositifs résident d'abord sur l'utilisation ou non d'une chambre étanche pour la génération du plasma. En effet lors de l'étude du plasma d'un gaz spécifique il faut obligatoirement utiliser une chambre étanche qui a préalablement été pompée afin d'obtenir un milieu qui ne contient que l'élément désiré. Les plasmas de claquage ont donc été générés dans cette chambre dite « chambre LIBS » tandis que l'ablation a lieu à l'air libre. Une autre différence vient du fait que le support de la cible métallique est doté d'un mouvement de rotation qui permet d'effectuer chaque tir successif laser sur une surface intacte de la cible. Nous avons également remarqué que la rotation de la cible permettait d'obtenir un plasma plus stable. Le plasma d'ablation émettant une partie de la matière ablatée sous forme de projections, il est judicieux pour les optiques de ne pas trop les approcher de ce dernier. Ainsi la lentille de focalisation utilisée pour l'ablation a une focale de 15 cm quand elle est de 8 cm pour le claquage.

Enfin l'ensemble lentille/cible est disposé sur une platine de translation qui permet de choisir la zone de plasma (distance à la cible) sondée par diffusion Thomson.

Pour finir, des miroirs sphériques ont été utilisés à la place de miroirs plans et de lentilles devant le spectromètre, afin de s'affranchir des problèmes liés à la chromaticité puisque nous devons travailler à la fois dans le visible et dans l'ultraviolet (Cf. Fig. 3-1 et Fig. 3-2).

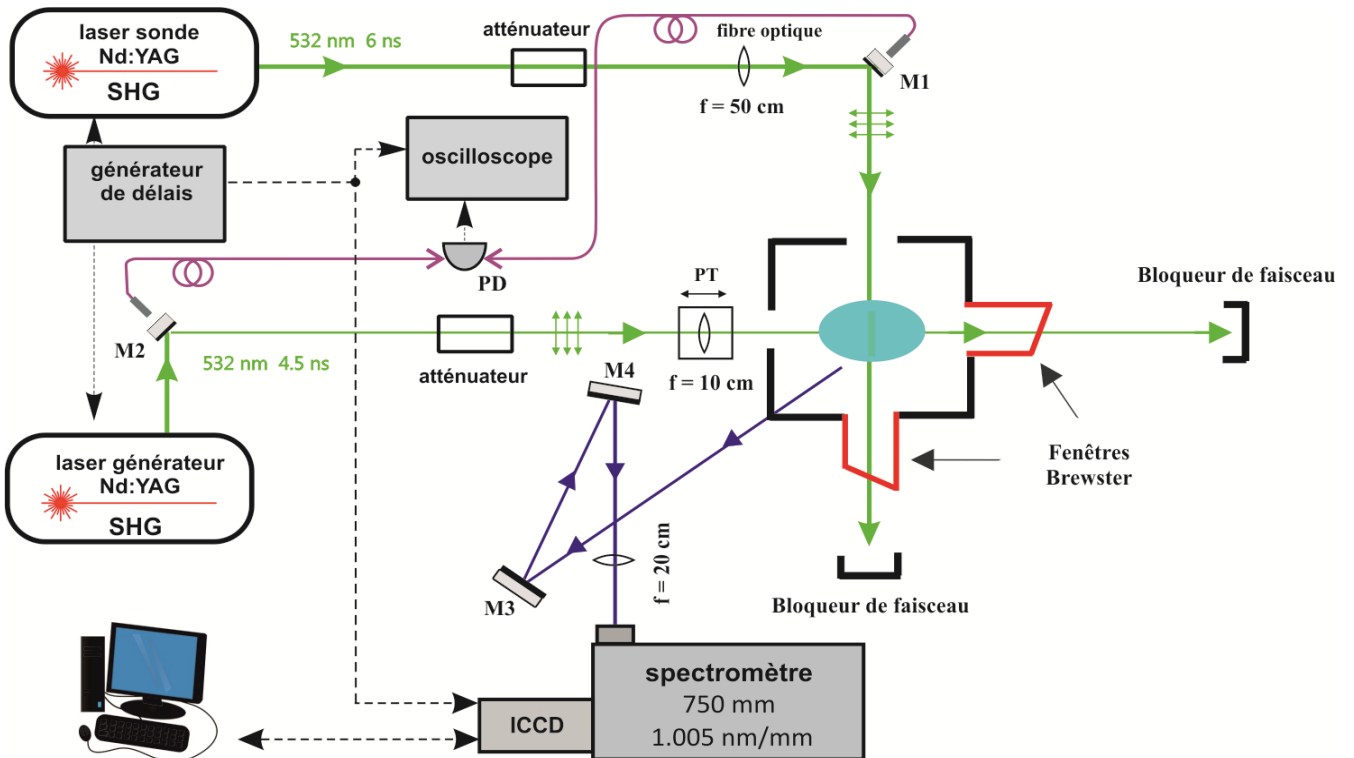


Fig. 3-1 : Dispositif expérimental pour le cas du claquage laser. PD (photodiode) ; PT (Table de Translation) ; M1, M2, M3, M4 (Miroirs plans)

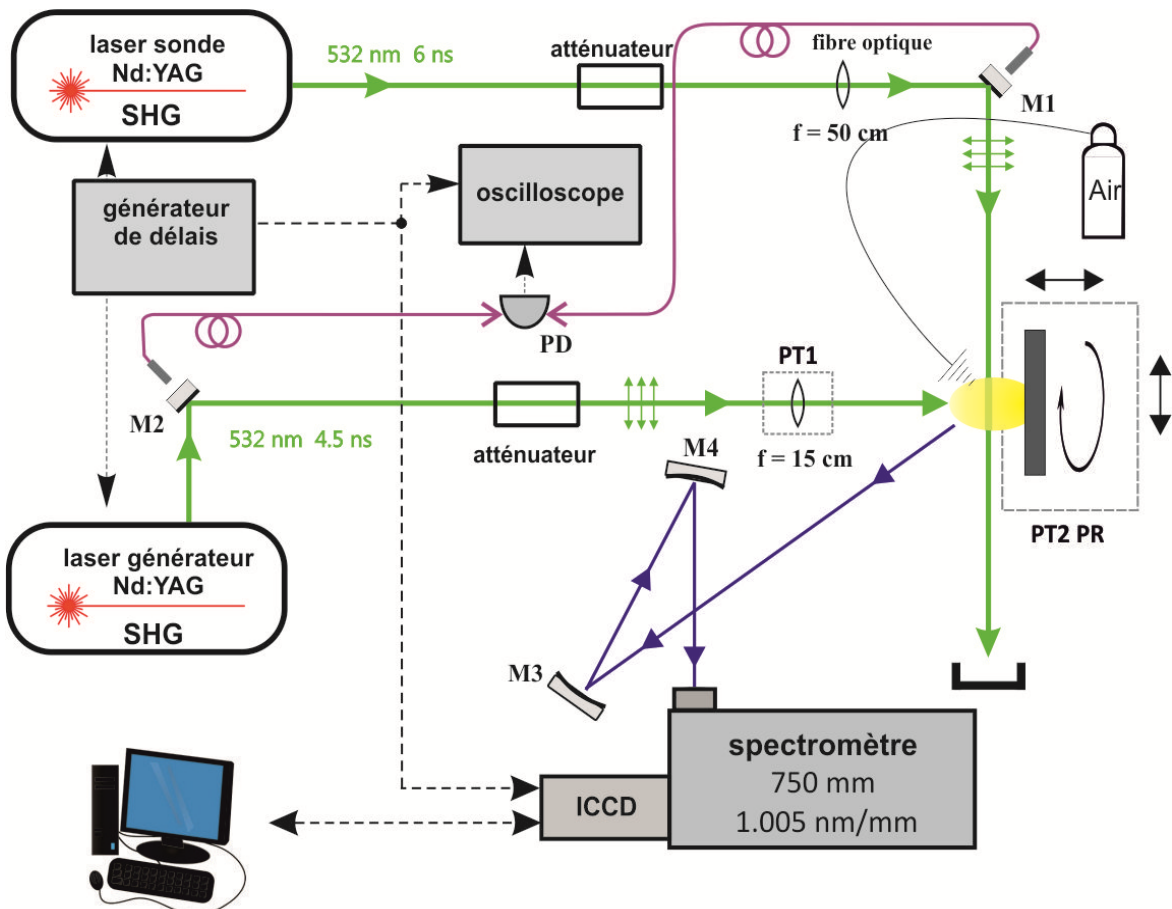


Fig. 3-2 : Dispositif expérimental dans le cas de l'ablation. PD (photodiode) ; M1, M2 (Miroirs plans) ; M3, M4 (Miroirs sphériques), PT1 (Table de translation de la lentille de focalisation) ; PT2 (Table de translation de la cible) ; PR (Table de rotation de la cible)

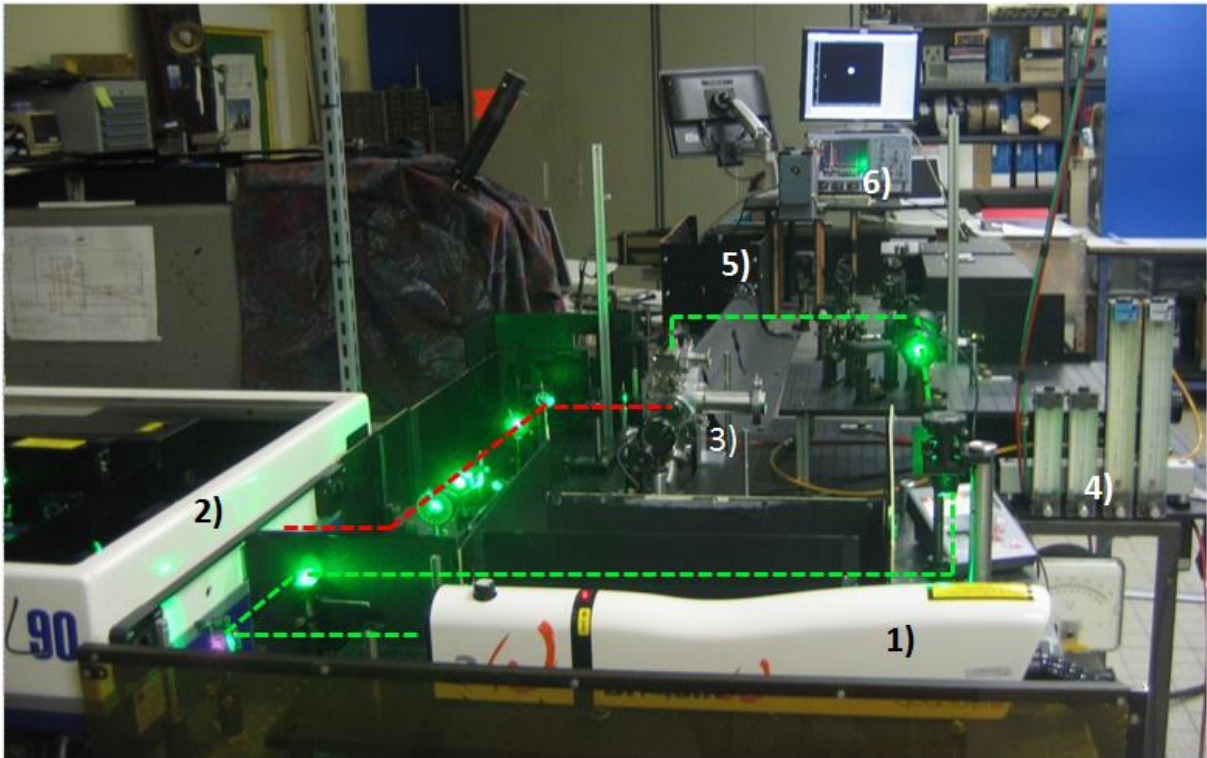


Fig. 3-3 : Photo du dispositif expérimental. -1) Laser sonde Nd : YAG à 532 nm -2) Laser générateur Nd : YAG à 532 nm -3) Chambre d'expérimentation LIBS -4) Débitmètre servant à contrôler l'arrivée des gaz -5) Entrée du spectromètre équipé d'une camera ICCD -6) Oscilloscope numérique.

### 3.2. Les lasers

Le laser pour générer le plasma (dénommé par la suite « laser plasma » ou « laser générateur ») est un Nd:YAG (brillant B<sub>0</sub> de Quantel) délivrant une énergie maximale de 900 mJ pour le mode fondamental à 1064 nm. Dans le cas de nos travaux, le second harmonique à 532 nm est utilisé. L'énergie maximale pour cette configuration est de 450 mJ. L'impulsion dure 6 ns pour une fréquence de répétition de 10 Hz. Le faisceau à la sortie de la tête laser est guidé par un système composé de lentilles, de miroirs et de systèmes de polarisation, jusqu'à la chambre de réaction. Ainsi, au point de focalisation de la lentille de focale 8 cm, le faisceau fait 44  $\mu\text{m}$  de diamètre (FWHM : largeur totale à mi-hauteur du maximum d'intensité). De même, afin d'être sûrs de la quantité d'énergie déposée sur la cible, un polariseur Glan-Thompson couplé avec une lame quart d'onde est utilisé.

Le laser pour obtenir la diffusion Thomson (dénommé par la suite « laser Thomson » ou laser « DT ») est également un Nd-YAG (Brillant B de Quantel) délivrant des impulsions d'une durée de 4,5 ns avec une énergie maximale de 360 mJ et 200 mJ pour respectivement 1064 nm et 532 nm (Cf. Fig. 3-4). Sa fréquence de répétition est de 10 Hz. L'énergie est aussi contrôlée par un polariseur de Glan-Thompson et une lame quart d'onde. Le diamètre de la tâche focale de ce faisceau à travers la lentille de 50 cm est de 440  $\mu\text{m}$ . Nous avons travaillé avec le mode externe du laser en utilisant un signal déclencheur donné par le générateur de délais. Dans ce mode, les deux lasers sont couplés, le fonctionnement de l'un entraînant celui de l'autre. En guise d'exemple la Fig. 3-4 montre les caractéristiques du laser sonde. Ici QS désigne « Q-Switch » qui correspond au mode déclenché du laser permettant de produire un faisceau sortant pulsé [120], tandis que FL qui désigne « flash lampes » représente les lampes flash utilisées comme moyen de pompage du laser.

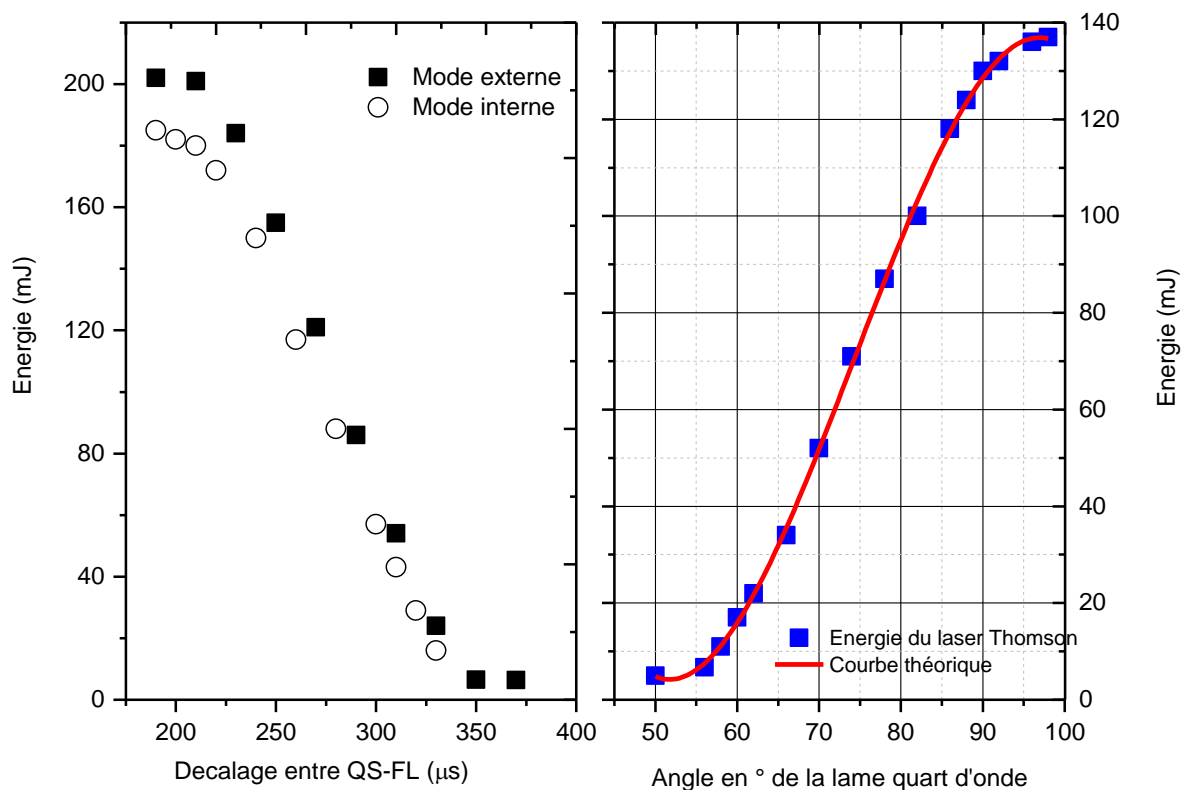


Fig. 3-4 : Modes de fonctionnement du laser Thomson et contrôle de l'énergie par la lame quart d'onde

### 3.3. La chambre de réaction PIL

La chambre de réaction est un dispositif fabriqué en aluminium avec six hublots en verre de silice fondu. Le vide est fait à l'intérieur de cette chambre et elle est ensuite remplie par le gaz désiré. Les hublots doivent supporter le vide poussé dû au pompage mais aussi avoir des seuils de dommage élevés à cause des impulsions laser utilisées. Rappelons que ces impulsions sont caractérisées par des hautes puissances et de fréquences de répétitions élevées. D'autre part, un des problèmes majeurs à résoudre dans le cadre de LIBS, et plus particulièrement lors de la recherche du signal de diffusion Thomson (DT), est celui posé par les réflexions. Pour cela deux cellules Brewster ont été utilisées après le hublot de sortie du faisceau plasma et celle du faisceau Thomson. Ces cellules, dites de « Brewster », ont pour spécificité de transmettre toute la lumière incidente. Elles sont réalisées de telle sorte que l'incidence des faisceaux sur les hublots se fasse à l'angle de Brewster avec une polarisation dans le plan d'incidence : dans ces conditions, la réflexion partielle disparaît et le faisceau est totalement transmis. Plus de détails sur l'angle de Brewster ainsi que sur la polarisation de la lumière peuvent être trouvés ici [121-122]. Toutefois cette seule précaution n'est pas suffisante pour avoir le minimum de réflexion. Ainsi sont utilisés, en complément, des diaphragmes noirs cylindriques pouvant être glissés dans les hublots avant de mettre en place la fenêtre en verre, afin d'éviter les réflexions et diffusions intempestives.

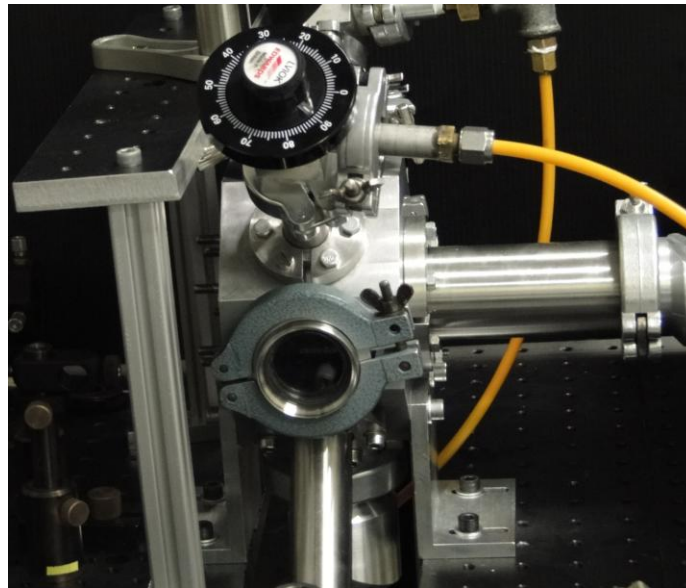


Fig. 3-5 : Chambre LIBS pour le claquage

### 3.4. Spectroscopie et imagerie

#### 3.4.1. Le spectromètre

L'expérimentation lors de ce travail de thèse étant réalisée sur deux sites différents (Bourges et Cracovie) les spectromètres utilisés présentent de très légères différences. Le spectromètre de Bourges, Acton SP 2750 en montage Czerny-Turner et de focale 750 mm, dispose d'une tourelle montée de trois réseaux à savoir 1200 trait/mm (avec une résolution de 0,023 nm à 435,8 nm et une dispersion de 1,1 nm/mm et blazé à 300 nm), 2400 trait/mm (avec une résolution de 0,012 nm, une dispersion de 0,4 nm/mm, et blazé à 240 nm) et

3600 trait/mm (avec une résolution de 0,005 nm, une dispersion de 0,31 nm/mm et blazé dans l'ultraviolet). La fente d'entrée des spectromètres est réglable grâce à une vis micrométrique avec un pas de 10  $\mu\text{m}$  et offre une ouverture maximale de 3 mm. Celui utilisé à Cracovie possède les mêmes caractéristiques que celui présenté ci-dessus à la différence près que le réseau à 3600 trait/mm est remplacé par un réseau à 150 trait/mm (avec une résolution de 0,12 nm, une dispersion de 8,8 nm/mm, et blazé à 300 nm). Lors de nos expérimentations (sur les deux sites), l'ouverture de la fente a le plus souvent été fixée à 30  $\mu\text{m}$  même si quelquefois pour des raisons diverses (forte luminosité du plasma, signal DT faible) elle a pu être réajustée. De même le réseau 1200 trait/mm a été utilisé tout au long des expérimentations, les autres n'ayant servi qu'accessoirement. L'intérêt de réseaux 2400 et 3600 trait/mm réside dans le fait qu'ils offrent une plus grande résolution spectrale et permettent parfois de séparer des raies d'émission proches en longueur d'onde. En ce qui concerne le réseau 150 trait/mm, son utilisation s'est avérée intéressante quant on voulait observer l'émission du plasma de façon globale, mais alors au détriment de la résolution.

### 3.4.2. La caméra ICCD

Les spectromètres utilisés à Bourges et à Cracovie sont tous les deux équipés de caméras intensifiées PI-MAX. La caméra de Bourges est équipée d'une matrice carrée faisant  $512 \times 512$  pixels (avec un pixel mesurant 19  $\mu\text{m}$ ) tandis que la matrice de celle de Cracovie fait  $1024 \times 1024$  pixels (un pixel mesurant 13  $\mu\text{m}$ ). De même les photocathodes équipant les deux caméras sont différentes. Hormis ce détail, elles présentent les mêmes propriétés et ont été utilisées de la même façon. Nous ne présenterons donc qu'une seule d'entre elles : celle de Bourges. Ainsi, cette dernière peut fonctionner soit en mode « Gate » (c'est-à-dire déclenché par un signal interne ou externe) ou bien en mode « Shutter » (en recevant directement la lumière mais en ajustant le temps d'exposition). Dans le mode « Gate » l'ouverture minimale de l'intensificateur de la caméra est de 2 ns, permettant ainsi d'observer des phénomènes très rapides. Dans notre cas nous avons le plus souvent travaillé en mode « Gate » avec un signal de déclenchement externe fourni par le générateur de délai (présenté ci-dessous) fixé à 100 ns avant le Q-Switch du laser sonde. En ajustant ensuite le délai et le temps d'ouverture de l'intensificateur, il est alors possible d'observer les différentes phases d'évolution du plasma intégrées sur plusieurs impulsions. Lors des acquisitions une attention particulière a été portée à la largeur de la porte pour éviter de collecter un bruit trop important.

### 3.4.3. Le système de synchronisation des impulsions laser

Afin de synchroniser le déclenchement de la caméra ICCD et les impulsions laser, un générateur de délai (DG645) est utilisé. Ce générateur peut fournir des impulsions hautement définies avec des fréquences de répétitions pouvant atteindre 10 MHz. Le schéma temporel est observable sur la Fig. 3-6. Le générateur fournit un signal qui va déclencher de façon externe les lampes flash du laser « générateur » et qui démarrera le Q-Switch 350  $\mu\text{s}$  après. Ce temps de 350  $\mu\text{s}$  correspond au décalage entre lampes flash et Q-Switch fournissant le maximum d'énergie laser. Pour le laser Thomson, il est de 190  $\mu\text{s}$ . Pour sonder les différents instants du plasma induit par laser, il suffit ensuite de « jouer » sur le décalage temporel au niveau du délai « C ». Pour notre dispositif expérimental, compte-tenu des chemins optiques, un délai de 130,065  $\mu\text{s}$  correspond à la coïncidence de l'impulsion Thomson avec les tous premiers instants du PIL. Le signal de déclenchement des caméras ICCD est fixé à 100 ns avant le Q-Switch du laser Thomson (Cf. Section 3.4.2). En adaptant ensuite le délai et la

durée d'acquisition de l'intensificateur, il est alors possible de récupérer le signal diffusé, soit globalement sur toute l'impulsion Thomson, soit en balayant temporellement cette impulsion.

Pour ajuster au mieux toute la synchronisation des différents signaux de déclenchement, la visualisation de la porte de la camera ICCD et des impulsions lasers est faite à l'aide des photodiodes placées derrière les miroirs M1 et M2 (Cf. Fig. 3-1 et Fig. 3-2) et reliées à un oscilloscope LeCroyWaverunner-2 LT584L 4 voies (bande passante 1 GHz, fréquences d'échantillonnage 4 GS/s).

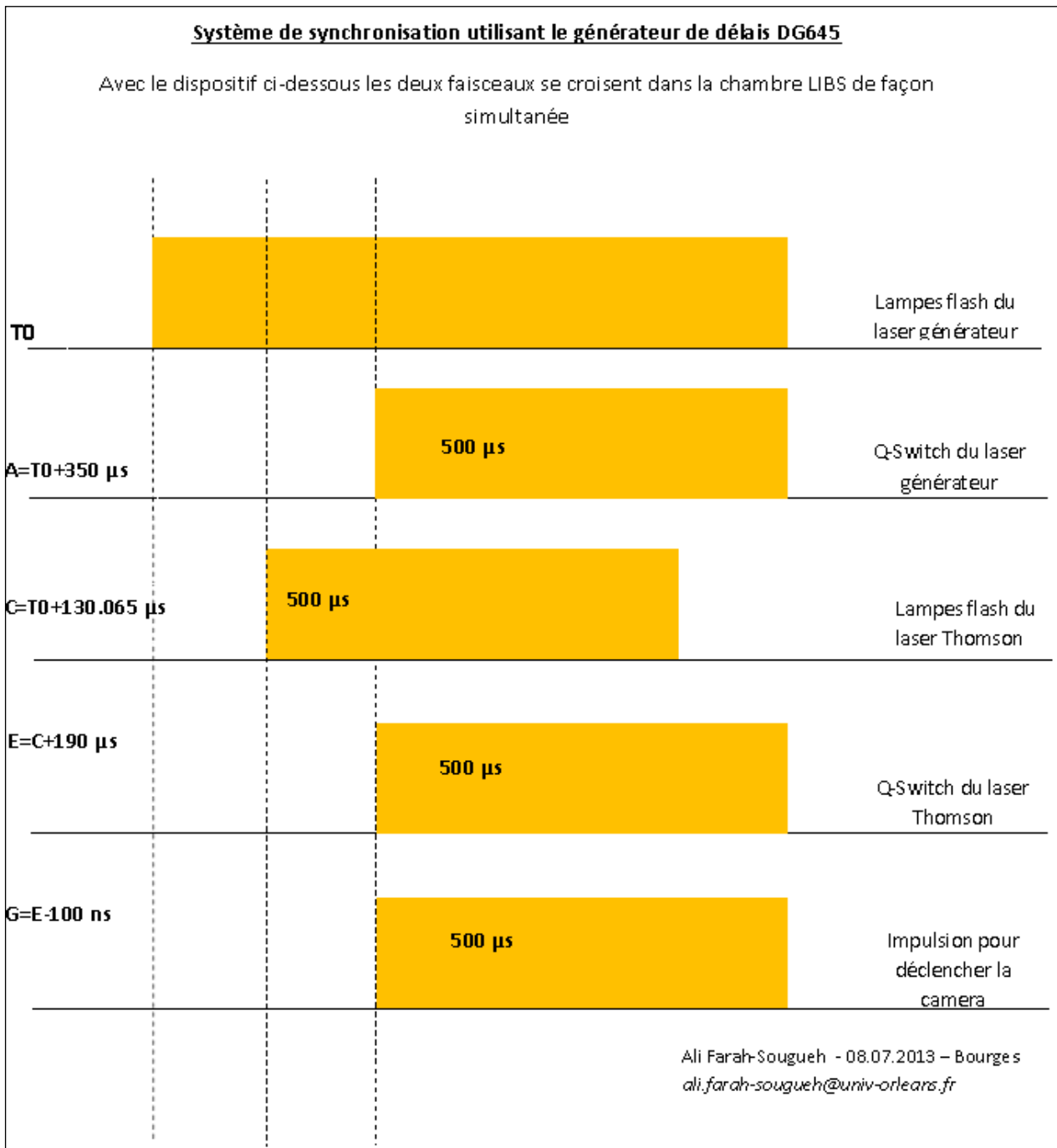


Fig. 3-6 : Synchronisation en temps du dispositif expérimental



### 3.4.4. Imagerie

L'imagerie du plasma et du faisceau sonde est faite en utilisant la caméra ICCD, en se mettant à l'ordre zéro du spectromètre et en ouvrant totalement la fente de ce dernier. Cette imagerie est faite dans une direction perpendiculaire au faisceau Thomson. Le grossissement du système est de 1,3. La photocathode de la caméra reçoit une quantité non négligeable de lumière : il faut donc ajuster les paramètres gain et temps d'exposition afin de ne pas avoir de phénomènes de saturation qui peuvent être dommageables pour la caméra. On peut aussi grâce à la caméra observer, soit l'évolution de la plume plasma, soit choisir l'endroit du plasma que l'on souhaite sonder par diffusion Thomson ou par spectroscopie optique d'émission. Pour ce faire, le délai de 130,065  $\mu$ s est fixé comme instant zéro (ou début du plasma). Ensuite en partant de ce délai, il suffit d'ajouter à ce dernier (via le générateur de délai et l'instant C) l'instant du plasma après claquage que l'on souhaite investiguer.

De même pour obtenir des spectres de qualité en DT ou en émission, il est nécessaire d'avoir la meilleure mise au point à l'entrée du spectromètre. Une première étape a consisté à illuminer un objet avec un motif à la place du plasma et ainsi de faire la mise au point avec la lentille (dispositif claquage : Cf. Fig. 3-1 ) ou le miroir sphérique (dispositif ablation : Cf. Fig. 3-2) devant l'entrée du spectromètre. Dès lors qu'on a essayé d'obtenir le signal DT, la mise au point faite avec cette méthode s'est avérée assez grossière. Il a donc fallu trouver un moyen de l'ajuster. Ainsi pour plus de précision, nous avons laissé le faisceau sonde en marche et ajusté la mise au point sur la meilleure image du faisceau DT (visible par diffusion Rayleigh sur le gaz environnant, hors claquage laser).

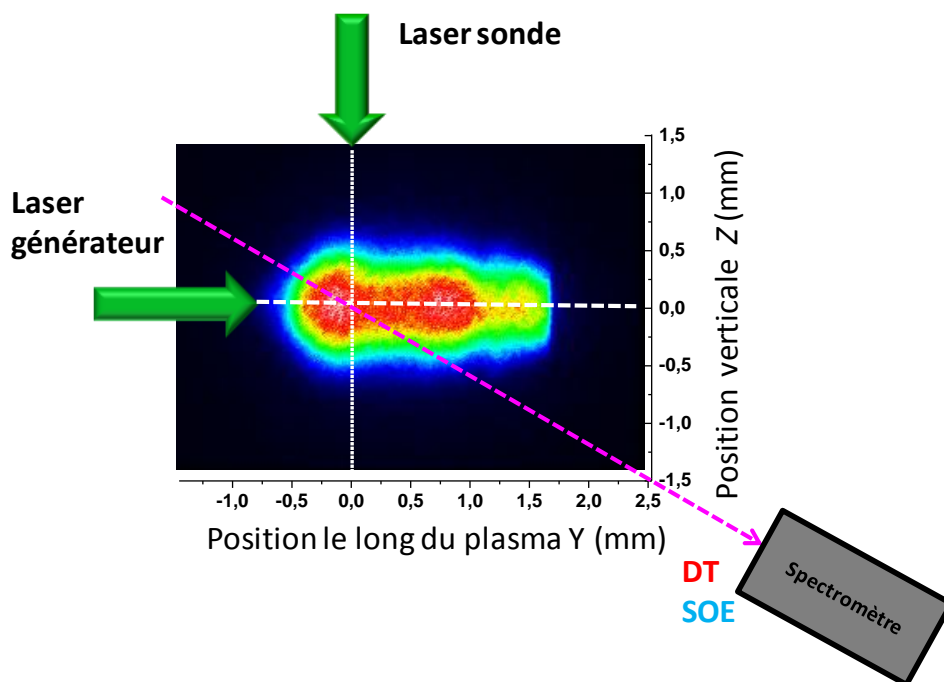


Fig. 3-7 : Schéma de la SOE et DT sur le plasma

### 3.4.5. Spectroscopie optique d'émission et diffusion Thomson

#### 3.4.5.1. Méthodologie

Le spectromètre et la caméra permettent la collection des spectres d'émission et de diffusion Thomson. En ce qui concerne la SOE, un travail préparatoire de reconnaissance des raies intéressantes a été fait, cela dépendant bien entendu de la cible étudiée. Ainsi seules les régions spectrales avec un intérêt pour le diagnostic sont enregistrées. Pour ce faire le premier ordre du réseau 1200 trait/mm est utilisé.

Pour les gammes spectrales supérieures à 400 nm, un filtre coupant les ultraviolets est utilisé afin de ne pas avoir le second ordre du réseau dans les tranches spectrales investiguées. Des temps d'ouverture de la caméra évitant de trop accumuler le fond continu émis par le plasma ont également été utilisés. Ces temps sont bien sûr fonction de l'instant d'investigation après le claquage. D'après nos estimations le temps d'ouverture optimal représente environ 3% de l'instant d'investigation.

La collecte du signal de diffusion est faite à  $\theta = 90^\circ$  par rapport au faisceau Thomson. Le choix de la direction d'observation n'est pas aléatoire. Elle est motivée notamment pour obtenir une diffusion qui soit « collective » (Cf. Section 2.4).

Le signal Thomson étant faible, une précaution particulière est prise (cf paragraphe ci-dessus) en ce qui concerne les lumières parasites. D'autre part, l'émission du plasma étant très souvent forte, le signal DT peut facilement être noyé dans le rayonnement ambiant; il faut donc utiliser des durées d'acquisition sur la caméra qui soient petites. D'après nos calculs une ouverture de porte de la caméra égale à 8 ns s'est avérée être la durée optimale pour avoir le meilleur rapport signal (DT) sur bruit (incluant l'émission du plasma). Les spectres DT ont été collectés sur une plage spectrale centrée sur 532 nm (la longueur d'onde du laser) ayant une dimension de 13,3 nm. La résolution spatiale le long du faisceau sonde était de 25  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ . L'ouverture de la fente pour la collecte des spectres DT était généralement comprise entre 25 et 50  $\mu\text{m}$ .

Toujours dans le souci d'obtenir un signal DT de bonne qualité, des précautions spécifiques doivent être prises quant à la polarisation du faisceau générateur et celui qui va sonder le plasma. En effet lors d'une collecte de la lumière diffusée à une direction de  $90^\circ$ , les polarisations du faisceau sonde et générateur doivent être perpendiculaires. De cette façon on obtient la polarisation de la lumière diffusée qui est parallèle à la direction d'observation.

#### 3.4.5.2. Fonction d'appareil et calibration du système

Afin de prendre en compte l'élargissement dû au dispositif sur les profils des raies d'émission, la fonction d'appareil a été mesurée. Cette opération est faite en utilisant une lampe spectrale avec un élargissement naturel très négligeable. L'élargissement des raies d'émission de cette lampe est donc seulement dû au dispositif optique, notamment le spectromètre, et a été ajusté par une fonction pseudo-Voigt. Différentes gammes spectrales dans le visible et l'infrarouge, qui sont généralement proches des tranches du plasma investiguées par spectroscopie d'émission, ont été enregistrées. La mesure de cette fonction d'appareil (largeur totale à mi-hauteur) pour le réseau 1200 trait/mm et pour une ouverture de

fente du spectromètre de 30  $\mu\text{m}$  (cette ouverture est celle la plus souvent utilisée) est présentée sur la Fig. 3-8

D'autre part le dispositif a été calibré en sensibilité spectrale. La Fig. 3-9 représente cette calibration en fonction de la longueur d'onde. Cette calibration est nécessaire car chaque élément de la chaîne optique (lentille, miroir, hublot) possède sa propre courbe de transmission. Ainsi, pour connaître la réponse spectrale de toute la chaîne lors d'une expérimentation de claquage, une lampe halogène calibrée a été placée en lieu et place du plasma. En ce qui concerne les expérimentations d'ablation la lampe halogène ainsi qu'une lampe au deutérium furent utilisées conjointement. La raison vient du fait que la lampe à halogène émet principalement dans le visible et dans l'infrarouge; étant donné que nous avons beaucoup travaillé dans l'ultraviolet, l'utilisation d'une lampe au deutérium qui émet fortement dans l'ultraviolet s'est avérée nécessaire. Les facteurs de calibration obtenus sont calculés pour le réseau 1200 trait/mm et pour une ouverture de fente de 30  $\mu\text{m}$  (Cf. Fig. 3-9).

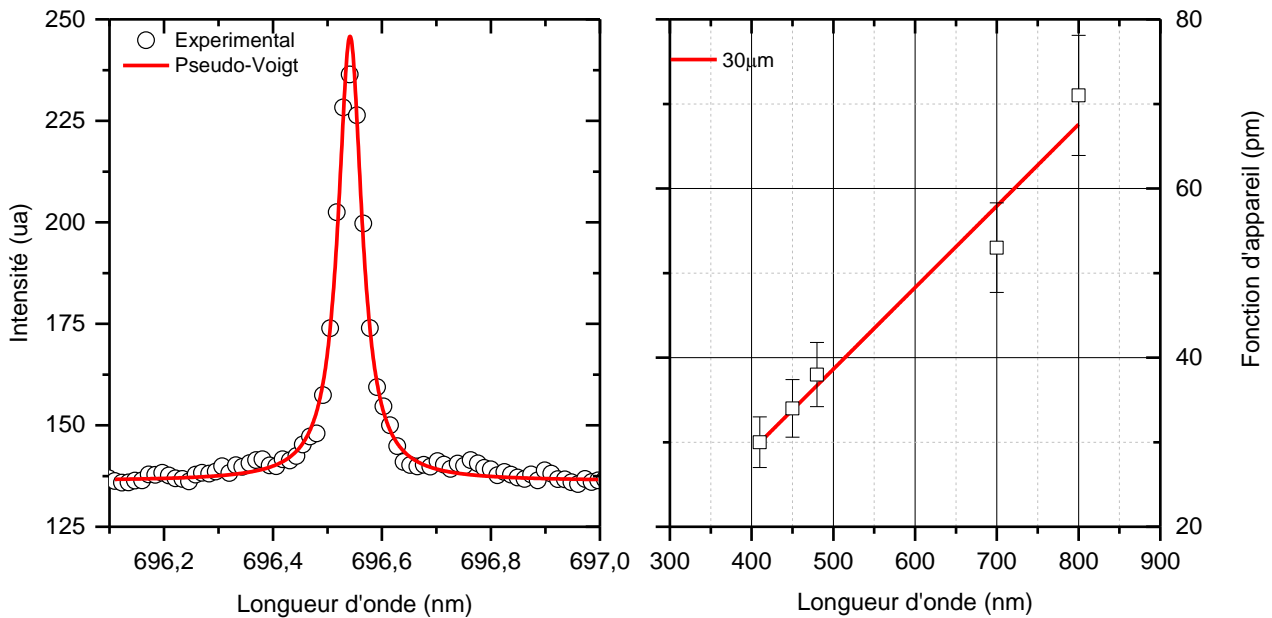


Fig. 3-8 : Fonction d'appareil du dispositif avec une ouverture de la fente du spectromètre de 30  $\mu\text{m}$

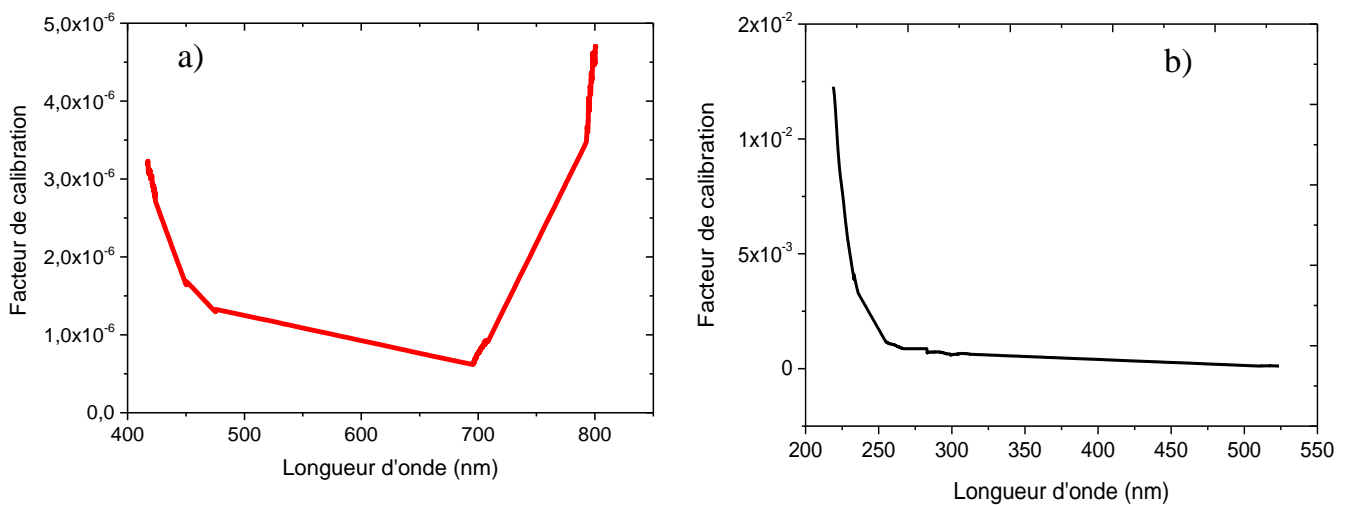


Fig. 3-9 : Calibration relative en intensité pour le réseau 1200 trait/mm avec une ouverture de fente de 30  $\mu\text{m}$  au centre de la matrice. a) cas du dispositif de claquage, b) cas du dispositif d'ablation

### 3.5. Dispositif pour quantifier l'auto-absorption

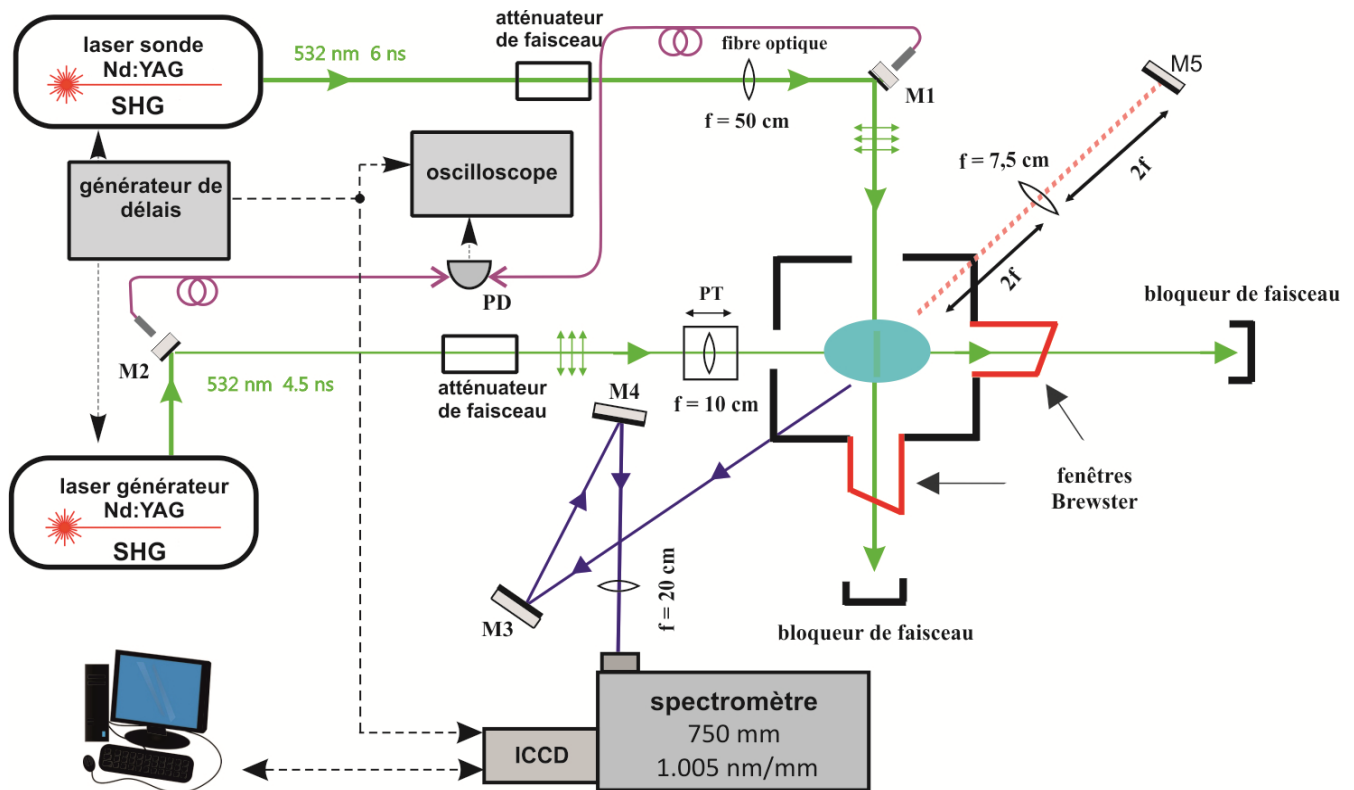


Fig. 3-10 : Dispositif expérimental comprenant les optiques pour la correction de l'auto-absorption. PD (photodiode) ; PT (Palette de Translation) M1, M2, M3, M4, M5 (Miroirs plans)

Le plasma LIBS étant souvent sujet à une forte auto-absorption, il est nécessaire de quantifier le phénomène d'auto-absorption pour prendre en compte les erreurs induites sur le calcul des paramètres du plasma. Habituellement on place un miroir plan derrière le plasma en opposition à la direction d'observation. L'image retro-réfléchie du plasma par le miroir passe à travers le plasma lui-même et vient se superposer à l'image émise de façon directe. Cette opération est valable dans le cas où le plasma étudié est parfaitement symétrique (ce qui est le cas par exemple des plasmas d'arc). Or le plasma induit par laser que nous avons étudié ne présente pas cette symétrie ; nous avons donc utilisé en plus une lentille positionnée à une distance égale à 2 fois la distance par rapport au centre du plasma. Le miroir plan est quant à lui fixé à la même distance citée précédemment derrière la lentille. Ainsi nous avons formé un montage optique  $4f$ , avec un grandissement  $\gamma = 1$ . Théoriquement la superposition de deux images du plasma devrait doubler l'intensité sous réserve que la transmission de la lentille soit de 100%. Donc si l'intensité mesurée en présence du miroir (image directe du plasma+image réfléchie) est inférieure au double de celle du plasma directement émis, on suppose que le plasma réabsorbe une partie de la lumière rétro-réfléchie. De cette façon on est à même d'estimer qualitativement l'importance du phénomène d'auto-absorption. Cependant dans la réalité, l'image rétro-réfléchie du plasma ne passe pas à travers le plasma avec 100 % de son intensité, car une partie non négligeable en est absorbée au passage des optiques. Dans notre cas la superposition des images directes et retro-réfléchies du plasma ont montré une augmentation d'environ 40% (Cf. Fig. 3-11) alors que l'augmentation devrait théoriquement être de 100%. La question qui se pose est donc : quelle est la partie de la diminution du signal

qui est due à la réabsorption par le plasma et quelle est la proportion due à la perte de la lumière à cause de l'alignement ?

Pour y voir plus clair et estimer la partie due à la réabsorption du plasma, il a fallu directement investiguer toute les gammes spectrales avec le spectromètre équipé d'un réseau 150 trait/mm: l'objectif étant d'abord d'observer qualitativement les tranches spectrales susceptibles d'être réabsorbées, le réseau 150 trait/mm permet une étude large et rapide. Les spectres d'émission des différentes tranches de longueur d'onde ont donc été collectés. Les résultats obtenus peuvent être consultés dans la sous partie consacrée à l'étude du plasma d'argon dans le chapitre « Résultats et discussions ».

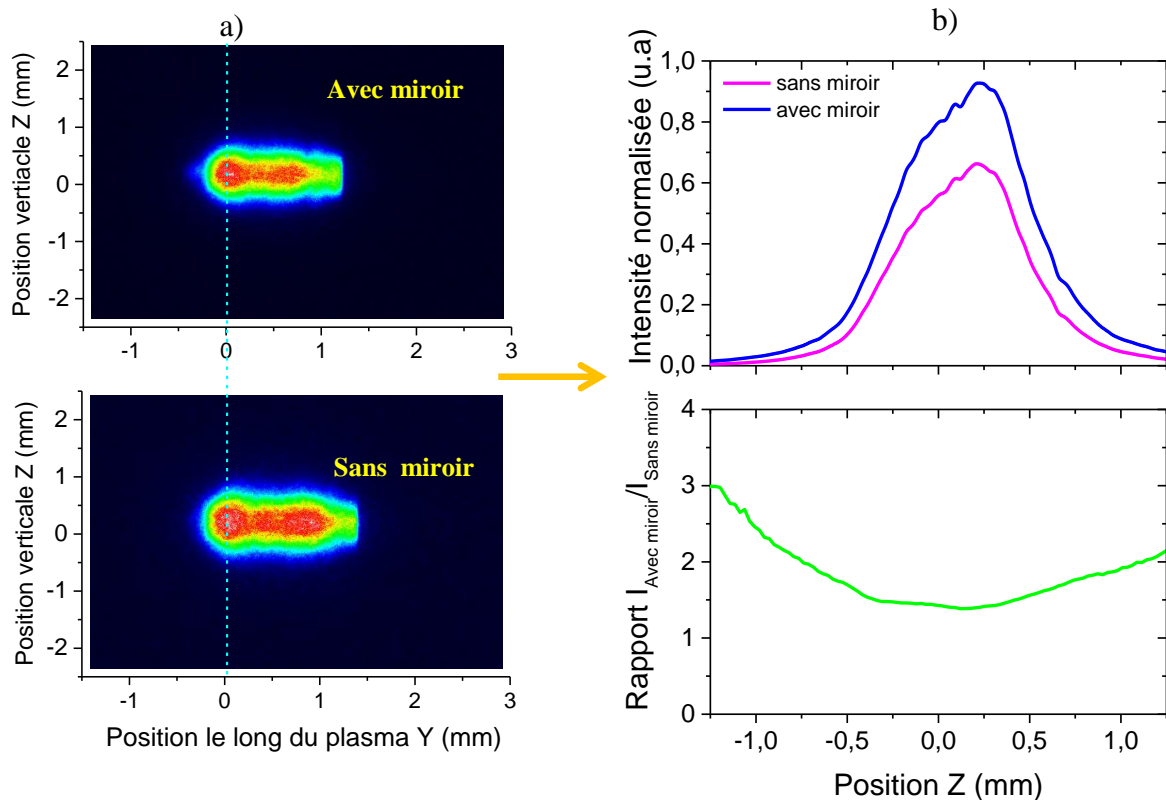


Fig. 3-11 : Effet de l'auto-absorption sur un PIL dans l'argon : en bleu avec miroir / en magenta sans miroir  
 a) image du plasma avec et sans miroir à 400 ns  
 b) coupe latérale selon la ligne bleu cyan indique en (a) et ratio entre les intensités avec et sans miroir

## Chapitre 4 : Résultats et discussions

## **4. Résultats et discussions**

Dans ce dernier chapitre sont regroupées les différentes expérimentations qui ont été menées, les objectifs, ainsi que les résultats obtenus. Les plasmas induits par laser sur diverses cibles gazeuses et solides ont été étudiés et leurs états d'équilibre thermodynamiques discutés. La connaissance des paramètres physiques du plasma, telles que les températures et densités électroniques, est d'une importance capitale pour notamment faire une modélisation théorique précise de ces types de milieu, mais également à des fins d'analyses qualitatives et quantitatives. Les cibles gazeuses investiguées sont l'argon et l'azote. L'argon a été choisi comme première cible pour nos expérimentations puisque ce gaz est très utilisé dans le milieu industriel et qu'en spectroscopie certains facteurs, comme les élargissements Stark de raies, sont très documentés. De même l'étude des plasmas d'azote est intéressante puisqu'elle permet de reproduire les conditions des expériences s'effectuant à l'air libre. En ce qui concerne les cibles solides étudiées, le choix s'est porté sur l'aluminium qui est un métal très étudié en laboratoire et également très utilisé dans l'industrie.

La spectroscopie optique d'émission et la diffusion laser Thomson ont été utilisées afin de caractériser ces plasmas. Comme mentionnés dans le chapitre 2, les paramètres  $N_e^{sim}$  et  $T_{ex}^{sim}$  sont obtenus en comparant les spectres d'émission à la luminance spectrale d'un plasma à l'ETL [97-98]. Les paramètres  $N_e^{sim}$  et  $T_{ex}^{sim}$  permettant le meilleur ajustement entre les courbes expérimentales et théoriques, sont retenus comme étant les paramètres caractéristiques du plasma. Ces mêmes paramètres sont obtenus de façon classique à partir des graphiques de Boltzmann pour  $T_{ex}^{SOE}$  et à partir de l'élargissement Stark des raies pour  $N_e^{SOE}$  (méthode indépendante de l'état d'équilibre). D'autre part la diffusion laser Thomson est utilisée pour obtenir  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$  permettant de valider ou non les paramètres obtenus par SOE sans hypothèse sur l'état d'équilibre (hormis une distribution maxwellienne des vitesses).

Enfin l'état d'équilibre dans ces plasmas a fait l'objet d'une étude approfondie basée notamment sur le critère de Mc Whirter, et sur une évaluation des temps de relaxation et des longueurs de diffusion dans le milieu (Cf. Section 2.2.3, page 21).

Afin de faciliter la compréhension des résultats présentés dans ce chapitre, nous définissons de façon univoque la géométrie des expérimentations.

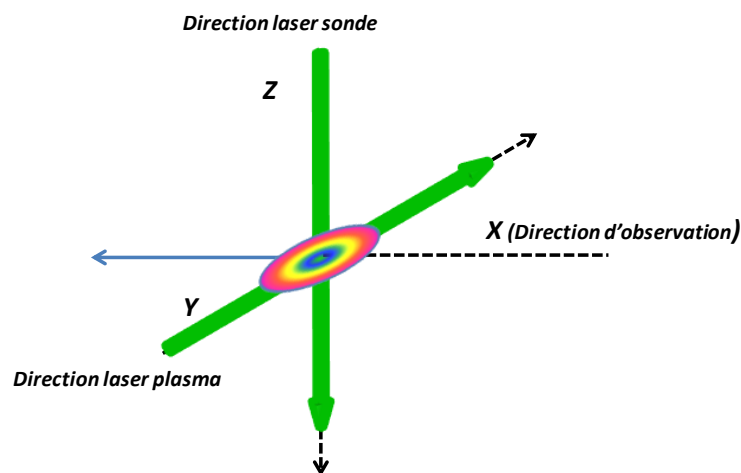


Fig. 4-1 : Géométrie et axes des expérimentations

## 4.1. Etude d'un plasma d'argon

### 4.1.1. Introduction : paramètres expérimentaux et mode opératoire

Nous avons déjà abordé le mécanisme de claquage laser dans un gaz (Cf. Section 1.2). Comme décrit par Raizer [123], le processus débute lorsque le faisceau laser pulsé est focalisé sur un petit volume, ce qui déclenche l'ionisation du gaz à travers le processus d'ionisation multiphotonique, produisant des électrons initiaux qui sont accélérés par le champ laser, menant à des ionisations successives jusqu'à ce que le claquage se produise. Ces électrons primaires gagnent de l'énergie en absorbant les rayonnements laser tout en subissant des collisions avec des atomes neutres (mécanisme de bremsstrahlung inverse). Lorsqu'ils ont accumulé suffisamment d'énergie, ils peuvent ioniser les atomes par collisions inélastiques, générant des électrons secondaires, jusqu'à former un plasma à haute densité et température, qui s'étend de façon supersonique en produisant une onde de choc. Cette onde de choc augmente rapidement en intensité durant de la durée de l'impulsion laser, puis décroît progressivement.

Par ailleurs, l'opacité du plasma créé est si élevée que la plupart de l'énergie de l'impulsion laser est absorbée dans une couche face à la lentille de focalisation, de sorte que le plasma se développe de façon asymétrique dans la direction axiale, en se dirigeant vers la lentille de focalisation (c'est-à-dire en « remontant » le faisceau laser). Lorsque l'impulsion laser se termine, l'expansion du plasma se poursuit comme dans le cas d'une forte détonation ponctuelle. La température derrière l'onde de choc diminue rapidement, atteignant des valeurs trop basses pour maintenir le niveau élevé d'ionisation. En conséquence, l'onde de choc est séparée du cœur lumineux du plasma et les deux évoluent séparément [124-125].

Dans notre cas, le plasma d'argon est généré par un laser Nd : YAG doublé à 532 nm, avec une énergie fixée à 14 mJ/impulsion et une durée d'impulsion de 6 ns. Une lentille de 10 cm de focale est utilisée pour focaliser le faisceau à un diamètre de 44  $\mu\text{m}$ , pour générer l'étincelle sous une fluence de 1,8 kJ/cm<sup>2</sup>. L'étincelle est créée dans la chambre LIBS décrite dans le chapitre 3 (Cf. Fig. 3-5) à pression atmosphérique ( $P=1,04$  bar). Le faisceau Thomson est également généré par un laser Nd : YAG doublé à 532 nm focalisé au point de mesure à l'aide d'une lentille de 50 cm de distance focale (le faisceau a un diamètre de 440  $\mu\text{m}$  au point de mesure). L'énergie du laser a été fixée à 7 mJ/impulsion induisant une fluence au point de mesure de 10 J/cm<sup>2</sup>.

L'imagerie du plasma ainsi que les spectres d'émission et de diffusion Thomson ont été collectés par un spectromètre équipé d'une caméra ICCD (Cf chapitre 3). Les spectres de diffusion sont enregistrés avec une ouverture de 8 ns de l'intensificateur de la caméra ICCD et moyennés sur 2000 impulsions laser afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Les spectres d'émission sont enregistrés avec une ouverture de l'intensificateur de la caméra ICCD qui est fonction de l'instant d'investigation (3% de l'instant d'investigation) et sont moyennés également sur 2000 impulsions. La résolution spatiale ainsi obtenue par le « waist » du faisceau sonde et la largeur de la fente d'entrée du spectromètre est d'environ 150  $\mu\text{m}$  radialement, et 20  $\mu\text{m}$  axialement, le long de l'axe du plasma. Les investigations par les deux méthodes sont faites de 200 ns à 5000 ns après le claquage laser.



Pour diagnostiquer le plasma par SOE, les raies choisies doivent être isolées, intenses, non absorbées et avoir des niveaux supérieurs des transitions suffisamment éloignées en énergie. Ces précautions sont nécessaires dans la suite notamment pour l'utilisation des graphiques de Boltzmann ou bien pour faire une comparaison entre les spectres expérimentaux et ceux théoriques. Les couples de paramètres  $(N_e^{SOE}, T_{ex}^{SOE})$  et  $(N_e^{sim}, T_{ex}^{sim})$  sont fournis par la SOE. Le premier couple est obtenu grâce à la méthode dite « classique » :  $N_e^{SOE}$  calculée à partir des élargissements Stark des raies et  $T_{ex}^{SOE}$  à partir des graphiques de Boltzmann, tandis que le second couple est obtenu par la méthode d'ajustement des spectres simulés aux spectres expérimentaux. De même la technique de diffusion Thomson est appliquée afin d'obtenir  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$  en faisant l'ajustement du spectre expérimental par la fonction de Salpeter [110], en ne faisant aucune hypothèse sur l'état d'équilibre du plasma.

#### 4.1.2. Imagerie du plasma

L'évolution de la plume plasma entre 200 ns et 10  $\mu$ s après le claquage laser (et notamment aux instants cités précédemment), a été suivie au moyen de la caméra ICCD (durée d'ouverture de l'intensificateur de 8ns) en positionnant le spectromètre à l'ordre zéro : elle est présentée sur la Fig. 4-2. Chaque image est intégrée sur 10 claquages successifs, puis normalisée à son intensité maximale : ainsi plus la couleur de l'image du plasma vire vers le rouge, plus l'intensité est forte.

La ligne en pointillé bleu sur la Fig. 4-2 représente l'endroit où le faisceau Thomson vient sonder le plasma ( $Y = 0$ ) mais également la position investiguée par spectroscopie optique d'émission.

Comme décrit par Raizer [123], peu de temps après le claquage laser, le plasma se développe dans la direction opposée au faisceau laser, prenant la forme d'une larme. Puis, conformément aux observations déjà réalisées par différents auteurs dans l'argon [126-127], mais également dans l'air et l'azote [128-129], la dynamique de l'étincelle est dominée par l'évolution de sa forme à la fois dans les directions axiale et radiale, mais avec une expansion vers la lentille de focalisation (en « remontant » le faisceau sonde) plus rapide. Cela conduit à la formation d'une structure en forme de poire bimodale, clairement observée à partir de 600 ns, qui se transforme ensuite progressivement d'une forme allongée en une structure quasi-sphérique à environ 5  $\mu$ s. Au-delà, le plasma prend une forme aplatie aux pôles, d'où une forme toroïdale distincte qui émerge à environ 20  $\mu$ s, puis le plasma s'éteint 'lentement' sur des durées de quelques centaines de  $\mu$ s. Dans notre cas l'imagerie de la plume plasma est arrêtée à 10  $\mu$ s, mais la fin de son évolution a été présentée dans quelques publications [126-127].

La Fig. 4-3 montre l'évolution de l'intensité maximale du plasma récoltée le long de la ligne de visée à la position du faisceau sonde ( $Y = 0$ ). On remarquera que cette dernière est très brutale au début de la vie du plasma, puisqu'elle diminue de deux ordres de grandeur entre 200 ns et 1000 ns. Cela est dû, comme il sera expliqué ultérieurement, à la forte émissivité du continuum qui contribuera au refroidissement du plasma. Pour les instants plus longs la chute de l'intensité du plasma est beaucoup moins brutale.

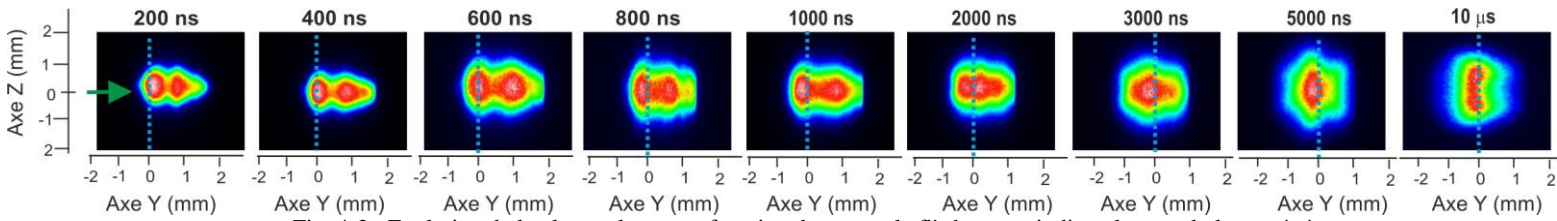


Fig. 4-2 : Evolution de la plume plasma en fonction du temps, la flèche verte indique le sens du laser générateur tandis que les pointillés bleu indiquent la position du laser sonde  
[Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup>]

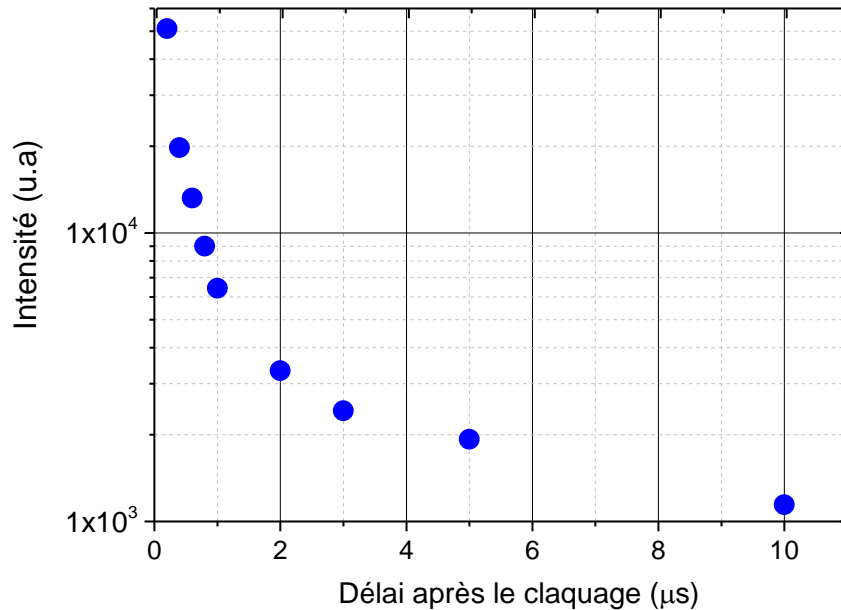


Fig. 4-3 : Evolution de l'intensité maximale du plasma au cours du temps à  $Y = 0$   
[Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup>]

#### 4.1.3. Estimation du phénomène d'auto-absorption du plasma

Avant de commencer les investigations proprement dites il nous a semblé nécessaire d'estimer qualitativement le phénomène d'auto-absorption des raies émises par le plasma. Ainsi un système optique composé d'une lentille et d'un miroir plan est disposé à l'arrière de la chambre LIBS et dans l'axe d'émission du plasma (Cf. chapitre 3). Une lentille de focale 7,5 cm est utilisée en montage 4f. C'est-à-dire que la lentille est placée à 15 cm par rapport à l'étincelle plasma et le miroir plan à 15 cm de la lentille. L'image du plasma est donc rétro-réfléchi par le miroir, passe à travers le plasma et vient se superposer avec celle déjà émise directement. Dans un premier temps l'image a été enregistrée à l'ordre zéro du spectromètre en utilisant le réseau de 150 trait/mm avec et sans le miroir de rétro-réflexion. Ensuite les tranches spectrales allant de 400 à 1000 nm et à différents instants du plasma sont enregistrées afin d'observer ce phénomène d'auto-absorption. La Fig. 4-4 présente les spectres d'émission avec et sans miroir. On remarque à 200 ns que les spectres d'émission enregistrés dans les deux cas (avec et sans miroir) ont quasiment la même intensité, notamment dans le rouge (car cette gamme spectrale est riche en raie Ar I qui sont principalement émises à la périphérie et sont donc plus sensible à l'auto-absorption), laissant présager une forte absorption.

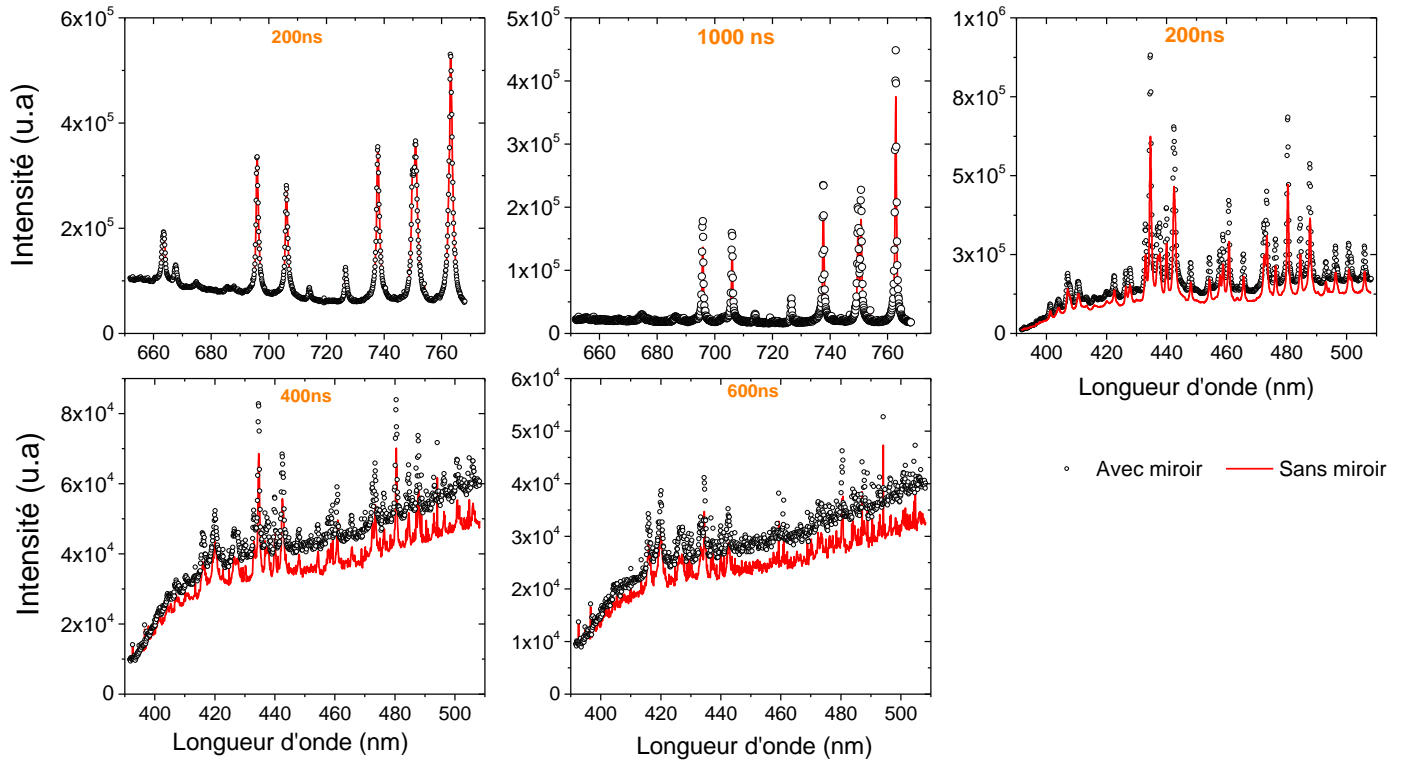


Fig. 4-4 : Spectre d'émission du plasma avec et sans le miroir de rétro-réflexion (réseau 150 trait/mm,  $Z = 0$ ,  $Y = 0$ )  
[Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$ ]

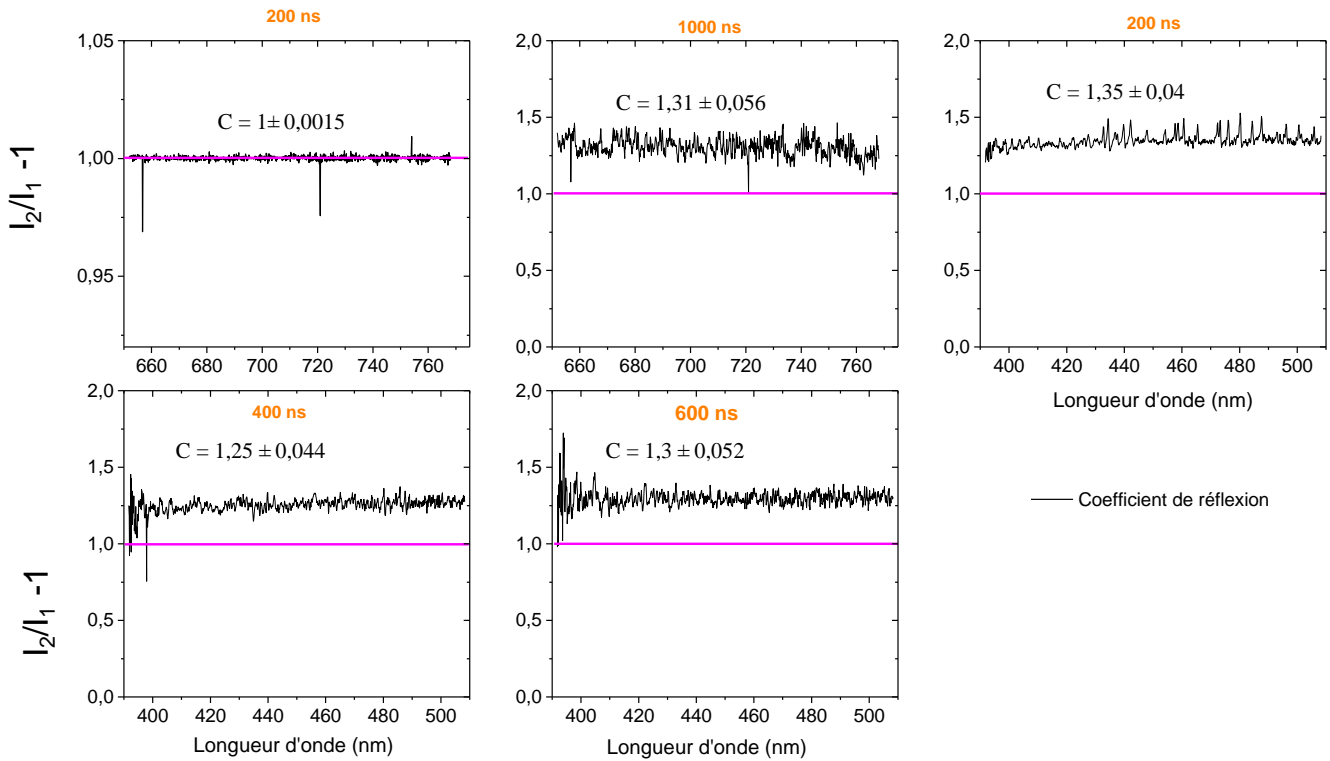


Fig. 4-5 : Rapport du signal avec et sans miroir (réseau 150 trait/mm,  $Z = 0$ ,  $Y = 0$ ) ; C est le coefficient de réflexion moyen et  $I_2$  et  $I_1$  respectivement les intensités des spectres avec et sans miroir  
[Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$ ]



#### 4.1.4. Evolutions spatiale et temporelle des paramètres du plasma

Cette sous partie du chapitre est, elle-même, divisée en trois parties, à savoir la caractérisation du plasma par les trois méthodes citées au début du chapitre. Ces méthodes sont la spectroscopie optique d'émission : dans laquelle nous avons d'abord la méthode classique de caractérisation qui consiste à calculer les densités électroniques à partir de l'élargissement Stark et les températures d'excitation à partir du graphique de Boltzmann, et une seconde méthode qui compare les spectres expérimentaux enregistrés à ceux théoriques fournis par le programme LTESpec décrit dans le chapitre 2. Et enfin la diffusion Thomson permet d'obtenir les paramètres du plasma sans hypothèse sur l'état d'équilibre du milieu, mais avec un risque de perturbation du milieu par le faisceau sonde. L'un des objectifs de ce travail de thèse étant aussi d'introduire des nouvelles méthodes de diagnostic des plasmas, nous allons donc commencer par présenter les résultats fournis par la diffusion Thomson. Ensuite suivront ceux donnés par le logiciel LTESpec et enfin nous terminerons par l'approche classique de SOE.

##### 4.1.4.1. Approche par diffusion Thomson

La diffusion laser Thomson dont le principe et fonctionnement sont expliqués dans le chapitre 2, est utilisée pour caractériser le plasma. Les spectres enregistrés sur l'axe indiqué en pointillés bleu sur la figure Fig. 4-3, sont représentés par la Fig. 4-7. L'investigation est faite de 200 ns à 5000 ns. Pour les instants inférieurs à 200 ns ou supérieurs à 5000 ns, le ratio signal sur bruit était très faible, d'une part en raison de la forte luminosité du plasma ( $t < 200$  ns), et d'autre part par le fait que le signal Thomson se trouve couvert par la partie centrale du spectre incluant la contribution ionique et la diffusion Rayleigh ( $t > 5000$  ns). Les satellites positionnés de part et d'autre de la longueur d'onde centrale correspondent à la diffusion sur les électrons. Comme cela a été vu dans le chapitre 2, leur position dépend directement de la densité électronique au point de mesure, et leur élargissement est lié à la température. La Fig. 4-7 montre donc clairement l'évolution de la densité électronique durant la durée du plasma : des densités très élevées dans les premiers instants, qui contraignent à n'utiliser qu'une partie du signal dont les deux satellites ne peuvent être détectés simultanément sur la matrice CCD (extension spectrale d'environ 12 nm), qui décroissent au cours du temps en même temps que l'étincelle s'étend radialement.

D'autre part, la forme en croissant de ces pics électroniques est directement liée à la distribution spatiale de la densité électronique dans le plasma. Ainsi plus on est proche du centre de la plume plasma, plus la densité électronique est forte et plus la position du pic électronique s'éloigne du centre (cela correspond à la partie de satellites électroniques située au niveau de l'axe). Au contraire, dès lors que le faisceau sonde va traverser les parties périphériques du plasma où la densité électronique est plus faible, la contribution de la diffusion va se manifester par un rapprochement incurvé vers la partie centrale des satellites électroniques.

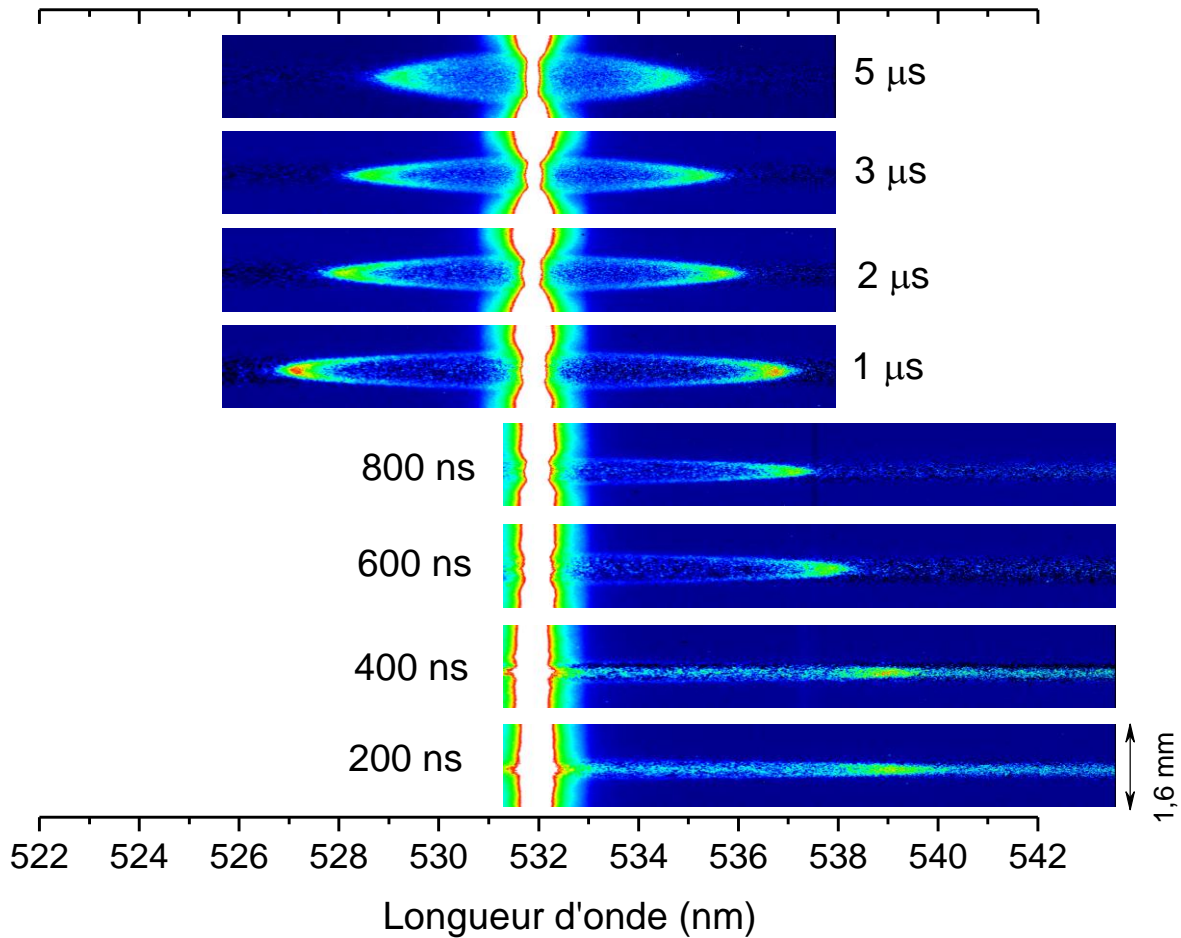


Fig. 4-7 : Spectre de diffusion Thomson pour les instants allant de 200 ns à 5000 ns à ( $Y = 0$ )  
 [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

Le calcul des paramètres ( $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$ ) est fait en faisant l'ajustement des spectres expérimentaux par des courbes théoriques. Ces courbes théoriques sont calculées en utilisant l'approximation de Salpeter [110] présentée dans le chapitre 2 et la Fig. 4-8 présente ces ajustements pour les instants allant de 200 ns à 5000 ns à la position  $Z = 0$ .

La contribution électronique de la DT n'est pas la seule à être digne d'intérêt. La contribution ionique fournit notamment les températures des particules lourdes tels que les neutres et les ions. Malheureusement la partie ionique de la DT étant noyée par la diffusion Rayleigh, il n'est pas très facile de résoudre cette partie centrale. Elle ne sera donc pas discutée dans cette thèse. Nous considérerons néanmoins dans le cadre des perspectives, les possibilités qu'offre la DT sur la caractérisation de la température ionique dans le plasma.

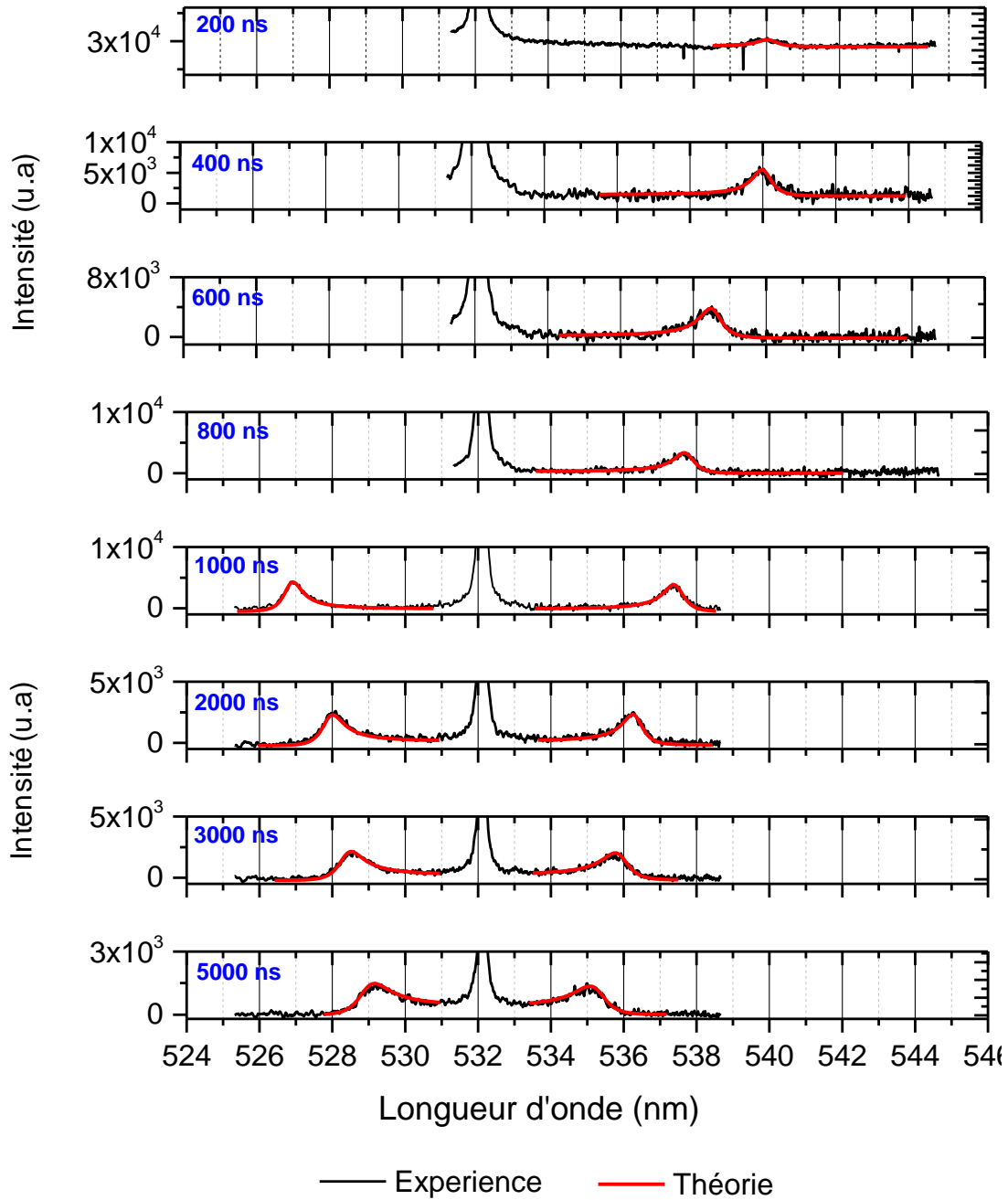


Fig. 4-8 : Ajustement des spectres DT expérimentaux par des courbes théoriques ( $Z = 0, Y = 0, r = 0$ )  
 [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

La DT offre la possibilité d'étudier l'évolution temporelle ainsi que la distribution spatiale des paramètres du plasma. Par souci de clarté nous avons d'abord représenté les résultats obtenus au niveau de l'axe du plasma ( $Z = 0$ ). L'évolution temporelle de  $T_e^{TS}$  et  $N_e^{TS}$  est visible sur la Fig. 4-9 pour les instants compris entre 400 ns et 5  $\mu$ s (la résolution du spectre DT à 200 ns étant faible, nous avons décidé de ne pas présenter sur la Fig. 4-9 les paramètres qui en découlent). Ainsi  $N_e^{TS}$  décroît de  $5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à 400 ns jusqu'à  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à 5  $\mu$ s tandis que  $T_e^{TS}$  varie de 58500 K à 16200 K. La variation des paramètres plasma en fonction du temps est bien décrite par des courbes théoriques de puissances. On obtient ainsi  $t^{-(1,1 \pm 0,05)}$  pour  $N_e^{TS}$ , alors que la température  $T_e^{TS}$  semble évoluer en deux temps : une première phase où la température chute brusquement suivant un profil de la forme  $t^{-(0,77 \pm 0,028)}$ , puis une

évolution plus lente se présentant sous la forme de  $t^{-(0,37\pm0,026)}$ . Les incertitudes sur la densité et la température ne dépassent pas 3% et 10% respectivement: ces incertitudes sont généralement d'origine statistique

En ce qui concerne  $N_e^{TS}$ , son évolution est directement liée à l'expansion de la plume plasma qui affecte la densité des particules suivant la loi de Dalton (la pression au sein du plasma diminue en raison de son expansion et affecte directement la densité électronique à travers la loi de Dalton), mais également aux taux de recombinaison électronique et radiative. Dans le cas de la température, la vitesse de refroidissement est inférieure à la variation en  $t^2$  que l'on pourrait attendre pour une simple expansion adiabatique (suivant l'approximation de Sedov [130] et Taylor [131]) d'un gaz parfait, parce que l'évolution du milieu est gouvernée par les équations de l'équilibre plutôt que celles de la dynamique des gaz.

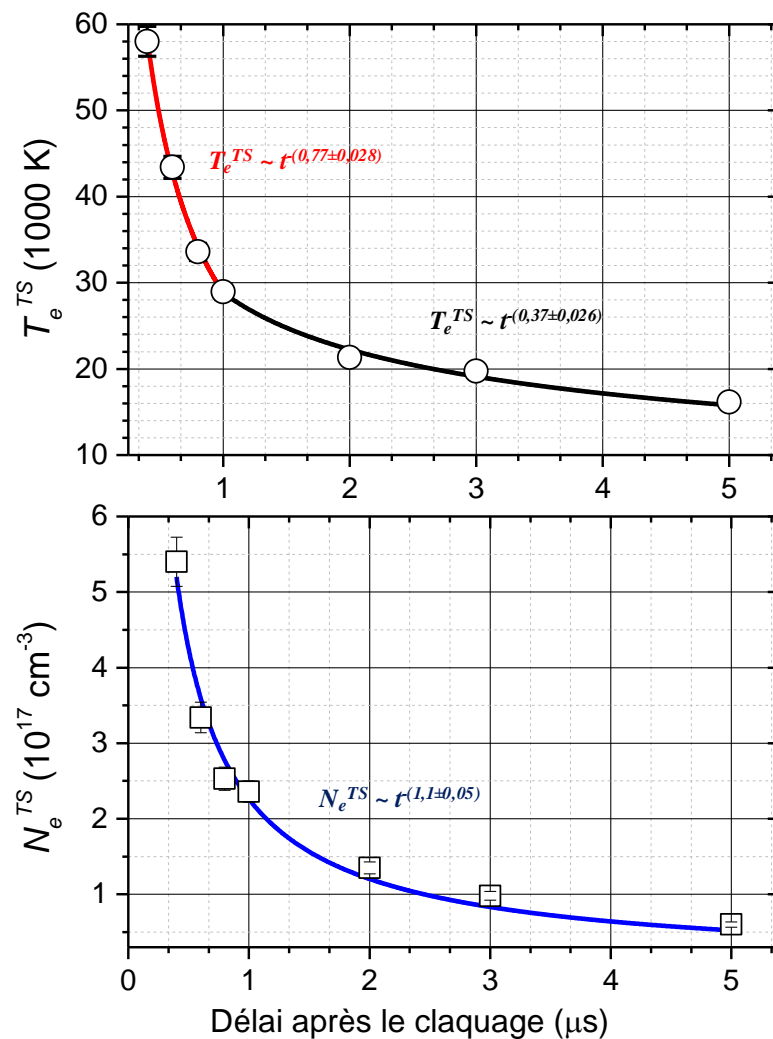


Fig. 4-9 : Evolution en fonction du temps de  $T_e^{TS}$  et  $N_e^{TS}$  sur l'axe du plasma ( $Z=0, Y=0$ )  
 [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]



Au tout début du plasma les pertes radiatives dues au continuum et l'expansion de la plume, sont les deux principaux responsables de la chute brutale de la température. Ces deux facteurs de refroidissement s'affaiblissent pour les instants plus longs et la perte d'énergie se fait à travers l'émission des raies spectrales.

D'autre part, le plasma est tout d'abord chauffé par le phénomène de recombinaison à trois corps. Aux premiers instants de la plume et aux températures citées précédemment, la recombinaison à trois corps est dominée par la recombinaison de l'ion deux fois ionisé (Ar III) qui en se recombinant délivre en moyenne une énergie de 27,6 eV. Plus tard, seul l'ion une fois ionisé (Ar II) intervient dans le phénomène de recombinaison à trois corps, délivrant une énergie moyenne de 15,6 eV. Ainsi ces différents processus de refroidissement du plasma sont responsables de l'évolution en deux temps constatée pour la température.

Des résultats assez similaires aux nôtres ont été obtenus par Mendys [132] lors d'une investigation d'un plasma d'argon par diffusion laser Thomson. Elle a en effet observé que la température évoluait de 50700 K à 16000 K et la densité électronique de  $4,31 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $0,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour respectivement 400 ns et 5000 ns. Pour rappel, nous avons obtenu une densité électronique évoluant de  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  alors que la température varie de 58500 K à 16200 K pour les mêmes instants d'investigation.

La variation radiale de la densité électronique ainsi que celle de la température sont représentées respectivement par les Fig. 4-10 et Fig. 4-11. Pour la densité électronique, quel que soit l'instant observé, on remarque un profil présentant un fort gradient avec un maximum au niveau de l'axe du plasma. Plus on s'éloigne du centre, plus la densité électronique diminue. Cela semble être logique puisque l'ionisation est plus importante au niveau de l'axe du plasma et a tendance à diminuer quand on s'en éloigne. L'énergie de l'impulsion laser ayant une distribution spatiale gaussienne, la majeure partie de cette énergie est déposée au niveau de l'axe. De son côté la température est plus homogène dans le volume du plasma avec un gradient beaucoup moins marqué que celui de  $N_e^{TS}$ . Dans les articles publiés jusqu'à ce jour, il n'a pas été trouvé de référence traitant de l'évolution spatiale des paramètres du plasma d'argon par diffusion Thomson, la quasi-totalité des articles publiés se limitant à étudier l'évolution temporelle de ces paramètres au niveau de l'axe du plasma. Toutefois nous avons observé un comportement assez similaire des paramètres lors de l'étude que nous avons faite sur un plasma d'aluminium et d'azote, à savoir un gradient important pour la densité électronique, alors que la température présentait un profil spatial plus homogène (Cf. Section 4.3.2.3 et 4.2.3).

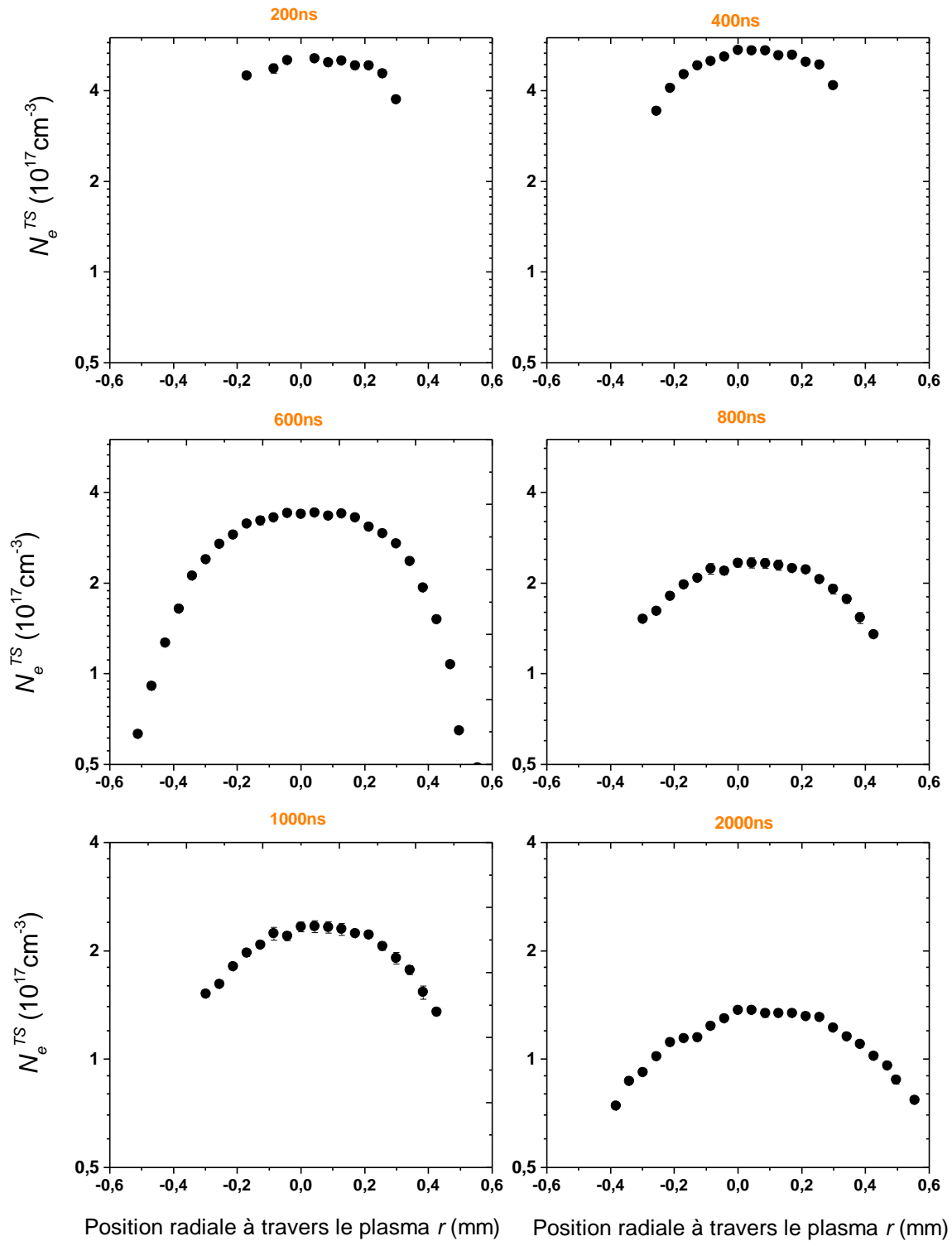


Fig. 4-10 : Distribution radiale de  $N_e^{TS}$  ( $Y=0$ )  
 [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

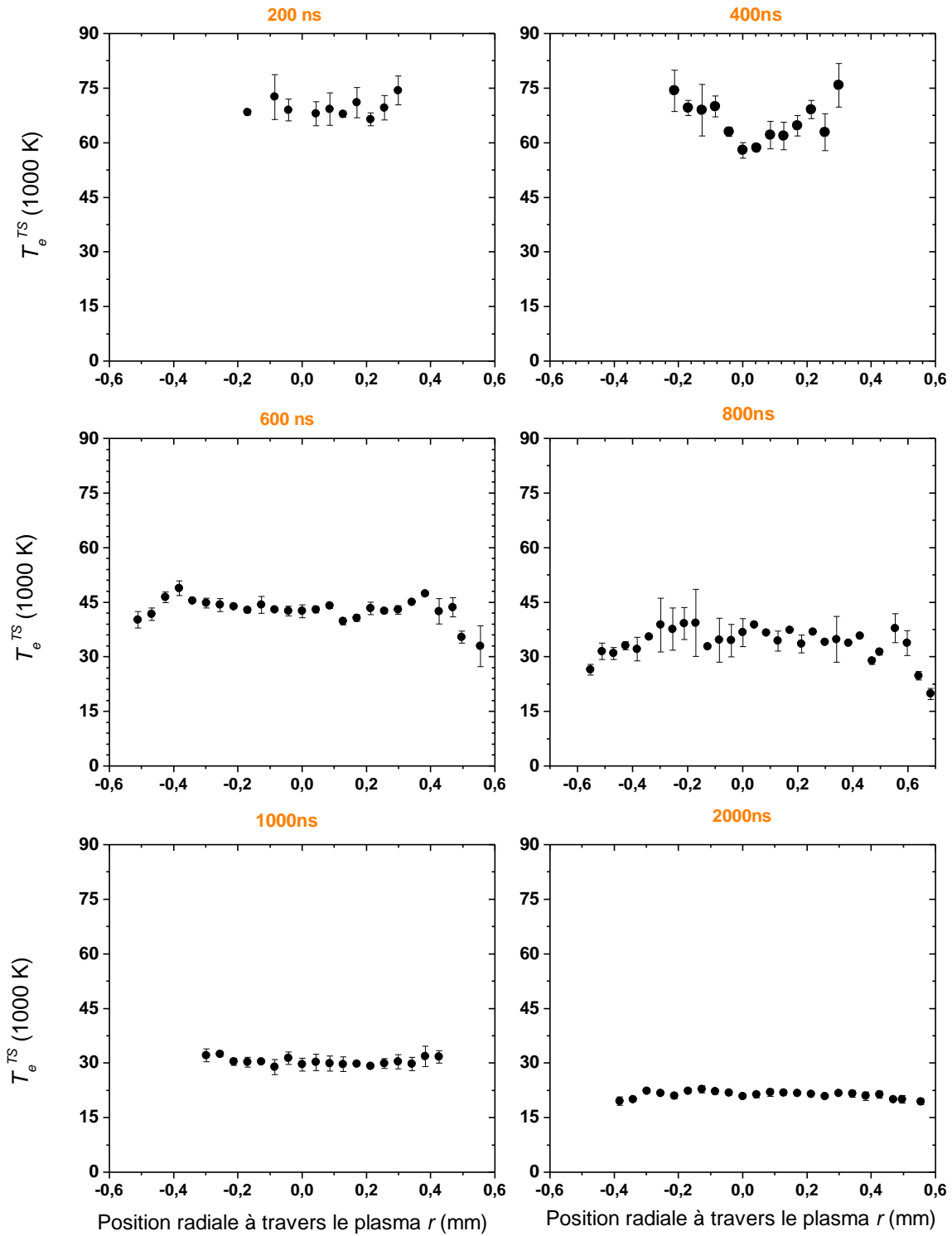


Fig. 4-11 : Distribution radiale de  $T_e^{TS}$  ( $Y = 0$ )  
 [Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm<sup>2</sup>]

- Comparaison de l'émissivité du plasma et de la densité électronique

Un résultat qui nous a beaucoup intrigué et qui dans le futur demandera probablement plus d'investigations, est celui montré sur la figure ci-dessous. Il consiste à comparer le profil de l'émissivité du plasma à celui de la densité électronique. Comme on peut l'observer sur la Fig. 4-12, les deux profils sont tout à fait similaires et cela pour tous les instants. Une explication simple laisse à penser que, pour tous les endroits où nous avons une forte émissivité, l'ionisation est plus forte produisant une densité électronique plus forte.

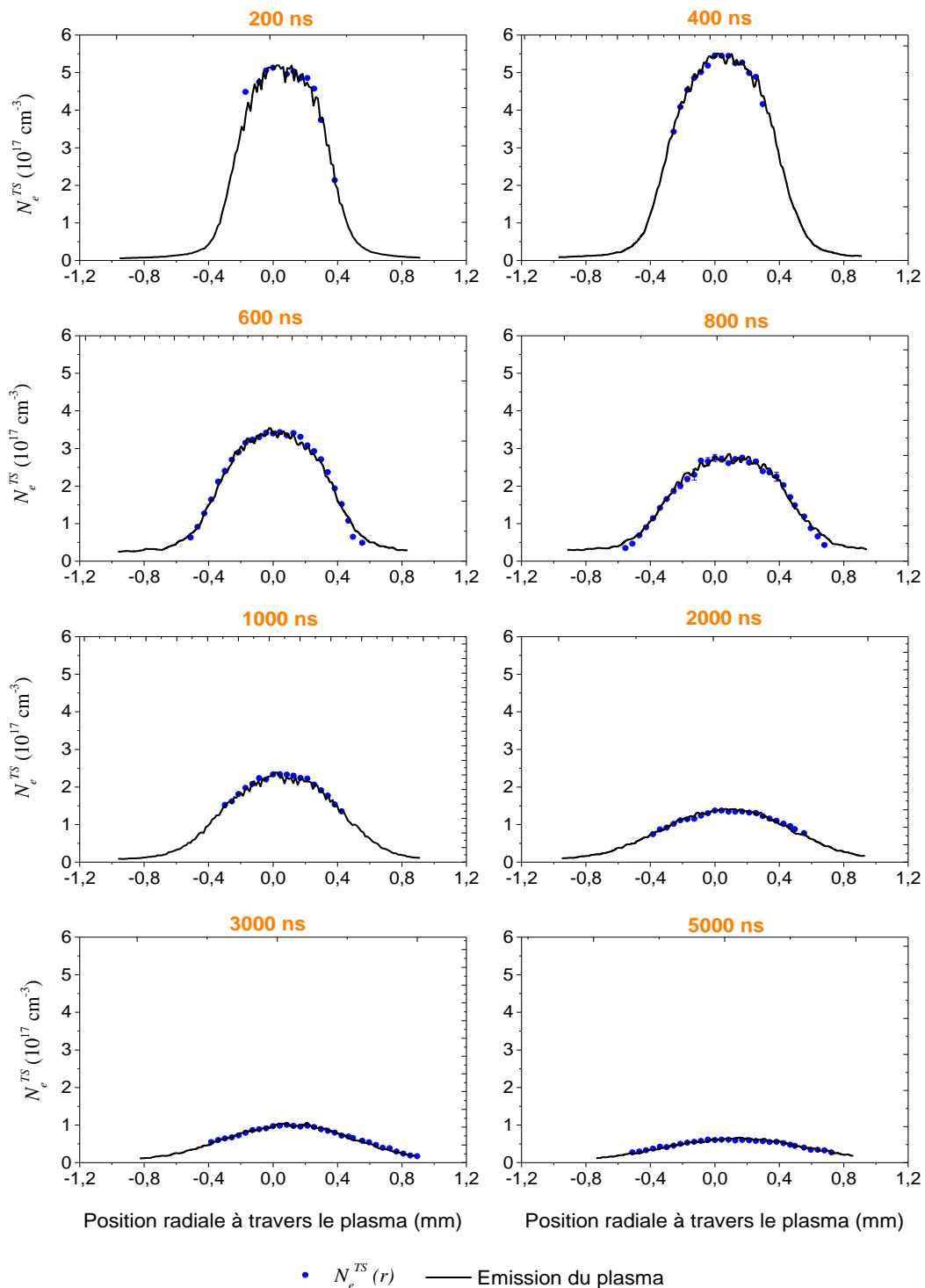


Fig. 4-12 : Comparaison du profil spatiale de  $N_e^{TS}$  en  $\text{cm}^{-3}$  avec l'émission du plasma (normalisée)  
 [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

- Visualisation de l'onde de choc par diffusion Rayleigh

L'étude de l'onde de choc générée lors du claquage laser dans un gaz permet d'apporter plus d'éclaircissements sur la création du plasma, mais également sur son expansion. Des nombreuses études traitant de l'expansion du plasma ainsi que sur l'onde de choc qui en résulte ont été publiées. Maker [1] a dès l'apparition de l'outil laser établi les conditions de création du plasma ainsi que son évolution. Nous pouvons également citer Raizer et Zel'dovich [133], Jeong [134], ainsi que Pokrzywka [135] qui a utilisé la diffusion Thomson et Rayleigh pour caractériser un plasma d'argon. Récemment Dzierzega a fait un résumé sur les possibilités qu'offrent la diffusion Thomson et Rayleigh pour le diagnostic des plasmas induits par laser [112].

Lors de la diffusion du faisceau laser sur les particules du plasma, nous nous sommes jusqu'à présent restreints à l'étude de la diffusion sur les électrons (diffusion Thomson). Nous avons également brièvement parlé de la diffusion du faisceau sur les ions. Cependant un dernier type de diffusion mérite d'être discuté : c'est la diffusion élastique sur les particules lourdes non chargées du plasma, ou diffusion Rayleigh (DR). Comme le but principal de ce travail n'est pas de faire une étude approfondie de ce type de diffusion, nous allons uniquement montrer quelques résultats obtenus à partir des spectres de diffusion présentés au tout début du chapitre.

Sur la Fig. 4-13, l'extension spatiale du plasma (selon l'axe des ordonnées) du signal Thomson, détermine les limites du plasma à l'instant d'observation, et correspond aux dimensions observées d'ailleurs par imagerie. A l'extérieur de cette zone, le spectre diffusé au voisinage de la longueur d'onde laser est uniquement dû à la diffusion Rayleigh sur le gaz ambiant, directement proportionnelle à la densité d'atomes dans le milieu. On remarque aussi sur cette même figure, que le signal Rayleigh augmente très rapidement dès que l'on s'approche des bords du plasma, avant de disparaître complètement à la périphérie de la plume. Cela indique une forte compression du gaz et l'apparition d'une onde de choc

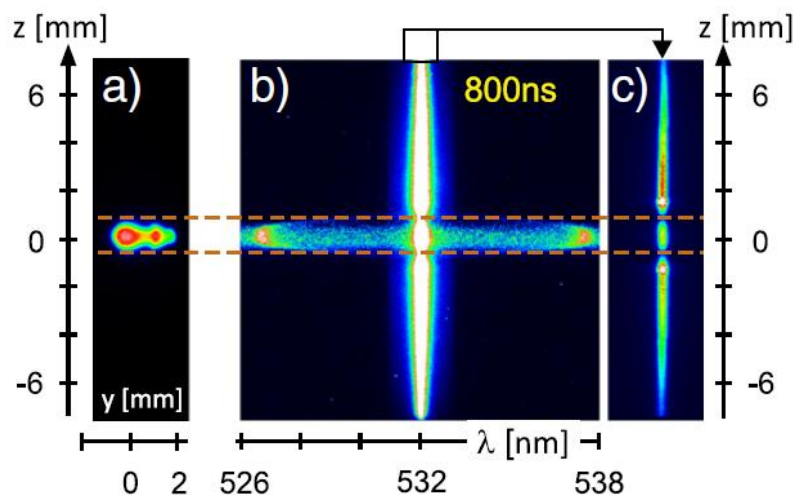


Fig. 4-13 : Observation d'un plasma induit par laser et de la lumière diffusée à 800 ns après le claquage – Figure tirée de [135]

La Fig. 4-14 montre l'évolution de l'onde de choc pour les instants allant de 800 ns à 5000 ns. La position de cette onde de choc évolue au cours du temps puisqu'elle dépend également de l'expansion du plasma. Au fil du temps la plume plasma augmente en taille et la

position de l'onde de choc s'éloigne du centre : il y a détachement de l'onde de choc et du plasma lui-même, très rapidement après le claquage.

Pokrzywka *et al* [135] ont ainsi pu déterminer la position de l'onde de choc à différents instants après le claquage laser, ainsi que sa vitesse de propagation. Ils ont montré que l'évolution temporelle de la position radiale de l'onde de choc est similaire à celle obtenue par la théorie (suivant une loi de la forme :  $z(t) - A \cdot t^b + v_s \cdot t$ , où  $z$  et  $v_s$  sont respectivement la position de l'onde de choc et la vitesse du son dans l'air, tandis que  $A$  et  $b$  sont des paramètres d'ajustement) en tenant compte de la pression du gaz ambiant. Par ailleurs, les profils de densité qu'ils obtiennent juste derrière l'onde de choc, sont qualitativement en bon accord avec ceux obtenus par résolution numérique des équations d'Euler pour une explosion ponctuelle en présence d'une contre-pression donnée. Enfin, ils ont également observé que l'expansion de la plume plasma, qui joue un rôle crucial dans son refroidissement, est plus lente et se déroule indépendamment de l'onde de choc, avec un détachement qui apparaît dès les premiers instants du plasma

Il semble donc que l'utilisation conjointe des méthodes de diffusion Thomson et Rayleigh, sous réserve de pouvoir séparer les deux signaux, puisse apporter des informations utiles, voire indispensables, à la compréhension et à la modélisation de l'évolution des plasmas induits par laser.

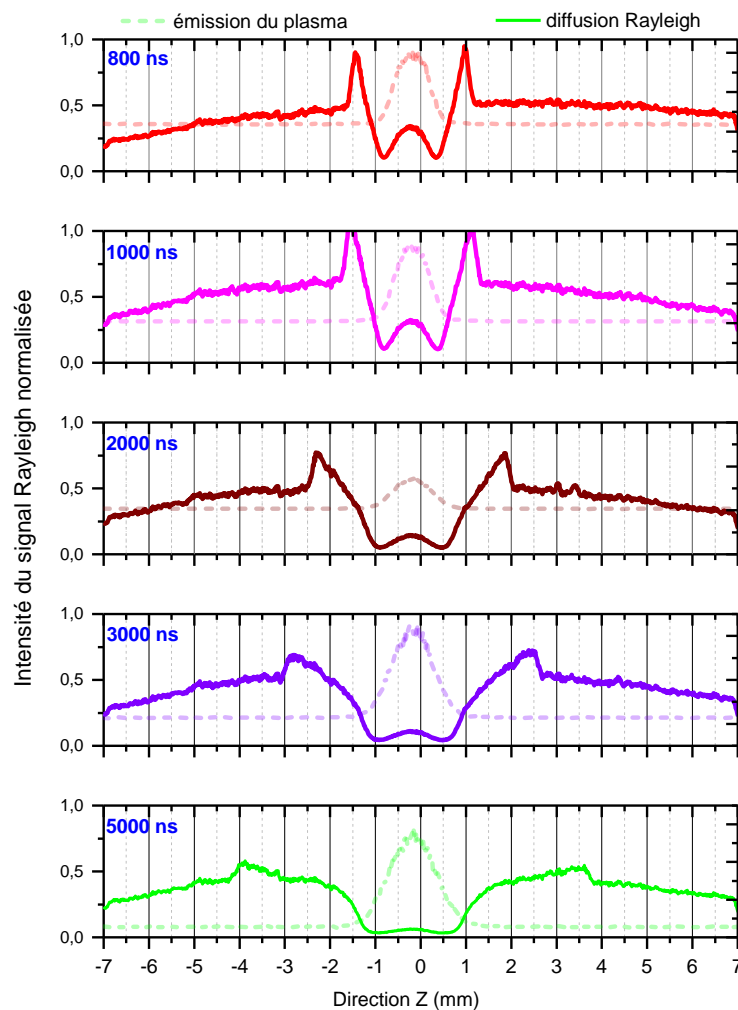


Fig. 4-14 : Signal de diffusion Rayleigh comparé à l'émission du plasma ( $Z = 0, Y = 0$ )  
[Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

4.1.4.2. Approche par SOE : Comparaison des spectres simulés et expérimentaux

Dans cette seconde sous partie les spectres d'émission expérimentaux ont été comparés à ceux théoriques calculés sous l'hypothèse de l'ETL. En effet, comme présenté dans le chapitre 2 le logiciel LTESpec [97] calcule la luminance spectrale à l'ETL : ici, cela sera celle d'un plasma d'argon. Ainsi la comparaison des spectres obtenus avec ceux issus de l'expérimentation permettent de calculer les paramètres ( $N_e^{Sim}$ ,  $T_{ex}^{Sim}$ ). Habituellement le plasma théorique compilé par le logiciel est composé de deux zones : une zone de cœur chaude et dense ainsi qu'une zone périphérique moins dense et plus froide, prenant en compte le phénomène d'auto-absorption (Cf. Chapitre 2). Au-delà de 400 ns et dans le cas du plasma d'argon étudié, il a été constaté que les paramètres fournis par un plasma à une ou deux zones étaient sensiblement les mêmes, impliquant que l'auto-absorption est négligeable. Il a alors été décidé de ne travailler qu'avec un plasma à une zone dans le cadre de cette expérimentation

Une chose importante et assez difficile est l'estimation de la taille des zones. Dans le cas du plasma d'argon, comme les calculs se font exclusivement avec une zone, il a été décidé de fixer la taille à retenir à 90% de l'émissivité totale du plasma. Ainsi pour chaque instant de l'évolution du plasma sa taille totale est estimée à travers l'image obtenue sur la caméra ICCD. Nous avons ainsi obtenu des tailles de zones de plasma utilisées par le programme qui vont de 0,8 mm à 400 ns jusqu'à 1,5 mm à 5000 ns. Cela est plutôt logique puisque la plume augmente de taille au fur et à mesure de son évolution. Le Tableau 4-1 présente les paramètres nécessaires pour la production des spectres simulés, telles que la taille du plasma, sa composition, ainsi que les raies de références. Les caractérisations spectrales de ces raies (niveau d'énergie des transitions, élargissements Stark et les probabilités des transitions) sont regroupées dans le Tableau 4-1. La Fig. 4-15 quant à elle présente la procédure d'estimation de la taille du plasma à travers l'imagerie.

Délai (ns)	% Élément	Taille de la zone (mm)	Calcul $T_{ex}^{sim}$ (Raie utilisées)		Calcul $N_e^{sim}$
200	100	0,66	480,62 (Ar II)	794,98 (Ar I)	480,62 (Ar II)
400	100	0,80	480,62 (Ar II)	794,98 (Ar I)	480,62 (Ar II)
600	100	0,82	480,62 (Ar II)	794,98 (Ar I)	480,62 (Ar II)
800	100	0,89	480,62 (Ar II)	794,98 (Ar I)	480,62 (Ar II)
1000	100	0,91	480,62 (Ar II)	794,98 (Ar I)	480,62 (Ar II)
2000	100	1,18	415,86 (Ar I)	794,98 (Ar I)	794,98 (Ar I)
3000	100	1,30	415,86 (Ar I)	794,98 (Ar I)	794,98 (Ar I)
5000	100	1,50	415,86 (Ar I)	794,98 (Ar I)	794,98 (Ar I)

Tableau 4-1 : Paramètres utilisés dans le programme de simulation pour le calcul de  $T_{ex}^{sim}$  et  $N_e^{sim}$

	$E_u$ (eV)	$A_{ul}$ ( $s^{-1}$ )	Précision	$\Delta\lambda_s$ ( $nm/10^{17}cm^{-3}$ )	Précision
480,62	19,22	$7,98 \times 10^7$	A	0,0323	B
415,86	14,52	$1,40 \times 10^6$	C	0,2	B <sup>+</sup>
794,98	13,28	$1,86 \times 10^7$	C	0,087	B

Tableau 4-2 : Caractéristiques spectroscopique des transitions utilisées [Précision : A  $\leq$  5% ; B $\leq$ 10% ; C  $\leq$ 25%]

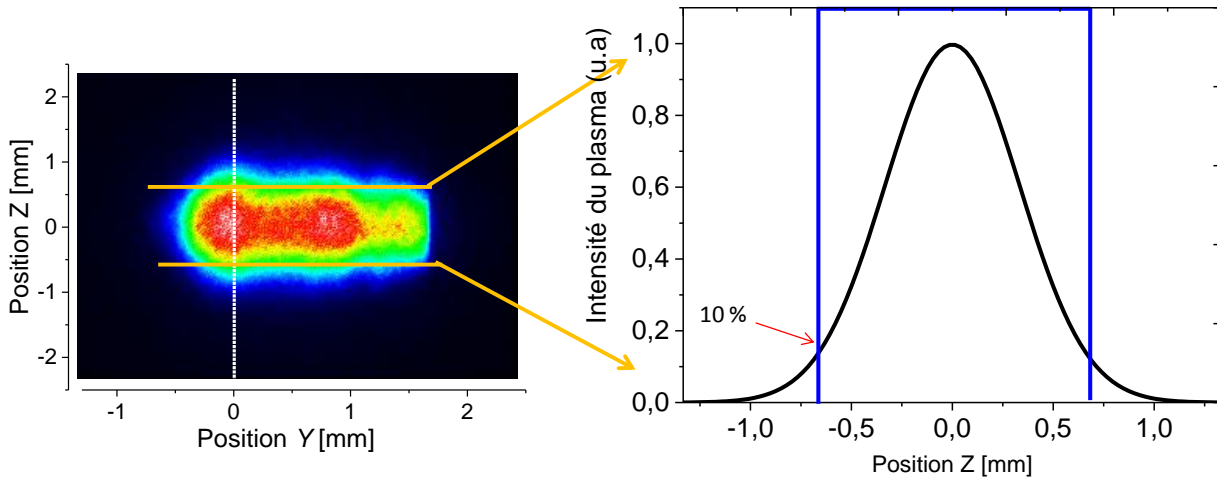


Fig. 4-15 : Méthode pour l'estimation de la taille des zones pour LTESpec

- *Ajustements des spectres*

La procédure pour faire les ajustements consiste dans un premier temps à soustraire le bruit de fond au spectre expérimental d'émission. Ensuite une coupe est effectuée sur la tranche du plasma que l'on souhaite investiguer. Généralement on commence par la tranche sur l'axe du plasma ( $Z = 0$ ). Préalablement a été calculée la fonction d'appareil pour prendre en compte l'élargissement induit par le dispositif optique. De même il faut introduire dans le logiciel la dispersion du spectromètre utilisé.

Nous avons représenté sur la Fig. 4-16 quelques ajustements des spectres. Les gammes spectrales utilisées pour le diagnostic sont les suivantes : la gamme spectrale centrée sur 482 nm, et celle centrée sur 798 nm. Dans la première tranche nous avons affaire à des raies ioniques tandis que dans la seconde, les raies enregistrées sont atomiques. Le programme LTESpec calcule la température en se servant du rapport d'intensité de deux raies bien choisies, notamment en tenant compte de leur écart en énergie. Dans le cas de ce travail, les raies 480,6 nm d'Ar II et 794,8 d'Ar I sont utilisées: les énergies des niveaux supérieurs de ces raies sont respectivement 19,22 eV et 13,28 eV. L'écart en énergie est suffisant pour permettre une bonne sensibilité du rapport des intensités de ces deux raies en fonction de la température. La densité électronique quant à elle est calculée à partir de l'élargissement Stark de la raie 480,62 nm d'Ar II. Les élargissements et décalage Stark sont obtenus à partir de la littérature et introduits dans le programme. Ensuite une procédure itérative compare les spectres expérimentaux à ceux théoriques et s'arrête une fois le meilleur ajustement possible obtenu. N'oublions pas que les spectres théoriques sont générés sous l'hypothèse de l'ETL en se servant des transitions atomiques et ioniques répertoriées dans les différentes bases de données (notamment le NIST ou KURUCZ).



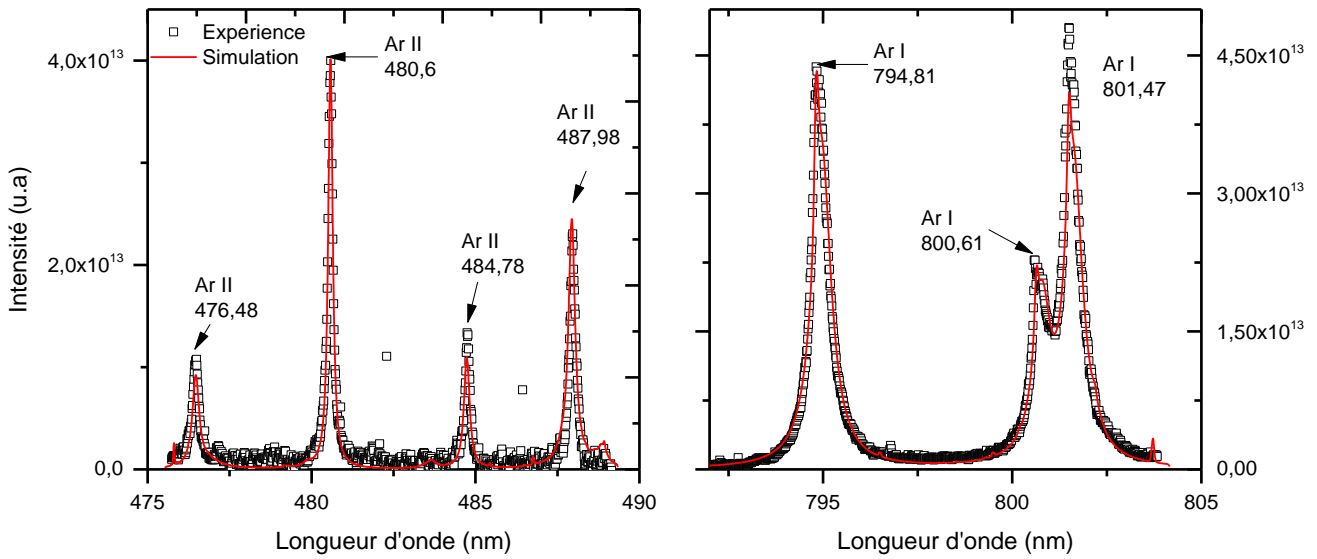


Fig. 4-16 : Exemples d'ajustements du spectre expérimental par celui théorique sous ETL à 400 ns ( $Z = 0 - Y = 0$ )  
[Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$ ]

De la même façon que pour la diffusion Thomson, les paramètres du plasma ont été calculés au niveau de l'axe du plasma ( $Z = 0$ ). La densité électronique chute de  $6,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $400 \text{ ns}$  jusqu'à  $0,42 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $5 \mu\text{s}$ . Elle suit une loi puissance de la forme de  $t^{-(1,01 \pm 0,05)}$  qui est légèrement moins brutale que l'évolution de  $N_e^{TS}$ . Pour les mêmes temps, la température varie de  $17900 \text{ K}$  à  $6700 \text{ K}$  en suivant également une loi puissance. Contrairement à  $T_e^{TS}$  on observe qu'une seule évolution de la forme de  $t^{-(0,39 \pm 0,022)}$ . Une comparaison plus approfondie de ces paramètres sera présentée plus tard dans le chapitre, notamment pour faire une évaluation de l'état d'équilibre dans le plasma.

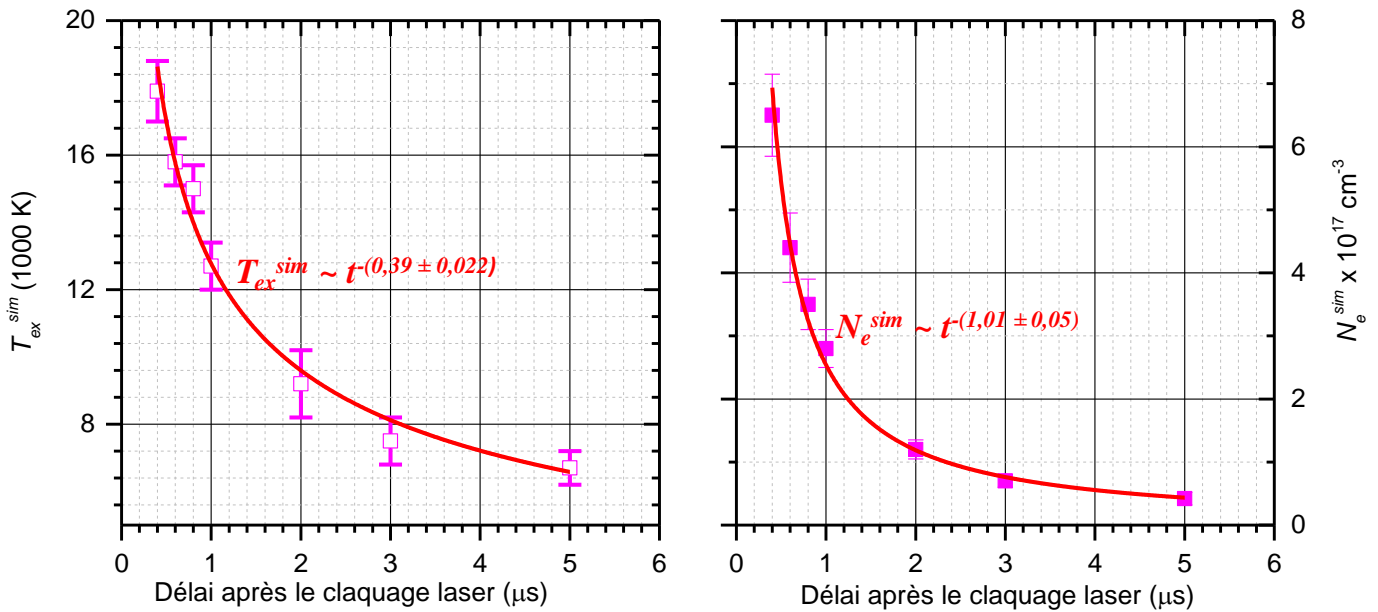


Fig. 4-17 : évolution temporelle de  $N_e^{sim}$  et  $T_{ex}^{sim}$  sur l'axe du plasma ( $Z = 0, Y = 0$ )  
[Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$ ]

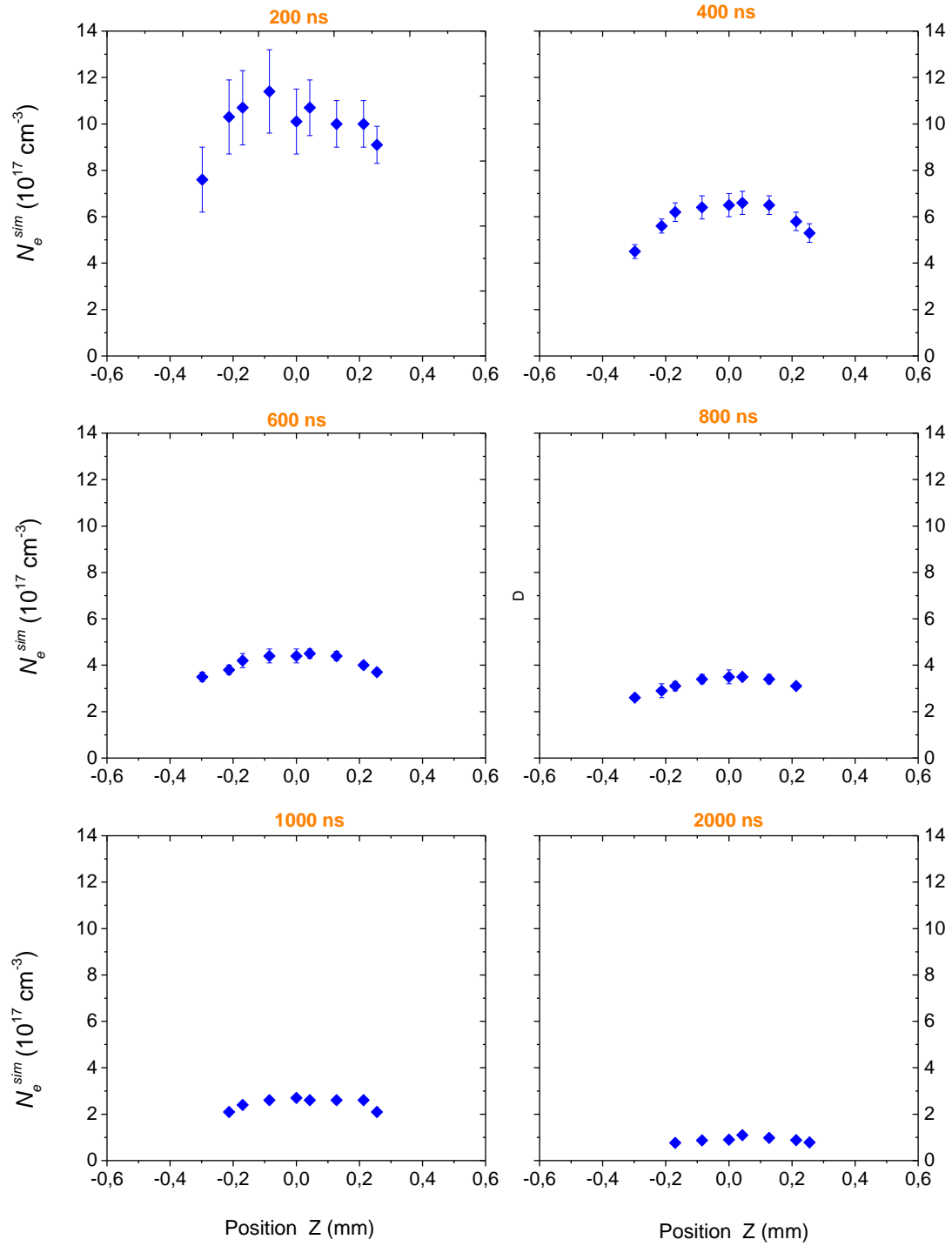


Fig. 4-18 : Distribution spatiale de  $N_e^{sim}$  à différents instants après le claquage laser ( $Y = 0$ )  
[Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$ ]

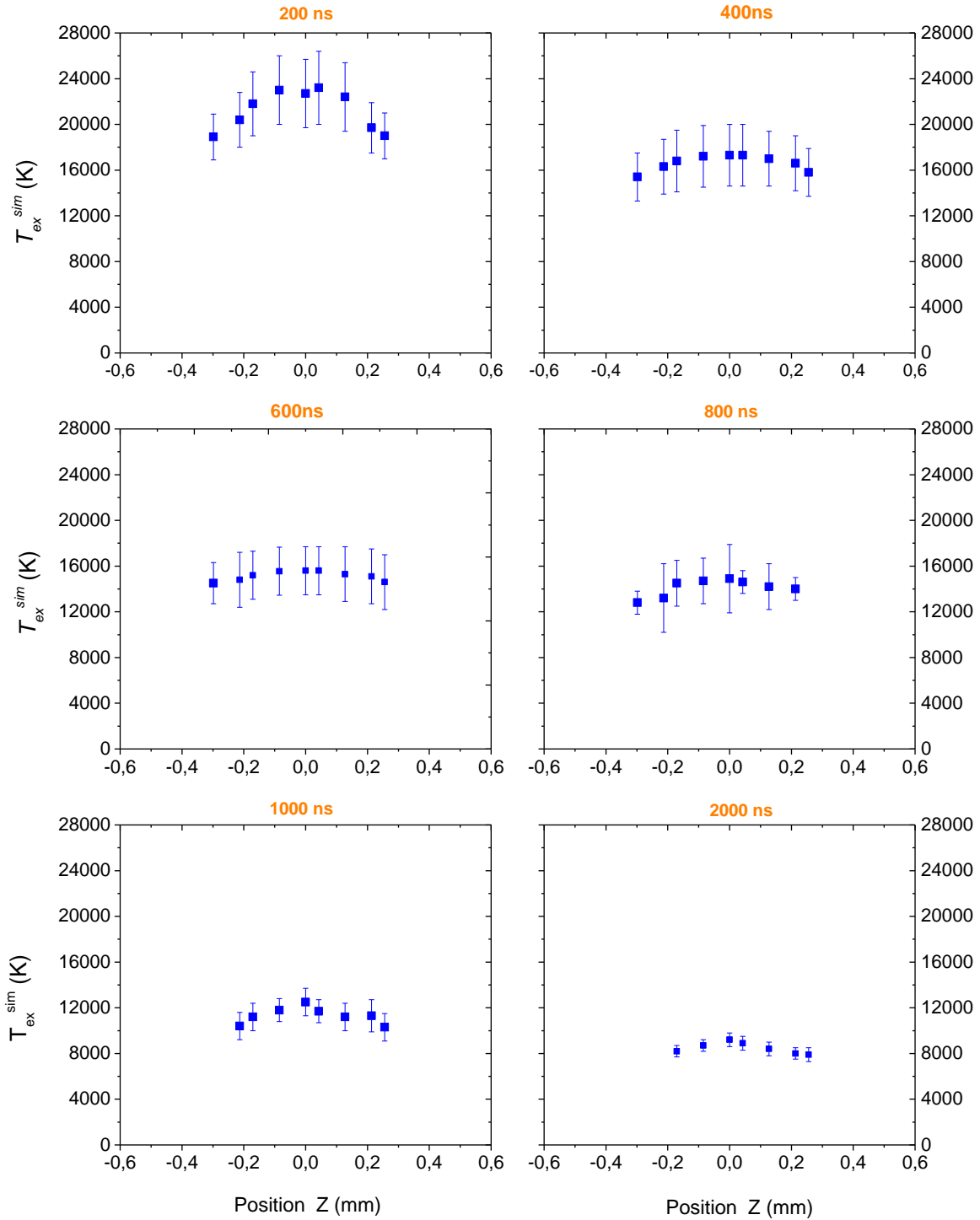


Fig. 4-19 : Distribution spatiale de  $T_{ex}^{sim}$  à différents instants après le claquage laser ( $Y = 0$ )  
 [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$ ]

Comme on peut le constater sur la Fig. 4-18, la distribution spatiale de la densité électronique présente un gradient. Par exemple à 200 ns nous avons une densité électronique de l'ordre de  $1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sur l'axe du plasma tandis qu'à la périphérie la valeur de la densité est de  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , soit une différence de  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  entre le centre et la périphérie (soit 45% de sa valeur sur l'axe). Ce même écart est de  $0,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à 2000 ns (soit 40% de sa valeur sur l'axe). Le gradient est d'autant plus fort que l'investigation se fait tôt dans la vie du plasma. En ce qui concerne la température, les profils spatiaux ne présentent pas de forts gradients et sont quasi-uniformes (Cf. Fig. 4-17). Ainsi l'écart maximum entre l'axe et la périphérie est de 6500 K à 200 ns. Ce qui correspond à une diminution de la température au niveau des bords du plasma d'environ 28%. Cet écart se réduit fortement au fur et à mesure du temps. Il est seulement de 2000 K à 2000 ns (soit 22% de sa valeur sur l'axe).

#### 4.1.4.3. Approche classique par spectroscopie optique d'émission.

Pour cette troisième partie l'approche classique par spectroscopie optique d'émission a été utilisée. Rappelons que cela consiste à trouver la température à partir des graphiques de Boltzmann ou de Saha-Boltzmann et la densité électronique à partir des élargissements Stark des raies. Le calcul de température dépend de l'hypothèse d'équilibre dans le plasma. Dans le cas de ce travail seul le graphique de Boltzmann a été mis en œuvre. Huit raies d'argon une fois ionisé ont été utilisées. Ces dernières devaient satisfaire les conditions suivantes : raies intenses, non absorbées, et bien séparées en énergie. Habituellement les expérimentateurs préfèrent également utilisées des raies qui soient proches en longueur d'onde pour ne pas effectuer de calibration en énergie. Dans notre cas, cette dernière condition n'étant pas respectée, une calibration du système en énergie a été faite (Cf. Chapitre 3). Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques spectrales des raies utilisées.

Espèces	$\lambda$ [nm]	$A_{ki}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	Préc.	$E_l$ [eV]	$E_u$ [eV]	$\Delta\lambda_s$ (nm/ $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	Préc.
Ar II	454,5	$4,3 \times 10^7$	B	17,14	19,86	0,0362	B
Ar II	457,93	$9,1 \times 10^7$	B	17,26	19,97	0,363	B
Ar II	458,98	$1 \times 10^8$	A	18,42	21,12	0,034	B
Ar II	460,95	$1,3 \times 10^8$	A	18,45	21,14	0,0365	B
Ar II	476,48	$5,8 \times 10^7$	B	17,26	19,86	0,0384	B
Ar II	480,6	$7,9 \times 10^7$	A	16,64	19,22	0,0323	B
Ar II	484,78	$8,5 \times 10^7$	B	16,75	19,30	0,0338	B
Ar II	487,98	$9,5 \times 10^7$	A	17,14	19,68	0,0370	A

Tableau 4-3 : Caractéristiques spectroscopiques des raies utilisées pour le diagnostic du plasma [63,136]  
[Précision : A  $\leq$  5% ; B  $\leq$  10% ; C  $\leq$  25%]

Les spectres utilisés étant latéralement intégrés, il a été nécessaire d'effectuer une inversion d'Abel afin d'obtenir les paramètres locaux du plasma. L'inversion d'Abel suppose un plasma symétrique. Dans le cas des plasmas de claquage, l'imagerie de la plume présente un caractère géométrique validant cette symétrie cylindrique. Ainsi il a été possible de se servir de cette méthode d'inversion et a priori apporter un éclairage sur la distribution réelle des paramètres telles que les densités électroniques et les températures, ainsi que la répartition des espèces dans la plume. Comme on peut le voir sur les images de la Fig. 4-20, la différence est bien visible entre les raies d'émission avant et après inversion d'Abel : cela se traduit par un décalage en longueur d'onde, mais également par une meilleure symétrie des raies et une correction notable sur leur élargissement. Dans les différentes zones du plasma, généralement une forte asymétrie des raies, notamment des Ar I, est observée «side-on». Par contre après inversion, l'ajustement des profils expérimentaux à des profils de Voigt (élargissements Stark, Doppler et fonction d'appareil) devient valide (Cf. Fig. 4-20).

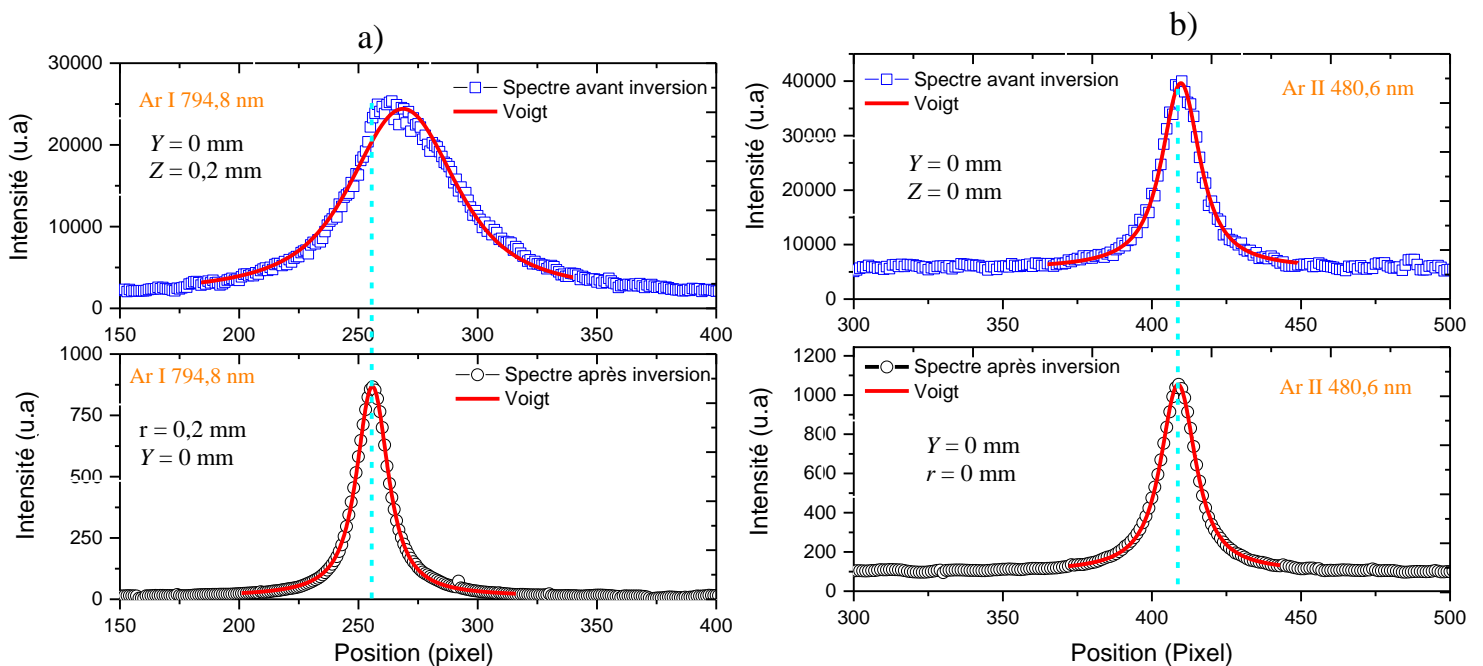


Fig. 4-20 : a) impact de l'inversion Abel sur les raies Ar I (794,98 nm), b) impact de l'inversion d'Abel sur les raies d'Ar II (480,6 nm)

Les raies d'Ar II ne sont visibles que pour les instants compris entre 200 ns et 1  $\mu$ s et disparaissent au delà. Cela est dû au fait que le plasma s'est considérablement refroidi et que l'énergie dans le milieu n'est plus suffisante pour ioniser l'élément. De même la moitié des 8 raies présentées dans le Tableau 4-3 ne sont plus visibles au delà de 600 ns. Ce qui rend impossible le tracé des graphiques de Boltzmann au delà de ce délai. Ainsi pour cette méthode, le calcul de température par graphique de Boltzmann a été limité aux instants inférieurs à 600 ns après le claquage laser. Afin d'observer la qualité des graphiques de Boltzmann, la figure ci-dessous les représentent pour différents instants : on remarquera que l'alignement des points est bon, le coefficient de corrélation étant à chaque fois supérieur à 0,9. Comme expliqué plutôt (Cf. Chapitre 2), la qualité de l'alignement témoigne de l'ETL (ou du moins partiellement) au sein du plasma. Une discussion détaillée sur l'équilibre sera produite plus tard dans le chapitre. Mais pour l'instant nous pouvons juste affirmer que l'équilibre d'excitation semble obtenu. Cet équilibre d'excitation indique que les populations des niveaux d'excitation d'un même niveau d'ionisation sont en équilibre. Toutefois il ne peut à lui seul constituer une validation de l'ETL mais doit être complété par l'équilibre de thermalisation.

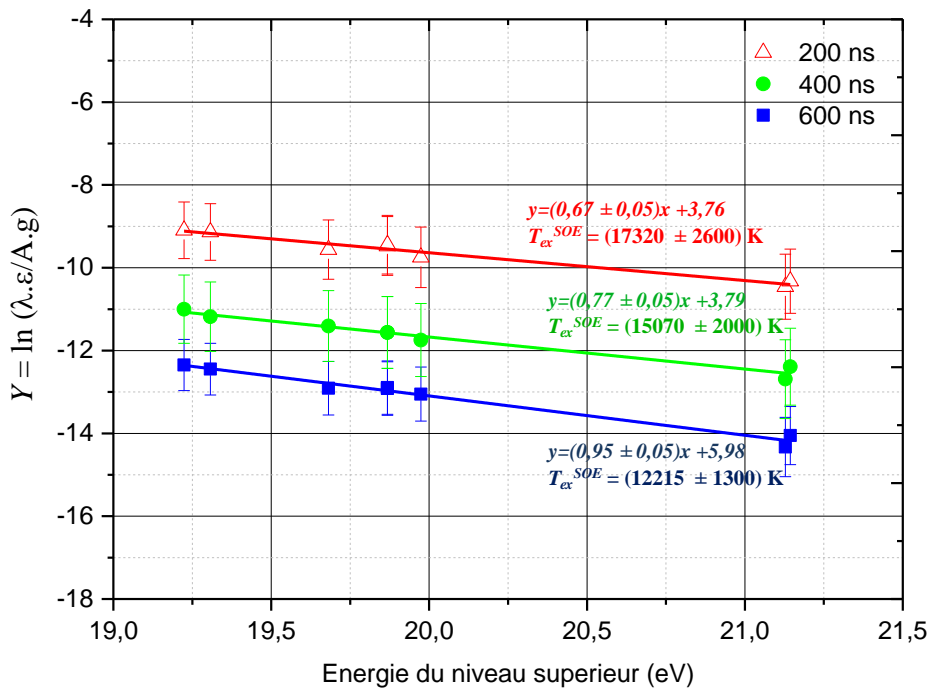


Fig. 4-21 : Graphique de Boltzmann pour les instants 200 ns, 400 ns et 600 ns après le claquage laser ( $Z = 0, Y = 0, r = 0$ ) [Fluence laser plasma : 1,8  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]

La Fig. 4-22 représente la distribution spatiale de la densité électronique au sein du plasma calculée à partir de l'élargissement Stark de la raie d'argon 480,6 nm une fois ionisé jusqu'à sa disparition à 1  $\mu$ s. Au delà de cet instant, la raie d'argon neutre 794,8 nm est utilisée. La distribution spatiale pour les instants inférieurs à 1  $\mu$ s présente un profil très inhabituel. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, puisque l'énergie du laser est déposée principalement sur l'axe du faisceau ( $Y = 0, Z = 0$  et  $r = 0$ ), la densité électronique semble présenter un creux au centre du plasma et un maximum hors axe (Cf. Fig. 4-22). Il faut noter qu'un tel profil de densité n'est pas observé pour les spectres intégrés spatialement, qui ont été utilisés pour la comparaison des spectres simulés (logiciel LTESpec) : c'est la

procédure d'inversion qui a permis de mettre en évidence cet effet, qui avait également été observé par Merk [137] lors de son étude d'un plasma d'argon par spectroscopie optique d'émission. Une des raisons pourrait être liée à une forte auto-absorption des raies ioniques à la périphérie du plasma, augmentant artificiellement la mi-largeur à mi-hauteur des raies et induisant des densités anormalement élevées. Au delà de 1000 ns, la raie 794,8 nm d'Ar I a été utilisée pour le calcul de la densité. Cette raie n'étant pas suspecte d'auto-absorption à ces instants, on remarque que le profil spatial des densités présente un gradient qui décroît du centre vers les bords. Ceci correspond mieux à la réalité physique au sein du plasma.

De son coté les distributions spatiales de température, déterminées à partir des diagrammes de Boltzmann, sont représentée sur la Fig. 4-23 : avec un très faible gradient de température du centre vers l'extérieur du plasma de 5000 K, 4100 K et 3350 K sur 2 mm à respectivement 200 ns, 400 ns et 600 ns après le claquage.

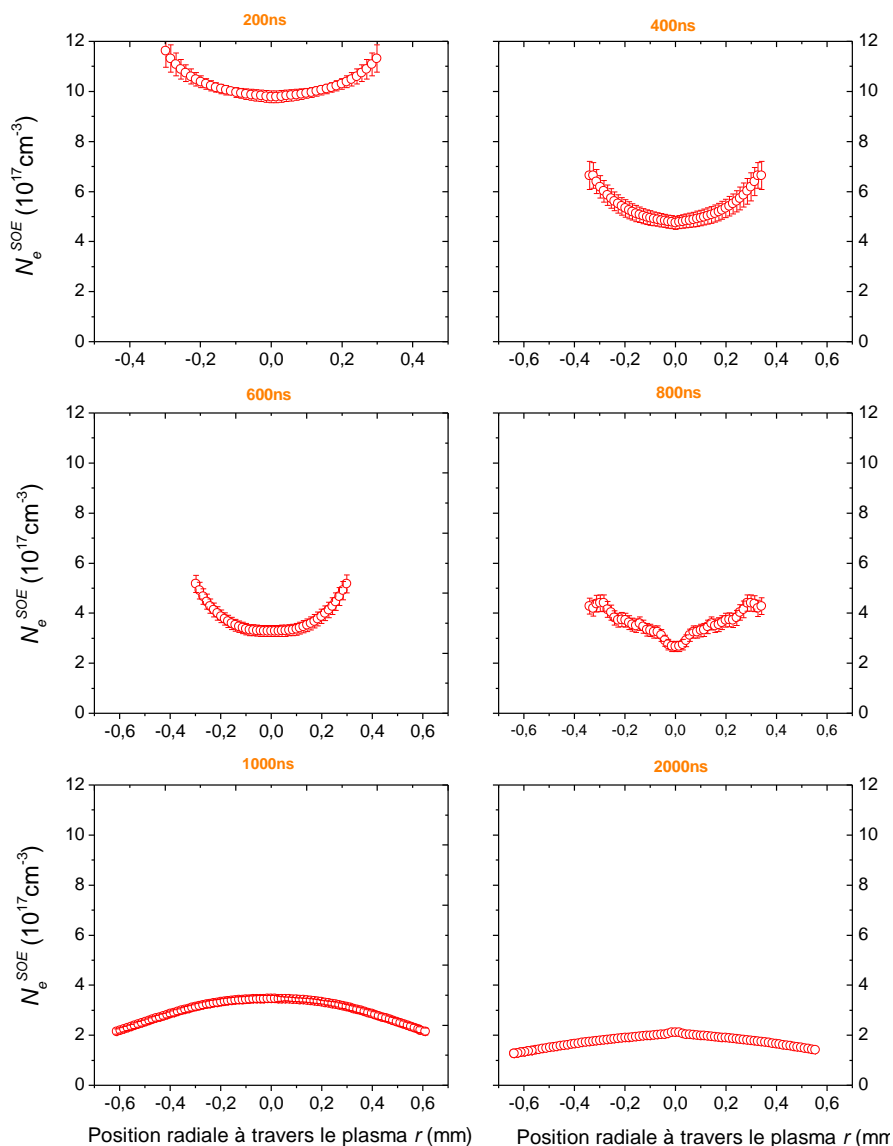


Fig. 4-22 : Distribution spatiale de  $N_e^{SOE}(r)$  ( $Y=0$ )  
[Fluence laser plasma : 1,8  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ]

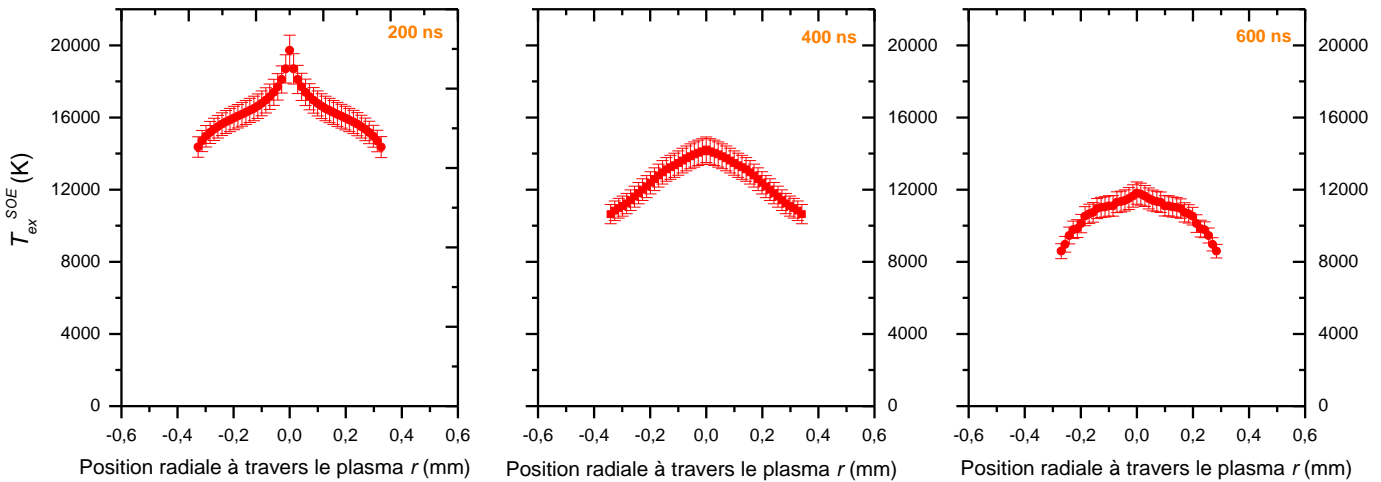


Fig. 4-23 : Distribution spatiale de  $T_{ex}^{SOE}(r)$  ( $Y=0$ )  
[Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$ ]

#### 4.1.5. Evaluation de l'équilibre thermodynamique local

Dans ce travail de thèse, la notion d'équilibre est très récurrente et très importante. En se référant au chapitre 2, l'ETL se compose de l'équilibre local de Saha-Boltzmann (ELSB) correspondant à l'équilibre d'excitation et d'ionisation, ainsi que de l'équilibre local isothermique (ELI) qui indique que les électrons et les particules lourdes sont à la même température. La qualité des graphiques de Boltzmann, bien que insuffisante à strictement parler, sera notre marqueur pour la vérification de l'ELSB tandis que la comparaison des températures mesurées par SOE et DT nous donnera des indications sur l'ELI, puisque, rappelons-le, la DT fournit la température électronique alors que la SOE (plus exactement la méthode du graphique de Boltzmann) permet d'évaluer la température d'excitation. Le calcul des densités électroniques est quant à lui indépendant des hypothèses de l'équilibre thermodynamique, et leurs concordances avec celles déduites des équations régissant l'ETL à la température mesurée expérimentalement permet la validation des méthodes de diagnostic. Pour que la comparaison puisse avoir un sens, cet équilibre doit être vérifié pour le plasma étudié. Les études traitant de cette thématique ne manquent pas. Récemment Cristoforetti [40] a publié un article sur les critères nécessaires pour obtenir l'ETL. Il s'attarde notamment sur le cas des plasmas transitoires et inhomogènes tels que les PIL. Le seul critère de Mc Whirter qui impose une densité minimale, indiquant que les phénomènes collisionnels sont dominants par rapport aux phénomènes radiatifs, ne suffit plus pour l'évaluation de l'état d'équilibre thermodynamique. Les critères supplémentaires présentés dans le chapitre 2 (équations 2.10 et 2.12) doivent être également satisfaits.

Ainsi pour évaluer l'équilibre de ce plasma d'argon nous allons dans un premier temps faire un comparatif des densités électroniques et des températures obtenues par spectroscopie d'émission ou par diffusion Thomson. Puis les autres critères précédemment cités seront étudiés en détails afin de mieux comprendre les éventuelles différences que l'on observe entre les paramètres calculés par les deux méthodes.



4.1.5.1. Evaluation par comparaison des paramètres obtenus par SOE et DT

La Fig. 4-24 présente l'évolution temporelle des densités électroniques et températures au niveau de l'axe du plasma déterminé par DT, par comparaison avec les spectres simulés (Cf. Section 4.1.4). On remarque dans un premier temps que l'évolution de la densité électronique présente un profil quasi-similaire pour les deux méthodes :  $N_e^{sim}$  suit une loi puissance de la forme de  $t^{-(1,1 \pm 0,039)}$  tandis que  $N_e^{TS}$  suit  $t^{-(0,91 \pm 0,06)}$ . En ce qui concerne les valeurs de densités, elles varient de la façon suivante : à 400 ns  $N_e^{TS}$  et  $N_e^{sim}$  valent respectivement  $5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $6,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  tandis qu'à 5  $\mu\text{s}$  on obtient  $0,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $0,42 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . En ce qui concerne les températures elles suivent également des lois de puissance, mais les profils d'évolution sont très différents. Comme expliqué précédemment,  $T_e^{TS}$  présente deux phases d'évolutions très distinctes : une première phase où la chute de température est brutale suivant  $t^{-(0,77 \pm 0,028)}$  et une seconde plus mesurée de la forme de  $t^{-(0,37 \pm 0,026)}$ . De son côté  $T_e^{sim}$  ne présente qu'un seul profil d'évolution de la forme de  $t^{-(0,41 \pm 0,025)}$ . Dans la littérature il est assez fréquent de voir deux phases d'évolution pour les températures. Dans l'un de ses articles, Mendys [132] mesure ce même comportement pour la température d'un plasma d'argon mesurée par diffusion Thomson. Cristoforetti [138] arrive à la même conclusion pour un plasma d'aluminium diagnostiqué par spectroscopie optique d'émission. Si on passe maintenant à la comparaison des valeurs des températures par les différentes méthodes, on observe très clairement un écart conséquent. Ainsi les valeurs par DT sont à tout instant, supérieures à celles obtenues par SOE.

A 400 ns nous avons 58000 K et 17900 K par DT et SOE respectivement. A 5  $\mu\text{s}$  les deux méthodes donnent les résultats suivants : 16200 K et 6700 K. A 400 ns l'écart est d'environ 40000 K, et à 5  $\mu\text{s}$ , il est de 9500 K.

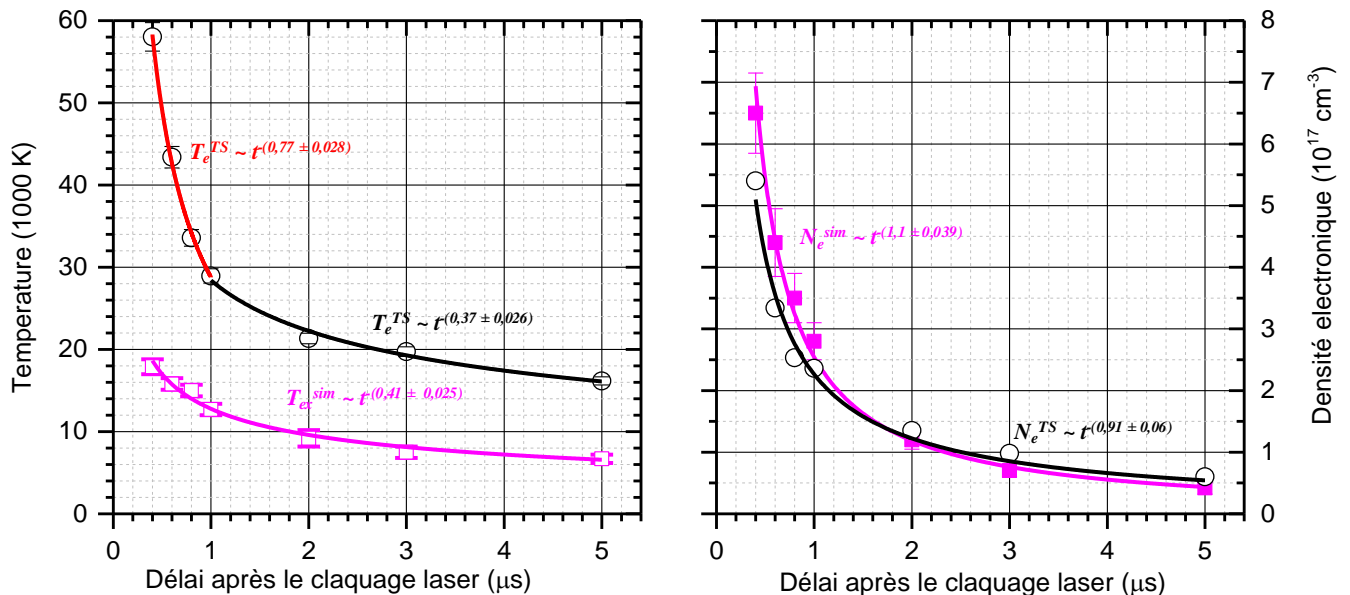


Fig. 4-24 : Evolution temporelle des densités électroniques et des températures sur l'axe du plasma ( $Z = 0, Y = 0, r = 0$ )  
[Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

Dans le cas où l'ELI est obtenu dans le plasma, les températures électroniques et les températures d'excitation doivent être les mêmes. Rappelons encore une fois que ce que l'on mesure par DT est la température électronique tandis que la SOE nous permet d'accéder à la

température d'excitation. La différence observée entre les températures indique clairement que l'équilibre-isothermique n'est pas atteint entraînant par la même occasion une violation de l'équilibre thermodynamique local dans le plasma d'argon. Cela signifie que les électrons qui ont été portés à des hautes températures n'ont probablement pas le temps de transférer leurs énergies aux particules lourdes (atomes et ions) et d'établir ainsi l'équilibre isothermique. Afin de valider cette possible conclusion, la température des particules lourdes devrait être calculée, chose qui n'a pu être faite lors de ces travaux.

Toutefois, il est important de noter que l'absence de l'ETL pourrait ne pas expliquer à lui tout seul, un tel écart entre les températures. Une autre raison pourrait tenir au fait que l'on utilise des lasers de puissances élevées pour sonder le plasma et obtenir des spectres de DT de qualité. Or ces puissances élevées peuvent induire un chauffage du plasma, entraînant des températures électroniques mesurées par DT très élevées. Cette problématique sera abordée à la fin de cette sous partie et des pistes sur les façons de s'affranchir de ce chauffage seront également discutées.

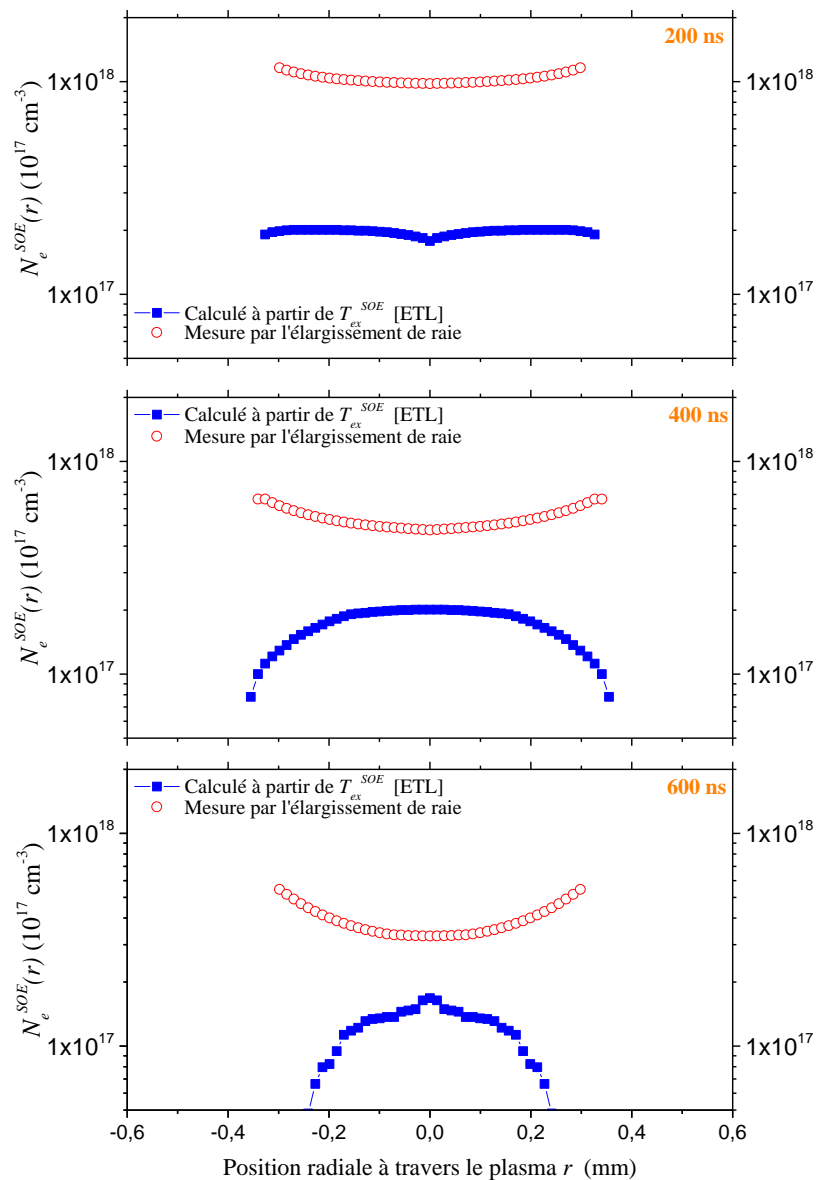


Fig. 4-25 : Comparaison des densités électroniques calculées dans l'hypothèse d'ETL et celles mesurées déduites de l'élargissement des raies ( $Y = 0$ )  
 [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

Une autre approche consiste à comparer les densités électroniques calculées à partir des températures  $T_{ex}^{SOE}$  obtenues par les diagramme de Boltzmann dans l'hypothèse d'ETL pour un plasma d'argon à pression atmosphérique, à celles déterminées à partir de l'élargissement Stark des raies spectrales indépendamment de toute hypothèse sur l'état d'équilibre du plasma (Cf. Fig. 4-25) : il apparaît très clairement que les valeurs obtenues ne sont pas comparables, mettant fortement en doute les hypothèses sous jacentes aux valeurs recalculées

La comparaison de la distribution spatiale des paramètres est faite de 200 ns à 2  $\mu$ s (Cf. Fig. 4-26). On remarque que  $N_e^{TS}$  et  $N_e^{sim}$  présentent un profil d'évolution quasi-identique à savoir une décroissance du centre du plasma vers l'extérieur avec un fort gradient. Si on prend en exemple l'instant 600 ns,  $N_e^{TS}$  varie de  $3,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $0,42 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Quant à la distribution de  $N_e^{SOE}$ , elle présente un profil qui croît du centre vers l'extérieur du plasma de 200 ns 800 ns. Pour ces instants la densité électronique est calculée à partir de raies ioniques 480 nm d'Ar II qui semblent être absorbées au niveau de la périphérie du plasma. Au delà de 800 ns la densité étant calculée à partir des raies atomiques 794 nm d'Ar I: le phénomène d'auto-absorption n'est pas manifeste et le profil de densité retrouve le comportement attendu. En ce qui concerne les températures, les profils observés pour les deux méthodes présentent un caractère homogène sur tout la plume plasma avec des écarts conséquents entre les valeurs mesurées (Cf. Fig. 4-27). D'autre part, les mesures faites par SOE ( $T_{ex}^{sim}$  et  $T_{ex}^{SOE}$ ) semblent mieux concorder spatialement avec les mesures faites par DT ( $N_e^{TS}$ ).

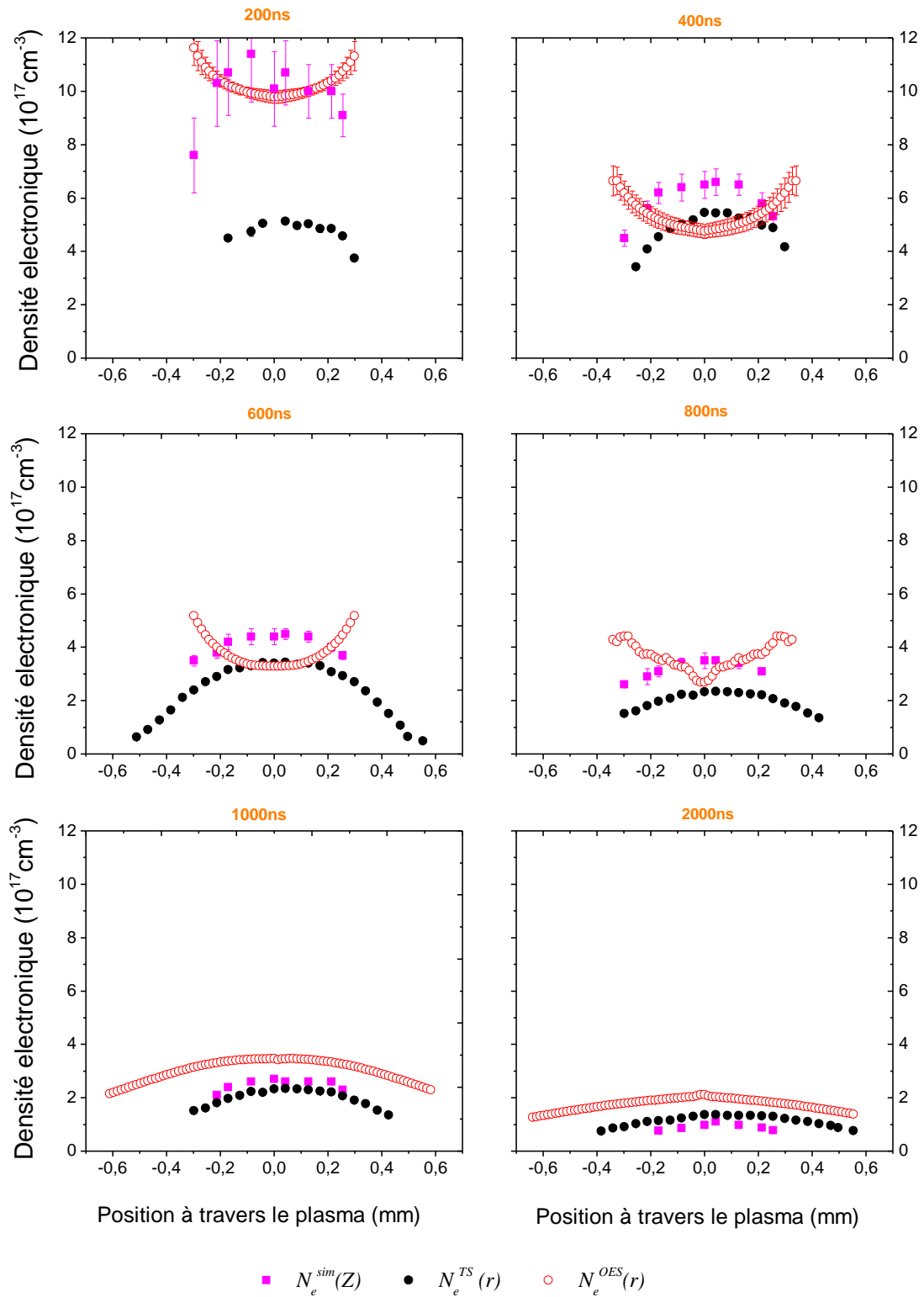


Fig. 4-26 : Comparaison entre les distributions spatiales des densités électroniques  
 [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

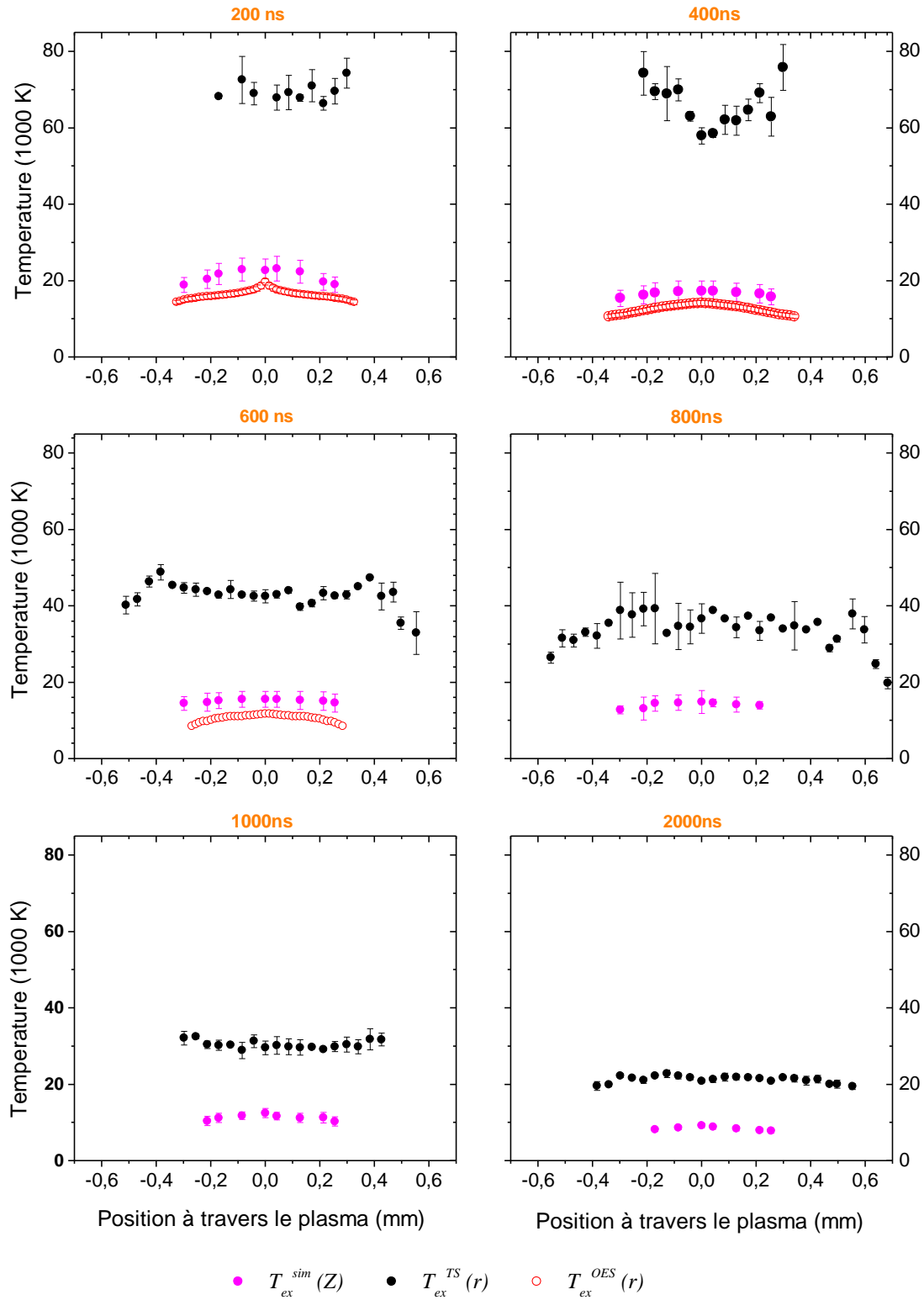


Fig. 4-27 : Comparaison entre les distributions spatiales des températures [Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm<sup>2</sup>]

4.1.5.2. Evaluation par les critères additionnels

L'évaluation de l'état d'équilibre du plasma peut également être faite (Cf. Section 2.2.3, page 21). Pour cela il est indispensable d'évaluer la composition du plasma, les densités d'argon neutre, une, deux ou trois fois ionisé, puisqu'elles interviennent dans les équations de l'ETL (Cf. Section 2.2.2, page 18). Mais aussi, il est intéressant de connaître la répartition spatiale des espèces et leurs évolutions temporelles. Les paramètres température et densité obtenus avec la diffusion Thomson ont été choisis pour déterminer la composition du plasma. Ce choix a été encore une fois motivé par le fait que cette technique est indépendante des hypothèses de l'ETL. Une procédure itérative utilisant l'équation de Saha, l'équation de l'électro-neutralité et la loi de Dalton (Cf. Section 2.2.2,) a été utilisée afin de remonter à la composition d'un plasma d'argon en ETL et à pression atmosphérique. La Fig. 4-28 présente l'évolution en fonction de la température des densités de l'argon neutre et des ions. Sur cette base, il est possible d'estimer l'évolution temporelle des proportions des différents états d'ionisations de l'argon dans le plasma étudié (Cf. Fig. 4-29) : les ions 3 puis, 2 fois ionisés (respectivement Ar IV et Ar III) sont majoritaires dans les premiers instants du plasma, avant de céder la place durant la période d'extinction, environ 2  $\mu$ s après le claquage aux ions Ar II et à l'argon neutre Ar I. Pourtant il faut noter qu'aucune raie d'émission d'Ar III ni d'Ar IV n'a été détectée lors de nos expérimentations (les spectres d'émission à 200 ns, qui est le temps le plus court investigué, sont disponible en annexe avec les identifications des raies : Cf. Annexe C). Cela met en évidence encore une fois que l'ETL n'est pas atteint au sein du plasma.

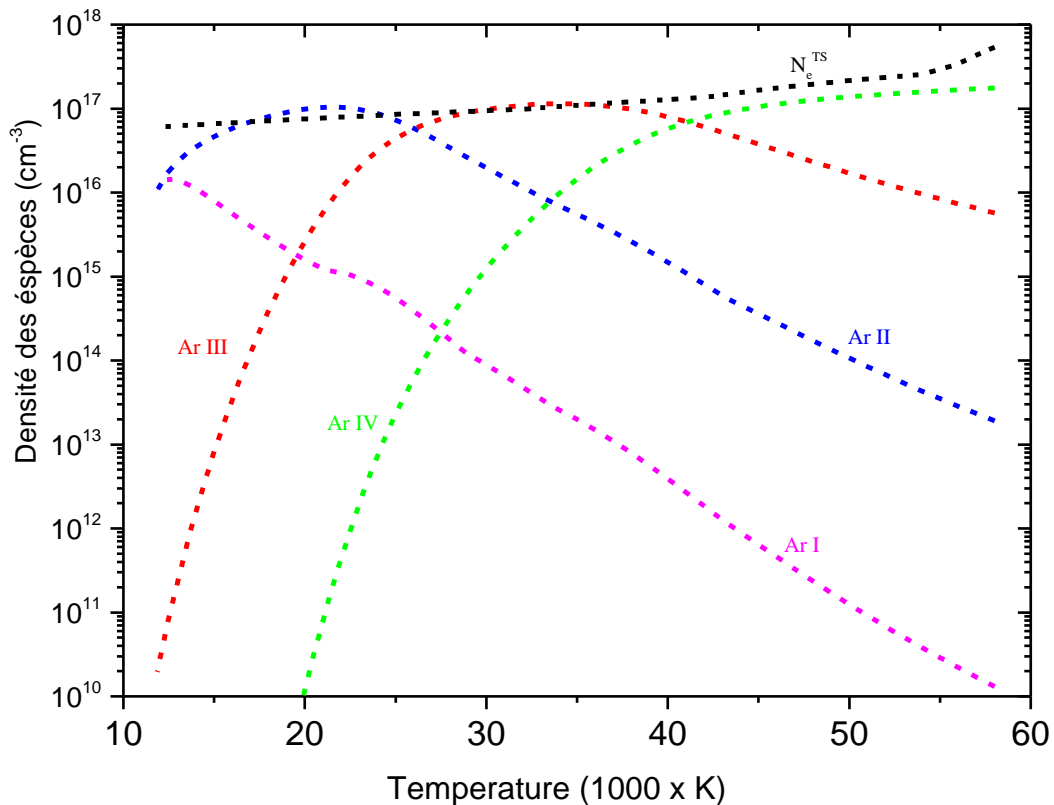


Fig. 4-28 : Evolution de la composition du plasma d'argon en ETL en fonction de la température

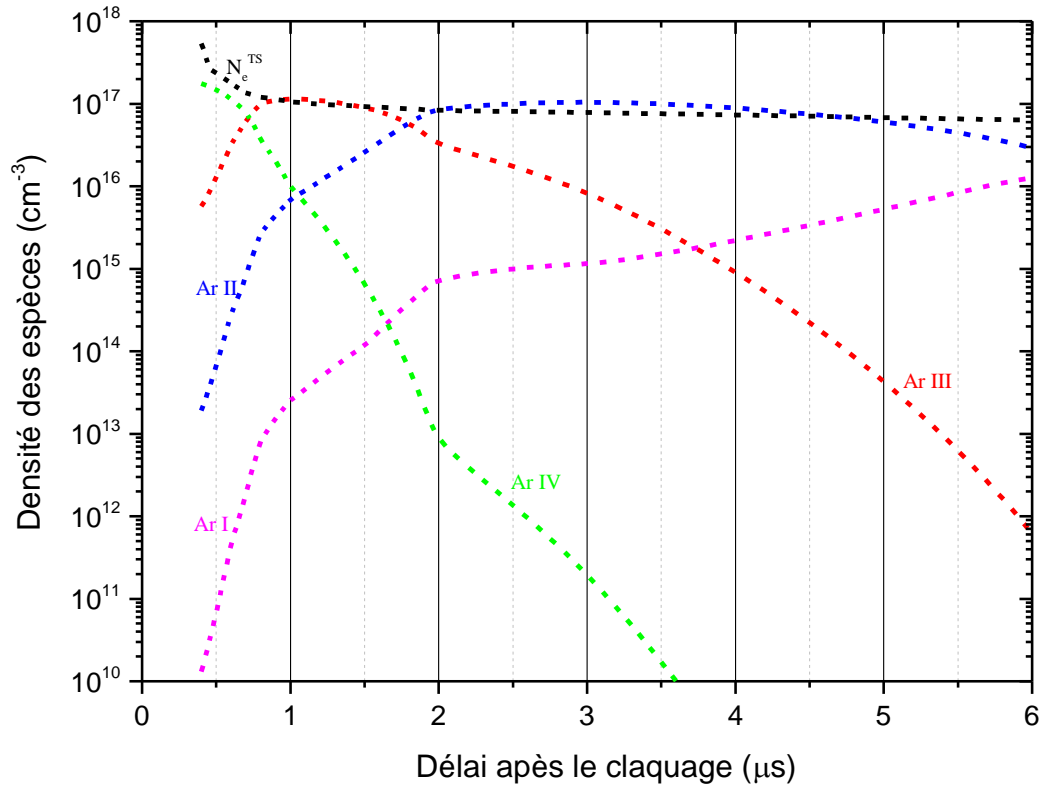


Fig. 4-29 : Evolution de la composition du plasma au cours du temps

On observe également que la densité des différents niveaux d'ionisation passe par un maximum en fonction de la température. Notons que les densités d'Ar II et Ar III passent à leurs maximums à 21700 K et 34000 K respectivement. La distribution spatiale des espèces (ici les différents niveaux d'ionisation de l'argon) est également un paramètre important notamment pour la modélisation. Elle permet de comprendre la dynamique spatiale des espèces en fonction des grandeurs d'importance du plasma telles les densités électroniques et les températures. La Fig. 4-30 présente cette distribution qui est calculé à partir des équations de l'ETL (Cf. Section 2.2.2) et cela en utilisant les grandeurs expérimentales  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$  fournies par la DT.

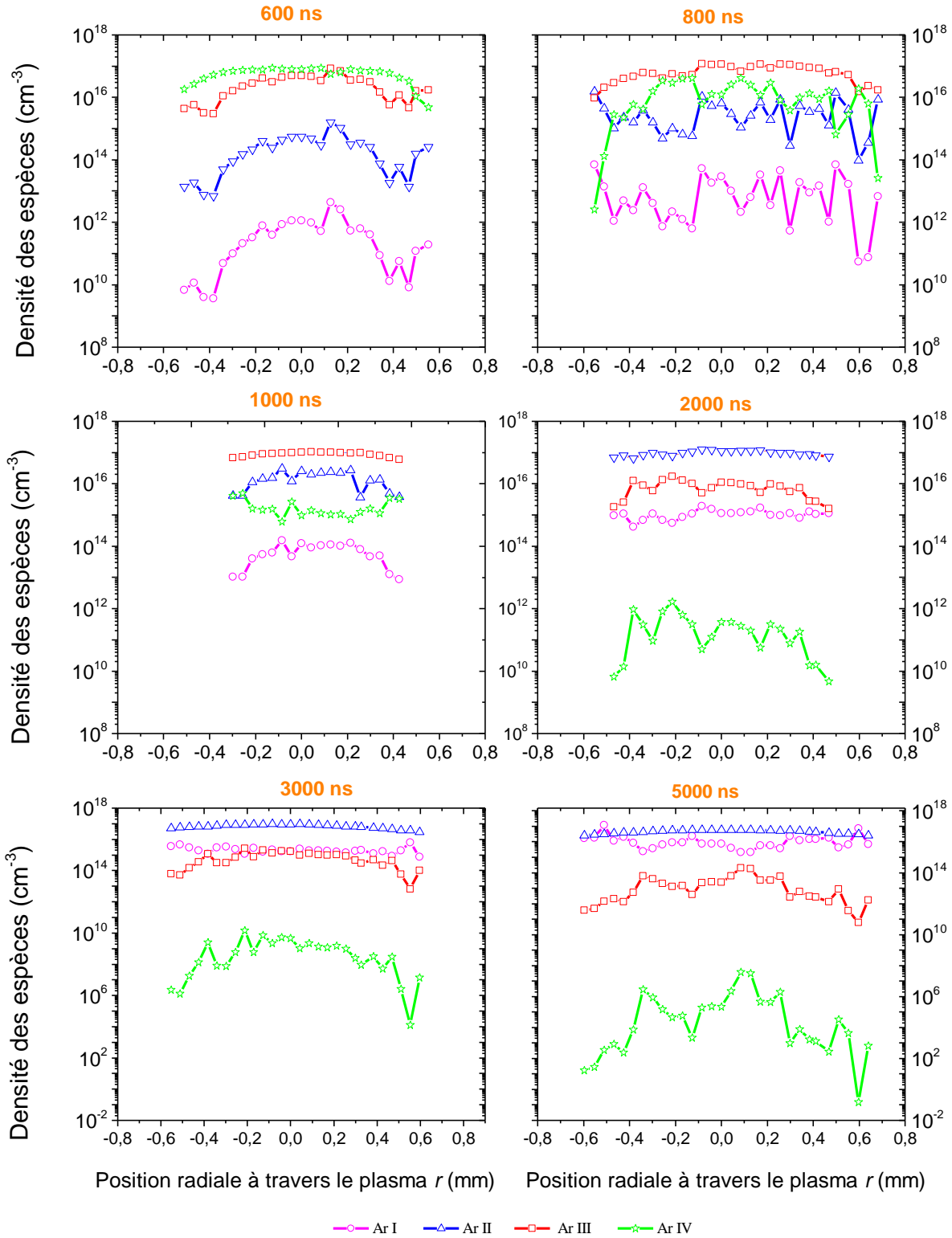


Fig. 4-30 : Distribution radiale des différentes espèces d'argon à différents instants ( $Y = 0$ ), calculée dans l'hypothèse d'ETL à partir de  $T_e^{TS}$



En dehors de l'évidence, à savoir qu'au fil du temps le plasma se refroidit et que les espèces avec des faibles degrés d'ionisation commencent à être dominantes, on s'accordera sur le fait qu'il n'est pas très facile d'observer un gradient quelconque. Afin de remédier à ce problème, nous allons suivre à différents instants l'évolution spatiale de l'argon une fois ionisé. Comme on peut le voir sur la Fig. 4-31, on peut observer très nettement les différents gradients de l'Ar II au sein du plasma au cours du temps. Pour les courts instants (de 600 ns à 800 ns) on observe de façon générale une augmentation de la densité d'Ar II, même si spatialement il semble difficile de lui attribuer un profil spécifique. A 1000 ns l'augmentation se poursuit avec un léger gradient de la densité d'Ar II allant du centre vers la périphérie du plasma. À 2000 ns la population d'Ar II atteint son maximum. En rapprochant cette constatation et la distribution spatiale de la température à 2000 ns, on remarque que la température au centre est de 21000 K. Cette température correspond exactement à la température induisant les conditions thermodynamiques idéales permettant d'obtenir un plasma largement dominé par l'espèce Ar II (Cf. Fig. 4-28). Pour les instants plus longs (3000 ns et 5000 ns) le plasma s'étant refroidi, la densité d'Ar II diminue, le profil spatial conservant son aspect. Ainsi à 5000 ns les températures au centre et à la périphérie valent respectivement 13000 K et 16000 K.

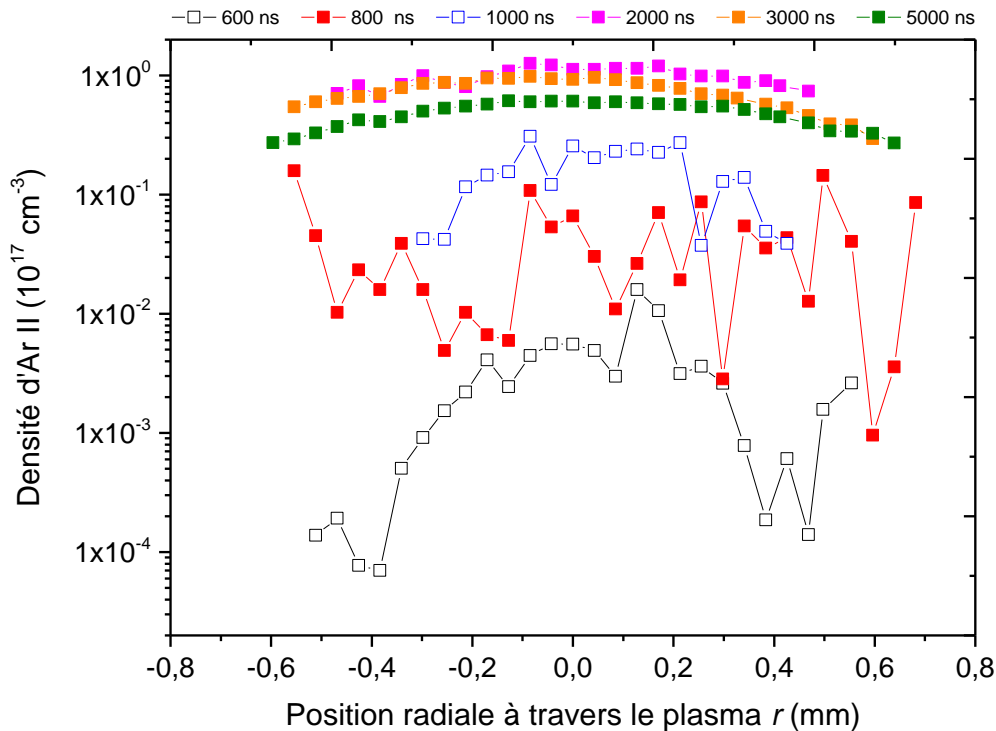


Fig. 4-31 : Distribution radiale de la densité d'Ar II pour différents instants du plasma ( $Y = 0$ )

- Critère de Mc Whirter

Nous allons maintenant rentrer dans les critères fonctionnels pour l'évaluation de l'ETL. Le critère dit de Mc Whirter est celui utilisé conventionnellement pour apporter une première estimation de l'ETL. Il stipule que, pour un plasma homogène et stationnaire, les taux d'excitation et de désexcitation des espèces sont dominés par les collisions inélastiques dues aux électrons. Ce critère ne démontre pas à lui seul l'existence ou non de l'ETL, mais est nécessaire pour l'établissement de ce dernier. Comme mentionné dans le chapitre 2 (Cf. Equation 2.9) il définit une densité électronique minimale  $N_e^W$  pour que la condition d'ETL soit satisfaite dans le plasma. McWhirter n'est pas le seul à formuler un critère sur la

densité électronique : Griem [48], Drawin [49], mais également Hey [50], ont proposé d'autres formulations de la densité minimale. Néanmoins, le critère de Mc Whirter est le plus sévère et sa validation revient à valider de facto les autres. Ainsi, ici, nous nous limiterons seulement au critère de Mc Whirter.

Comme le montre l'équation 2.9, ce critère est fonction de la température, des facteurs de Gaunt, et de l'écart énergétique entre le niveau fondamental et le premier niveau excité. Les densités électroniques minimales données par le critère de Mc Whirter, ont été déterminées pour l'argon neutre et une fois ionisé, en utilisant les températures fournies par la diffusion Thomson  $T_e^{TS}$  ou par la spectroscopie optique d'émission  $T_{ex}^{sim}$ .

Espèces	$\Delta E_{nm}$ [eV]	$f_{nm}$	Configuration Haut	Term	J	Configuration Bas	Term	J
Ar I	11,62	$6,09 \times 10^{-2}$	$3s^2 3p^6$	$^1S$	0	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4s$	${}^2(3/2)^\circ$	1
Ar II	13,47	$8,90 \times 10^{-3}$	$3s^2 3p^5$	${}^2P^\circ$	3/2	$3s^2 3p^6$	${}^2S$	1/2

Tableau 4-4 : Données spectroscopiques utilisées pour les calculs [136]

Les données spectroscopiques nécessaires, sont répertoriées sur le Tableau 4-4. Pour obtenir  $\Delta E_{nm}$ , seules les transitions autorisées entre le niveau fondamental et le premier niveau excité ont été retenues en négligeant également les inters-combinaisons. Les valeurs de 11,62 eV sont obtenues pour l'argon neutre et 13,48 eV pour l'argon une fois ionisé. Enfin, les facteurs de Gaunt sont tirés des tables de Regemorter [52] et présentés sur la Fig. 4-32. La zone hachurée en bleu ciel correspond à la plage des valeurs (températures et énergies de transition  $\Delta E_{nm}$ ) utilisée lors de nos calculs.

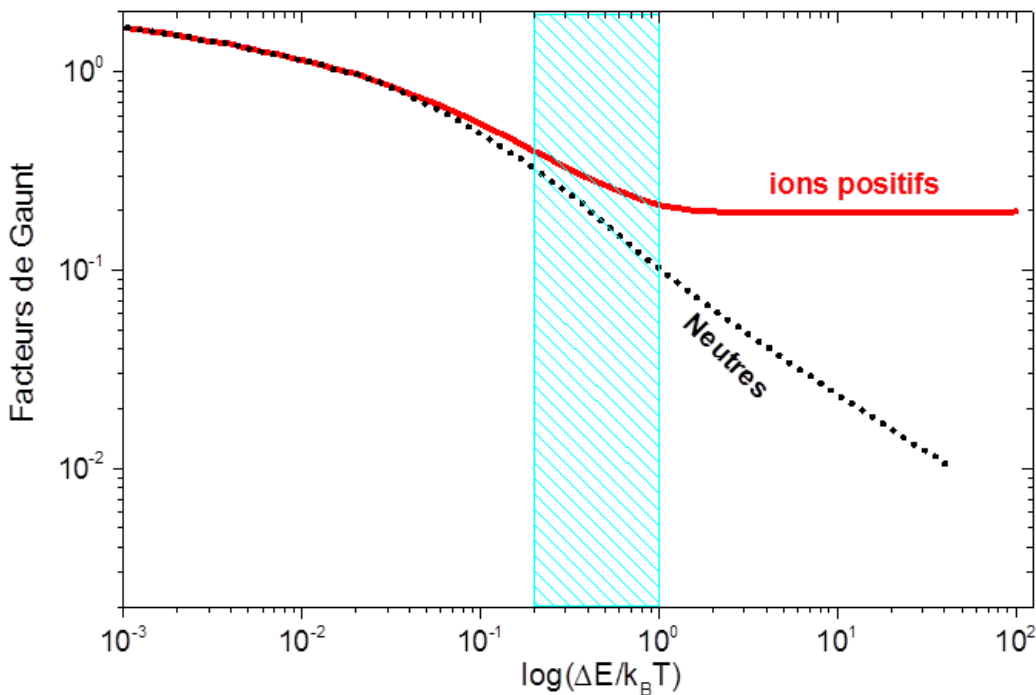


Fig. 4-32 : Facteurs de Gaunt tirés des tables de Regemorter [52]

La Fig. 4-33 donne les densités électroniques limites au-dessus desquelles l'ETL est susceptible d'être atteint, selon le critère de Mc Whirter (courbes en pointillées), ainsi que les densités électroniques mesurées expérimentalement par diffusion Thomson au centre du plasma ( $Z=0$ ;  $Y=0$ ): il semble donc que la densité minimale requise soit beaucoup trop élevée pour que le critère d'ETL soit vérifié, aussi bien pour Ar I que pour Ar II.

Il faut noter cependant que la température est un paramètre important du critère de Mc Whirter, puisqu'elle apparaît de façon explicite dans l'expression (2.9) de la densité limite  $N_e^W$ , mais également de façon implicite par l'intermédiaire du facteur de Gaunt  $G$  (Cf. Fig. 4-32): avec des écarts énergétiques  $\Delta E_{nm}$  comparables, une sur-évaluation de la température du plasma peut générer des écarts importants de la densité limite, notamment avec l'Ar I pour lequel  $G^{(ArI)}$  peut varier d'un facteur 10 entre 60000 K et 10000 K, et rendre le critère de Mc Whirter trop sévère.

Nous avons donc cherché à savoir si le critère de Mc Whirter pouvait être vérifié en travaillant cette fois-ci avec les valeurs de température  $T_{ex}^{sim}$  issues du diagnostic par spectroscopie optique d'émission (lignes discontinues sur la Fig. 4-33): dans ces conditions, le critère n'est toujours pas satisfait pour Ar I, mais est rempli pour Ar II pour des temps inférieurs à 1000 ns après le claquage. Ceci rejoint les conclusions de Merk [137], qui a diagnostiqué un plasma d'argon par spectroscopie d'émission, et a montré que le critère d'ETL selon Mc Whirter était vérifié pour Ar II dans les premiers instants de l'étincelle, jusqu'à 1  $\mu$ s.

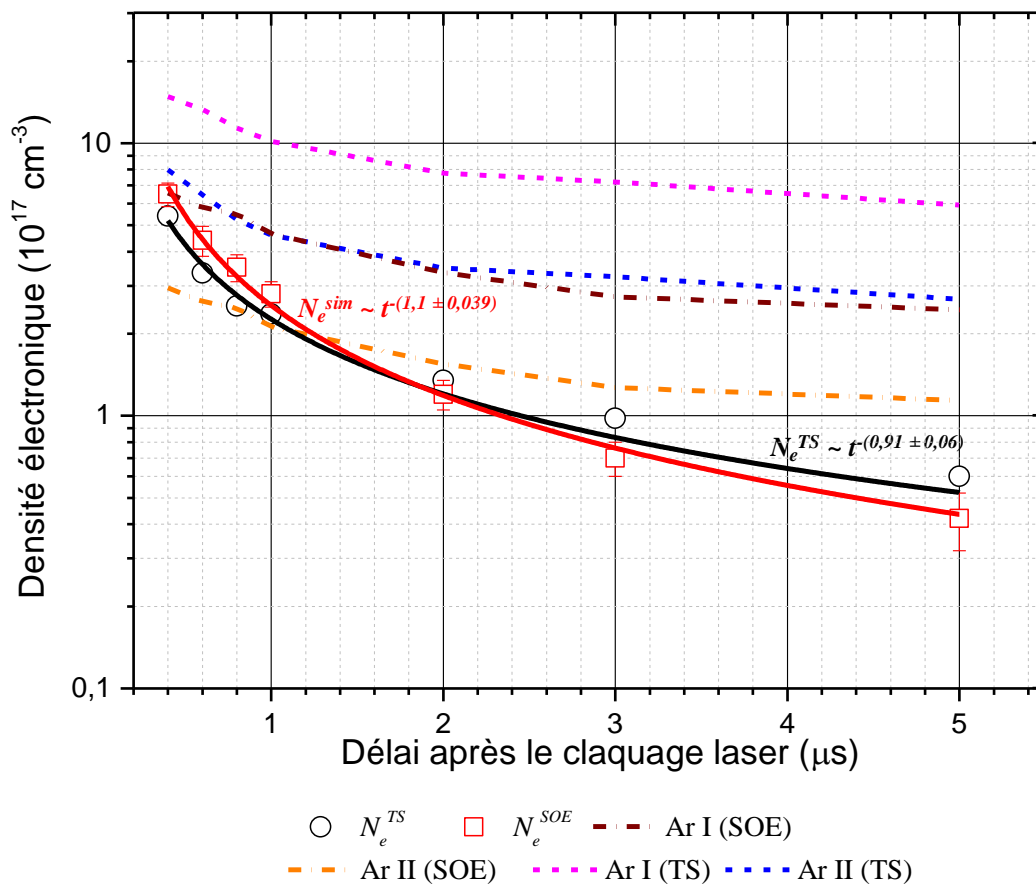


Fig. 4-33: Critère de Mc Whirter sur les densités électroniques pour Ar I et Ar II ( $Z=0$ ,  $Y=0$ )

- Plasma quasi-stationnaire ?

Le critère de Mc Whirter étant seulement valide pour des plasmas homogènes et stationnaires, il convient de vérifier la quasi-stationnarité des PIL qui sont le plus souvent transitoires et inhomogènes. Cette condition de quasi-stationnarité impose aux paramètres température et densité électronique de varier très peu durant le temps de relaxation  $\tau$  (Cf. Equation 2.10). Ainsi, si la variation des paramètres est suffisamment lente, le plasma peut être considéré comme quasi-stationnaire et l'équation (2.10) peut être validée. Cristoforetti [40] a dans un récent article longuement discuté des plasmas transitoires et inhomogènes.

Les temps de relaxation  $\tau_{ArI}$  et  $\tau_{ArII}$  pour Ar I et Ar II ont été calculés entre 400 ns et 5000 ns après le claquage, sur l'axe du plasma ( $Z=0, Y=0$ ), en utilisant les valeurs de températures et densités déduites de la diffusion Thomson. Pour prendre en compte l'ionisation partielle dans le plasma, le taux d'ionisation a été multiplié aux temps de relaxation [49]. Les résultats obtenus sont tracés sur la Fig. 4-34.a : de façon générale, le temps de relaxation augmente très rapidement dans les premiers instants du plasma, du fait de la chute de la température et de la densité électronique. Il passe ainsi de 40 ns dans les premiers instants, à 40  $\mu$ s pour un délai de 5  $\mu$ s pour Ar I ; et de 30 ns pour Ar II à environ 1  $\mu$ s au bout de 2  $\mu$ s après le claquage, avant de décroître à environ 110 ns pour un délai de 5000 ns.

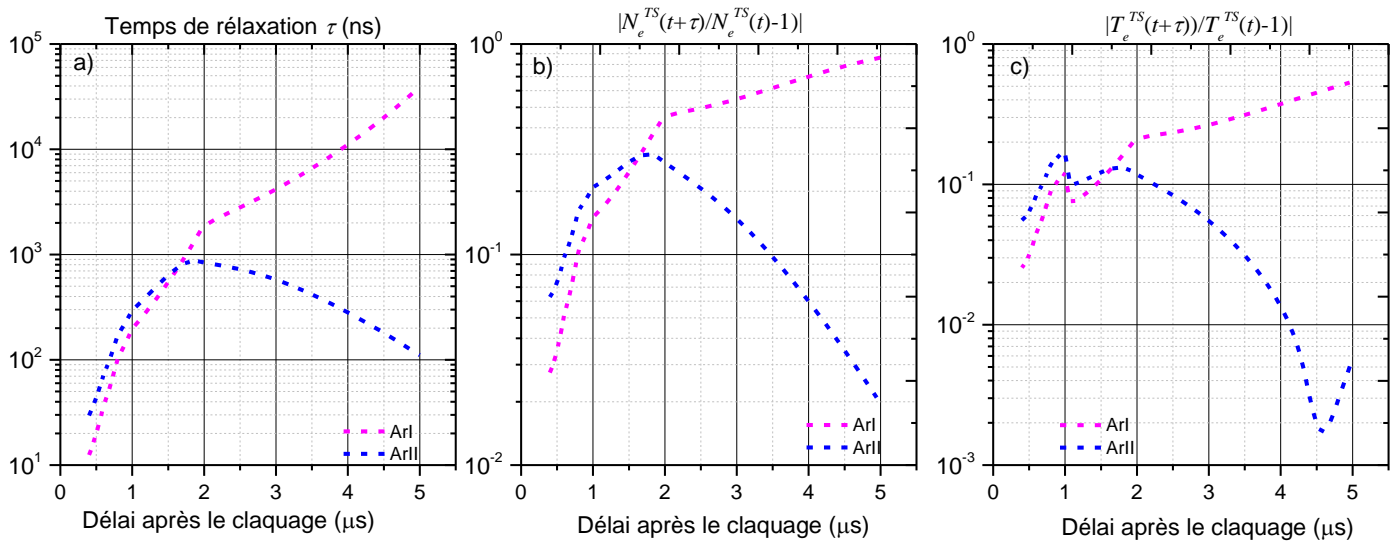


Fig. 4-34: Temps de relaxation (a) et critère de la quasi-stationnarité (b, c) comme exprimées par les équations (2.10) et (2.11) ( $Z=0, Y=0, r=0$ )

Utilisant les expressions obtenues pour les évolutions temporelles  $N_e^{TS}(t)$  et  $T_e^{TS}(t)$  (Cf. Fig. 4-9), les temps de relaxation  $\tau_{ArI}$  et  $\tau_{ArII}$  sont utilisés pour vérifier le critère de stationnarité du plasma selon l'équation (2.10). L'évolution au cours du temps de vie du plasma, des quantités  $|N_e(t+\tau)/N_e(t) - 1|$  et  $|T_e(t+\tau)/T_e(t) - 1|$ , est tracée Fig. 4-34.b et 4-34.c :

- Pour les densités électroniques, le critère de stationnarité est strictement valide au tout début du plasma, jusqu'à environ 500 ns, aussi bien pour Ar I que pour Ar II, mais est rompu au-delà pour Ar I tandis que pour Ar II, il redevient valide au-delà de 3500 ns.

- Pour les températures, la condition de stationnarité, quasiment valide pour Ar II tout au long du temps de vie du plasma, n'est plus assurée pour Ar I au-delà de la première microseconde.

Enfin le profil d'évolution du temps de relaxation et des critères de quasi-stationnarité pour Ar I et Ar II est discuté. Comme cela a été dit précédemment, le temps de relaxation  $\tau$  pour Ar I augmente continuellement tandis que pour Ar II il chute au-delà de 1750 ns. Cela vient du fait qu'il est multiplié par le taux d'ionisation qui est fonction des densités des espèces Ar I, Ar II et Ar III et qui s'écrit comme suit pour respectivement Ar I et Ar II :  $N_{ArII}/(N_{ArII}+N_{ArI})$ ,  $N_{ArIII}/(N_{ArIII}+N_{ArII})$ . On remarque ainsi que le premier rapport est quasiment équivalent à l'unité puisque la densité d'Ar I est négligeable devant celle d'Ar II (Cf. Fig. 4-29), ce qui explique le fait que le temps de relaxation tout comme les critères sur  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$  augmentent de façon continue. De l'autre côté, la densité d'Ar II augmente au fur et à mesure du temps tandis que celle d'Ar III diminue, ce qui fait que le second rapport décroît fortement et explique la chute observée pour les paramètres correspondant à Ar II.

- *Longueurs de diffusion*

Compte tenu de leurs dimensions, les PIL présentent de forts gradients spatiaux notamment à leurs périphérie. Cela est principalement dû à l'évacuation de la chaleur par le plasma mais également aux processus radiatifs [139]. Il est donc nécessaire de vérifier le critère de quasi-homogénéité du plasma avant de statuer sur son état d'équilibre (Cf. Section 2.2.3.2). Pour cela on introduit la notion de longueur de diffusion  $\lambda$  qui correspond à la distance parcourue par un atome neutre ou un ion durant le temps de relaxation  $\tau$  précédemment calculé. Cette longueur de diffusion a été calculée (Cf. Equation 2.13) pour Ar I et Ar II à différents instants après la décharges au niveau de l'axe ( $Z = 0$ ) et les résultats sont présentés sur la Fig. 4-35. Ces longueurs de diffusions sont faibles et celles associées à Ar I sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles des ions Ar II: une centaine de nanomètres pour Ar I, tandis qu'elles ne dépassent pas quelques dizaines de picomètres pour Ar II.

- *Plasma quasi-homogène ?*

En utilisant les longueurs de diffusions précédemment calculées, la quasi-homogénéité du plasma est estimée (Cf. Equation 2.12). La Fig. 4-36 et la Fig. 4-37 présentent les résultats obtenus pour  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$ . On remarque que quel que soit l'instant du plasma investigué, le rapport  $|N_e(r+\lambda)/N_e(r)-1|$  est toujours très inférieur à 1. Le critère de quasi-homogénéité est donc rempli en ce qui concerne les densités électroniques. En d'autres termes, la variation de la densité électronique est très faible sur un déplacement spatial durant le temps de relaxation des particules lourdes. L'homogénéité est d'autant plus flagrante que l'espèce considérée est l'argon une fois ionisé et au centre du plasma. En effet, le rapport  $|N_e(r+\lambda)/N_e(r)-1|$  pour Ar I est supérieur de plusieurs ordre de grandeurs à celui d'Ar II.

En ce qui concerne les températures, le rapport  $|T_e(r+\lambda)/T_e(r)-1|$  est toujours très inférieur à l'unité. Ceci est vrai pour Ar I comme pour Ar II. Comme pour les densités électroniques le rapport pour Ar I est très supérieur à celui d'Ar II (4 à 5 ordre de grandeur). Le plasma est donc quasi-homogène pour les températures quel que soit l'instant d'investigation.

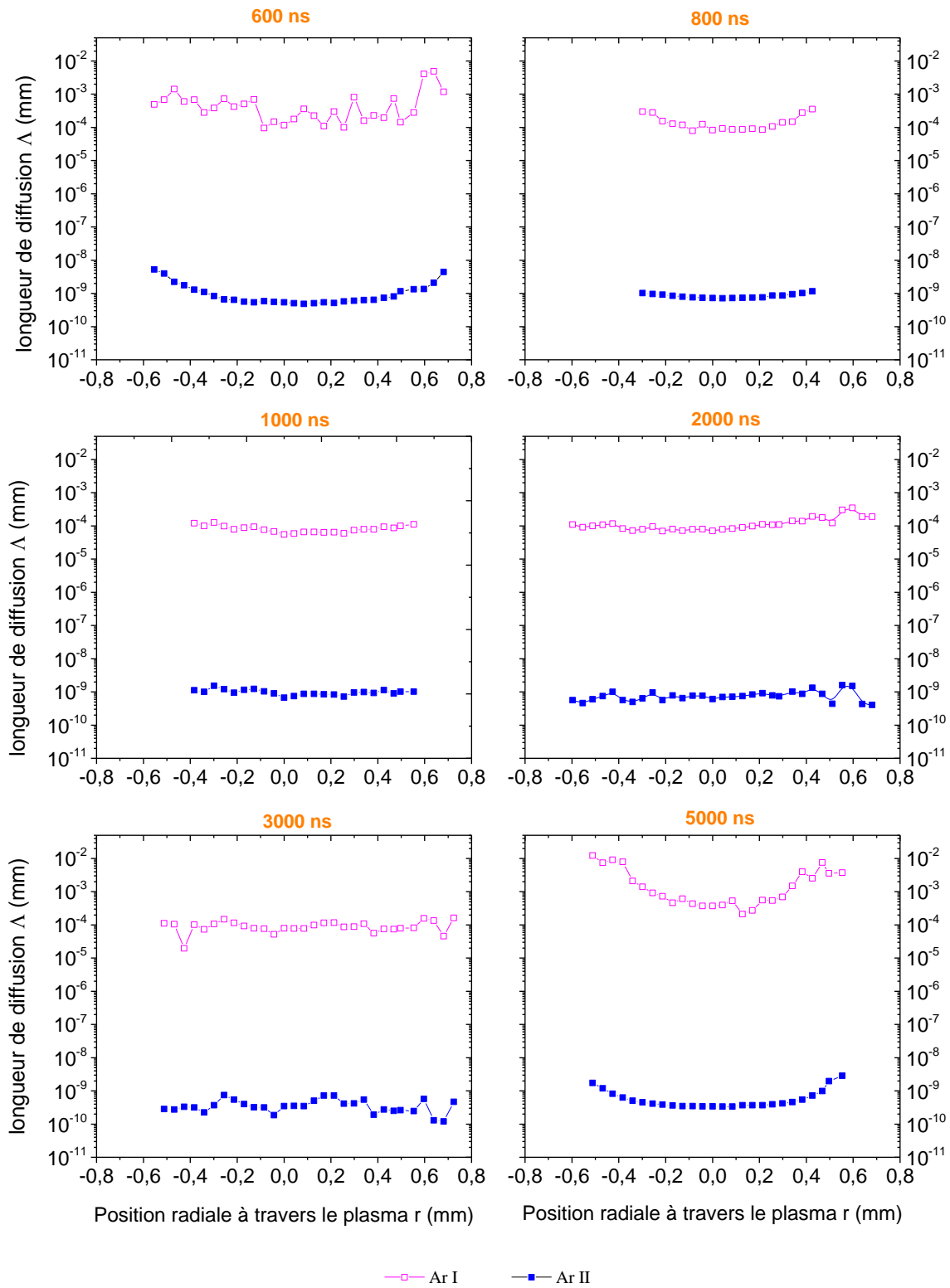


Fig. 4-35: Longueur de diffusions  $\Delta$  (mm) des particules lourdes à différents instants en utilisant l'équation 2.13 ( $Y = 0$ )

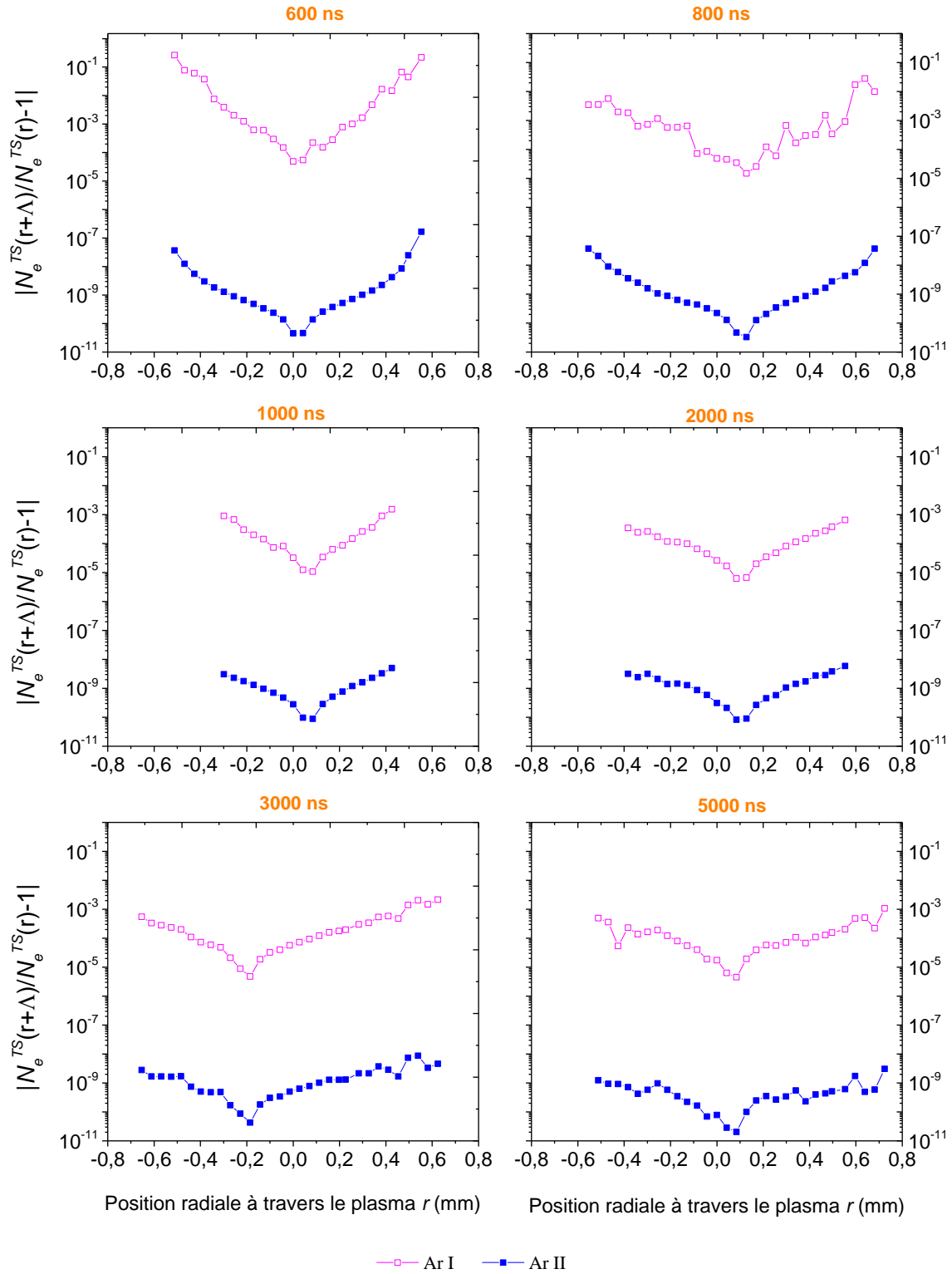


Fig. 4-36: Critère sur la condition de quasi-homogénéité (équation 2.12) au sein du plasma pour  $N_e^{TS}$  à différents instants ( $Y = 0$ )

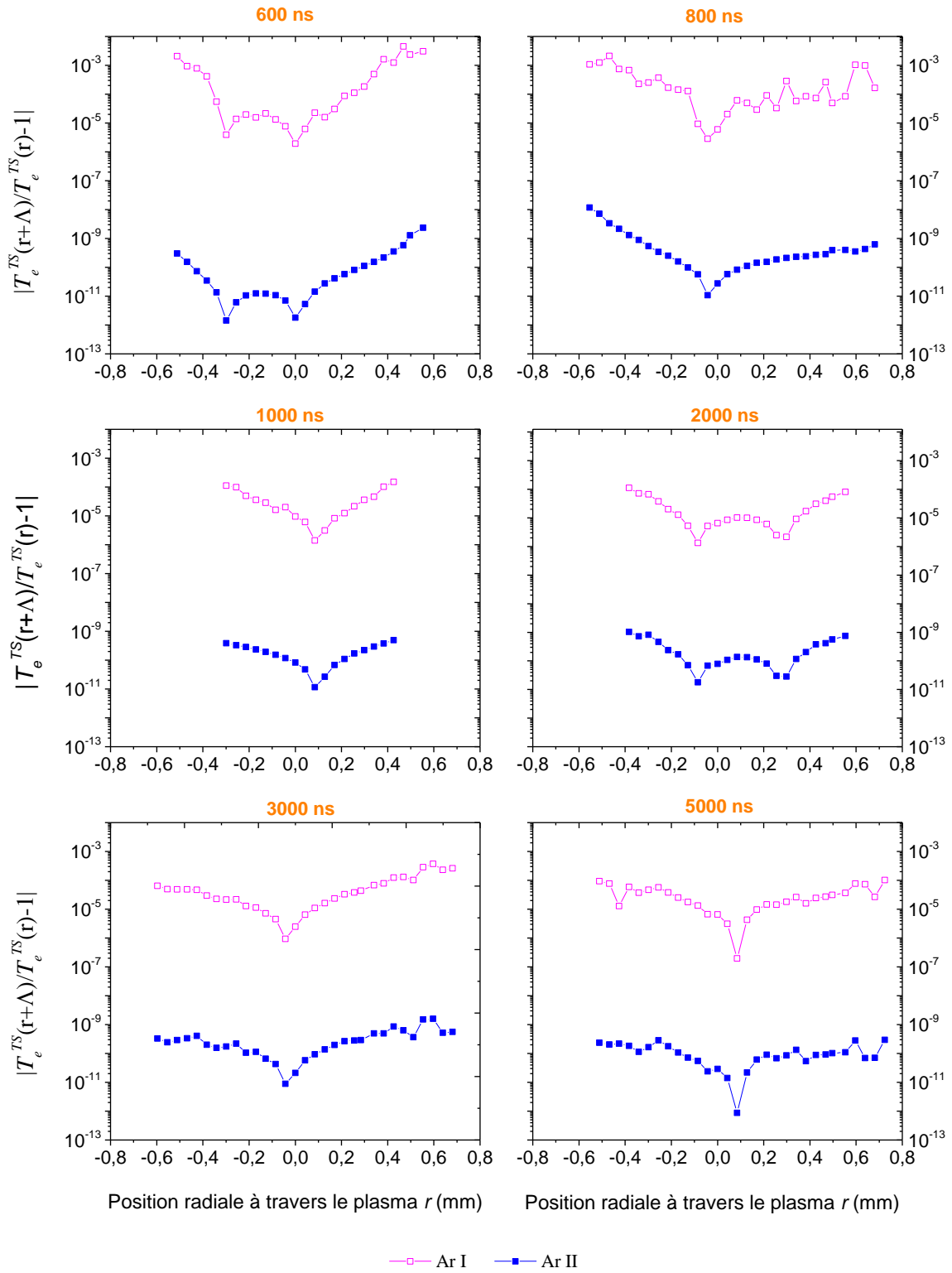


Fig. 4-37: Critère sur la condition de quasi-homogénéité (équation 2.12) au sein du plasma pour les températures électroniques  $T_e^{TS}$  à différents instants ( $Y = 0$ )



#### 4.1.5.3. Conclusion

Dans cette partie, un plasma d'argon généré par laser Nd : YAG impulsif a été caractérisé par diffusion laser Thomson (méthode locale indépendante de l'état d'équilibre du plasma) et par spectroscopie d'émission (méthode intégrée, basée sur l'hypothèse d'existence de l'ETL dans le milieu, et nécessitant par ailleurs une procédure d'inversion pour remonter valeurs locales des grandeurs mesurées). Les paramètres d'importance, telles que les densités électroniques et les températures, ont ainsi été calculés en utilisant les deux approches et comparés entre eux.

Les résultats obtenus ont montré, hormis aux tous premiers instants du plasma, une bonne concordance entre les densités électroniques quelle que soit la méthode utilisée. Par contre, si les températures  $T_{ex}^{sim}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  mesurées par deux méthodes distinctes de SOE sont similaires, elles présentent un écart important (presque toujours supérieur à 100%) avec la température  $T_e^{TS}$  mesurée par diffusion Thomson. Il semble donc que l'équilibre thermodynamique local ne soit pas établi dans le plasma, du moins dans les premières microsecondes sur lesquelles a porté notre étude. Les mesures ainsi réalisées semblent notamment indiquer que l'équilibre entre les processus de collision (température électronique mesurée par diffusion Thomson) et les processus d'excitation (température d'excitation mesurée par le graphe de Boltzmann), n'est pas atteint. C'est peut être une des raisons pour laquelle nous n'observons quasiment aucune raie d'argon plusieurs fois ionisé dans le plasma, contrairement à ce que pourrait laisser présager la valeur très élevée de température électronique  $T_e^{TS}$  obtenue par DT.

L'étude de l'ETL dans le plasma a alors été abordée en utilisant les critères habituellement utilisés : le critère de Mc Whirter donnant la densité critique d'électron pour laquelle les processus collisionnels électroniques dominent les processus radiatifs ; le critère de quasi-stationnarité selon lequel les processus de mise en équilibre des phénomènes d'excitation et d'ionisation (temps de relaxation  $\tau$ ) doivent être très rapides par rapport à l'évolution temporelle des paramètres thermodynamiques du plasma ; et enfin le critère de quasi-homogénéité, selon lequel la distance parcourue par les particules lourdes pendant le temps  $\tau$  doit rester faible par rapport aux gradients de température et de densité.

Les estimations réalisées sur la base des profils spatiaux et temporels de température et densité dans le plasma obtenus par diffusion Thomson (donc sans hypothèse sur l'état d'équilibre du milieu) montrent que seul le critère d'homogénéité est respecté, tandis que ni le critère de Mc Whirter, ni celui de stationnarité ne sont vérifiés, attestant de la nature transitoire du plasma. Ainsi, au moins dans les premiers instants de la décharge, le plasma ne serait pas en ETL, et les méthodes classiques de spectroscopie optique d'émission s'avèreraient alors inutilisables.

Reste à vérifier que la température mesurée par diffusion Thomson n'est pas un artefact lié à un éventuel chauffage du plasma par l'interaction du faisceau Thomson avec le milieu. Dans la section suivante, nous allons tenter d'évaluer la contribution de ce chauffage à l'écart observé entre les températures mesurées par DT et SOE, afin de vérifier si cet écart est lié uniquement à un écart à l'ETL, ou peut être attribué à d'autres effets liés à la mesure

### 4.1.6. Chauffage du plasma par le laser sonde

#### 4.1.6.1. Choix de la fluence du laser Thomson

Comme cela fut discuté dans le chapitre 2 (Cf. Section 2.4.5), les faibles sections efficaces de la diffusion Thomson imposent l'utilisation des lasers de haute puissance, qui peuvent induire une perturbation notable du plasma. Les conséquences majeures de ce phénomène sont la surestimation des températures et densités électroniques. La méthode utilisée pour s'en affranchir consiste à déterminer l'évolution de  $T_e^{TS}$  et  $N_e^{TS}$  au cours de l'impulsion du faisceau laser Thomson et d'ensuite extrapoler les valeurs à l'origine de l'impulsion. Cette méthode a été appliquée pour un plasma induit par laser dans l'argon [132] : dans des conditions expérimentales similaires, on peut considérer que le plasma n'est pas perturbé par le faisceau sonde sous réserve d'utiliser des fluences inférieures à  $20 \text{ J/cm}^2$  (Cf. Fig. 4-38), ce qui est le cas dans le cadre de ce travail (nous avons travaillé à  $10 \text{ J/cm}^2$ ).

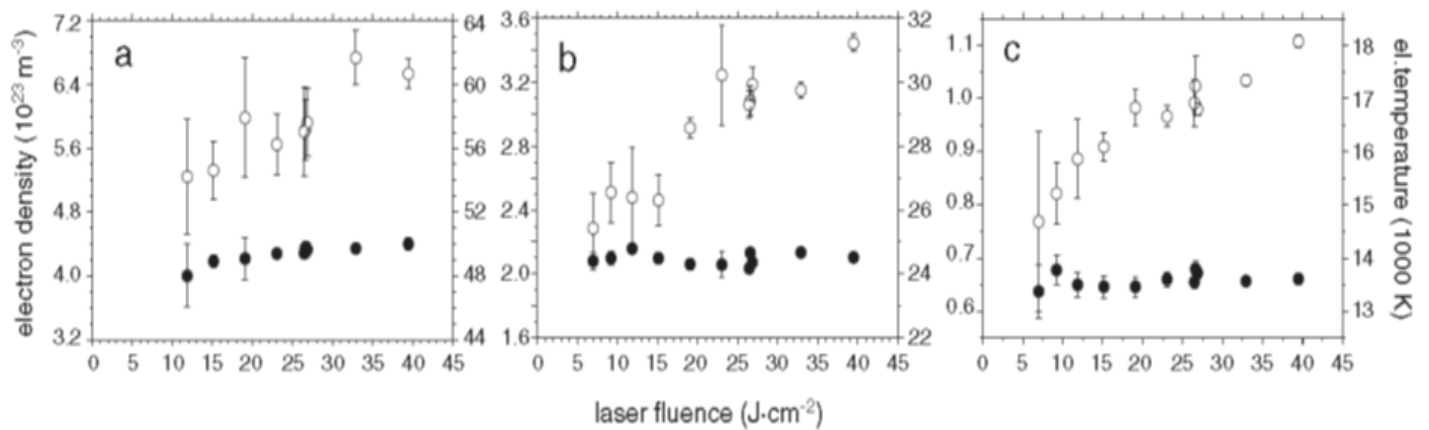


Fig. 4-38 : Evolution de la densité électronique ( $N_e^{TS}$  : cercle plein) et de la température ( $T_e^{TS}$  : cercle vide) en fonction de la fluence du laser Thomson ; a) mesure faite à 400 ns, b) mesure faite à 1  $\mu\text{s}$ , c) mesure faite à 5  $\mu\text{s}$ . Figure tirée de [132]

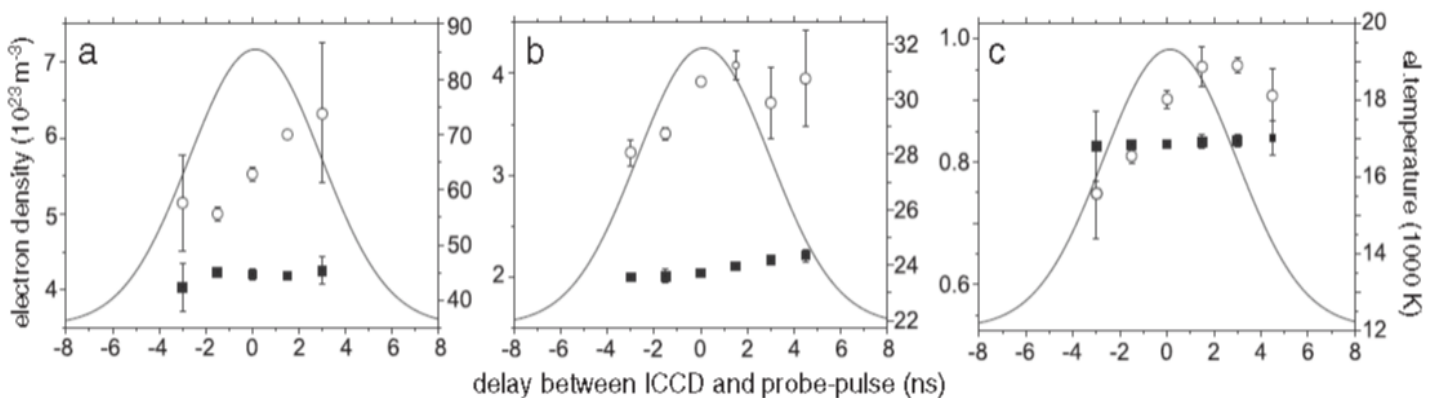


Fig. 4-39 : Evolution de la densité électronique ( $N_e^{TS}$  : cercle plein) et de la température ( $T_e^{TS}$  : cercle vide) au passage de l'impulsion Thomson ; a) mesure faite à 400 ns, b) mesure faite à 1  $\mu\text{s}$ , c) mesure faite à 5  $\mu\text{s}$ . Figure tirée de [132]

4.1.6.2. Effet du laser sonde sur les spectres d'émission

Pour tenter de vérifier l'influence du faisceau Thomson sur les mesures réalisées par SOE (températures et densités électroniques, répartition des espèces...), nous avons enregistré les spectres émis dans une large gamme spectrale sur l'axe d'un plasma généré dans l'argon (Cf. Fig. 4-40), 400 ns après le début de l'étincelle, traversé par un faisceau Thomson dont la fluence est fixée à  $10 \text{ J/cm}^2$ .

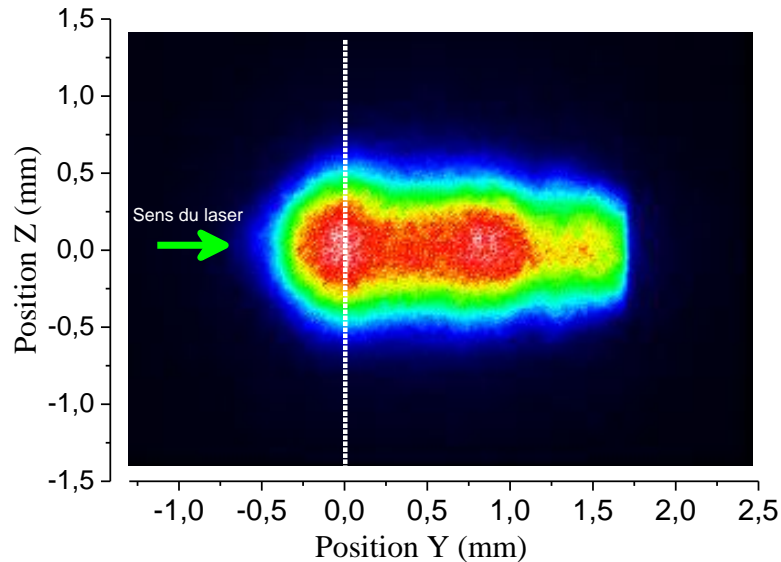


Fig. 4-40: Imagerie du plasma à 400 ns. La ligne blanche indique la position  $Y = 0 \text{ mm}$  du faisceau [Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$  - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns]

Avant d'entrer dans l'étude des spectres et dans la répartition des espèces avant et après le passage de l'impulsion laser, nous allons d'abord présenter l'impact du faisceau laser sur les paramètres du plasma (températures et densités électroniques). Le diagnostic du plasma est réalisé selon les deux méthodes présentées dans le Chapitre 2 : élargissement de raie et diagramme de Boltzmann pour obtenir localement, après inversion d'Abel, la densité électronique et la température d'excitation ( $N_e^{SOE}$ ,  $T_{ex}^{SOE}$ ) ; et utilisation du programme de simulation LTESpec pour évaluer la densité et la température ( $N_e^{sim}$ ,  $T_{ex}^{sim}$ ) au centre du plasma en simulant son spectre d'émission enregistré side-on.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 4-41 : on remarque que, de façon générale, les paramètres ( $N_e^{sim}$ ,  $T_{ex}^{sim}$ ) sont supérieurs à ( $N_e^{SOE}$ ,  $T_{ex}^{SOE}$ ), et que les températures d'excitation et densités électroniques augmentent dès lors que le laser Thomson est en fonctionnement. Ainsi, l'écart maximal pour  $N_e^{sim}$  au passage de l'impulsion laser est de  $1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et de  $1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour  $N_e^{SOE}$ , soit une augmentation respective d'environ 23% et 14% par rapport à la densité électronique sans le laser DT en fonctionnement. Quelle que soit la méthode de mesure utilisée, le plasma voit donc sa densité électronique augmenter : nous essayerons par la suite de discuter sur les implications de cette augmentation de la densité.

Par ailleurs, les températures  $T_{ex}^{sim}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  déterminées en présence du laser DT présentent un écart maximal de 2300 K et de 2100 K respectivement, soit une augmentation de 12% et 16%. La perturbation apportée par le faisceau ne peut donc pas être négligée aussi

facilement, et il est nécessaire d'étudier de façon plus approfondie la réalité du chauffage au sein du plasma.

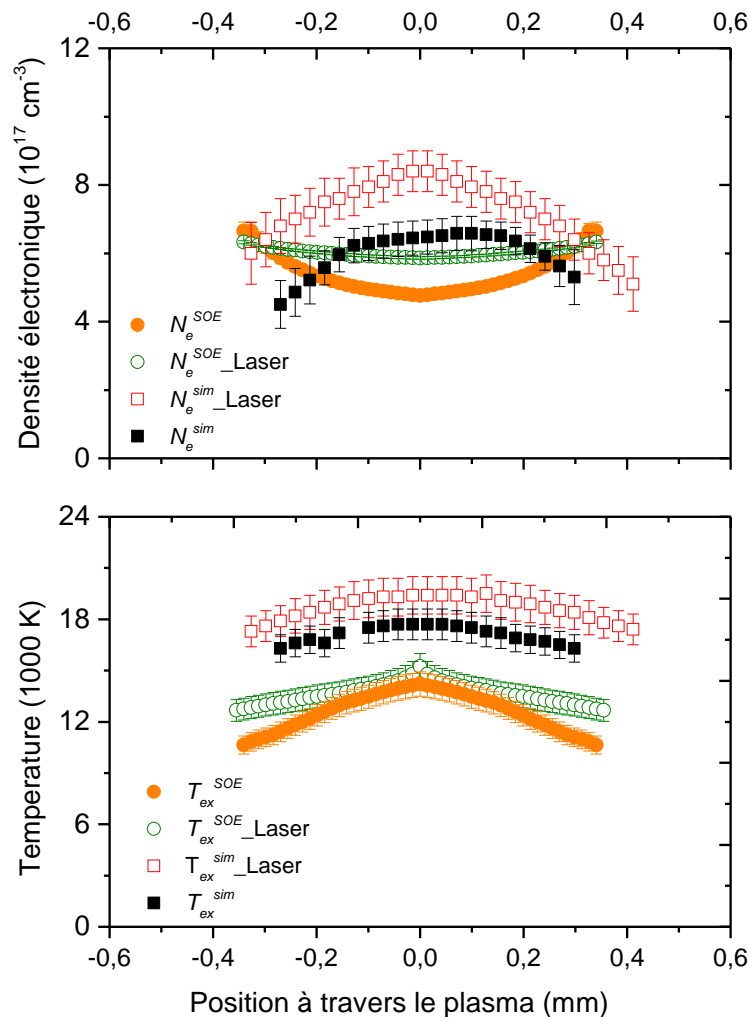


Fig. 4-41: Température et densité électronique calculées avec et sans laser DT ( $Y = 0$ )  
 [Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm<sup>2</sup> - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns]

En pratique, l'étude du plasma lors du passage du laser DT est assez similaire à celle de la LIBS à double impulsion en configuration 'perpendiculaire'<sup>1</sup>. Cette méthode consiste à générer le plasma avec un premier laser, puis d'envoyer sur le plasma qui vient d'être créé, une seconde impulsion qui est plus ou moins absorbée par le dard plasma provoqué par l'impulsion précédente, ce qui entraîne un « réchauffement » du plasma et renforce l'intensité du spectre émis en favorisant l'excitation des niveaux atomiques ou ioniques des espèces en

<sup>1</sup> On distingue généralement la LIBS double impulsion en configuration 'perpendiculaire' (où les deux impulsions sont focalisées successivement au même endroit de l'échantillon avec une séparation temporelle d'une à quelques dizaines de microsecondes), de celle en configuration 'orthogonale', dans laquelle la seconde impulsion laser est déclenchée parallèlement à la surface de l'échantillon à étudier :

- Si elle précède l'impulsion perpendiculaire à la surface de l'échantillon, elle provoque une zone de pression réduite (par son onde de choc) dans laquelle le dard plasma généré par l'échantillon peut se développer, améliorant alors la sensibilité de la détection.
- Par contre, si elle a lieu après l'impulsion focalisée sur la surface, alors les effets sont similaires à ceux de la configuration 'perpendiculaire'.

présence. Les deux impulsions successives sont séparées temporellement par un délai à optimiser. Elles peuvent provenir d'un même laser ou de deux lasers différents synchronisés (pouvant donc avoir des directions différentes), et peuvent avoir des longueurs d'onde et des énergies différentes. La LIBS à double impulsion connaît un essor important dans la communauté LIBS ces dernières années. Ainsi des nombreuses recherches ont été menées dans ce sens, notamment pour en évaluer les gains analytiques et l'amélioration des limites de détection. Nous pouvons citer notamment St-Onge [140], Scaffidi [141] et Weidman [142] qui ont étudié l'amélioration du signal enregistré par spectroscopie d'émission en LIBS à double impulsion par rapport à la méthode simple impulsion.

Dans le même registre, Gautier *et al* [143] rappellent dans un de leurs articles les paramètres d'influence sur la spectroscopie des plasmas induits par double impulsion laser. Ils montrent que l'amélioration du signal apportée par cette technique augmente fortement avec l'énergie des niveaux d'excitations des raies d'émission. La Fig. 4-42 ci-dessous montre l'évolution de l'intensité des raies émises en fonction de l'énergie du niveau de départ de la transition pour différentes énergies du laser : l'amélioration du signal devient notable pour des énergies d'excitation supérieures à 6 eV. Dans le cas qui nous intéresse de l'argon, les énergies d'excitation des niveaux d'Ar I et Ar II sont généralement supérieures à 10 eV (Cf. Diagramme de Grottrian Annexe F). Donc toutes les raies spectrales émises par le plasma sont susceptibles de voir leur intensité augmenter de façon importante lors du passage de la seconde impulsion laser, celle nécessaire pour observer la diffusion Thomson.

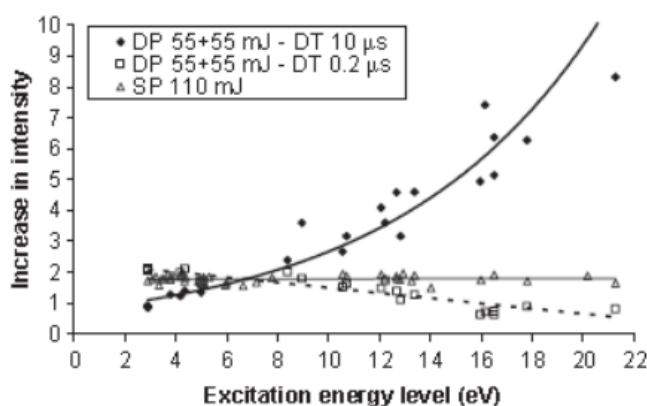


Fig. 4-42: Augmentation de l'intensité des raies d'émission en configuration double impulsion (DP 55+55 mJ) normalisée par l'intensité en simple impulsion (SP 55 mJ) en fonction des énergies d'excitation (écart de 1 µs entre les impulsions). Figure tirée de [143]

L'augmentation observée de l'intensité des raies d'émission, notamment pour les raies avec des fortes énergies d'excitation, est généralement associée à une augmentation de température dans le milieu, qui favorise le peuplement des niveaux d'excitation de plus haute énergie [140]. Dans une récente publication, Weidman [142] constate ainsi que la température au sein du plasma passe de 15000 K avec une impulsion simple, à 23000 K en double impulsion. Lors de cette expérimentation deux lasers ont été utilisés : un premier laser Nd : YAG (opérant à 1064 nm et délivrant des impulsions de durée 5 ns et d'énergie 39 mJ) génère le plasma et est suivi par un laser CO<sub>2</sub> (opérant à 10,6 µm et délivrant des impulsions de durée 100 ns et d'énergie 75 mJ). L'écart temporel entre les deux impulsions est de 1 µs.

Dans notre cas les spectres d'émission sans le laser Thomson ont été comparés à ceux collectés lors du fonctionnement de ce dernier. Les caractéristiques des différentes raies identifiées sont répertoriées dans le Tableau 4-5, et les Fig. 4-43 ,4-44, et 4-45 montrent leurs

tracés en  $Y = 0$  mm après inversion d'Abel, pour différentes positions radiales  $r$  dans le plasma. La fluence du faisceau Thomson reste fixée à  $10 \text{ J/cm}^2$ , et les observations sont réalisées 400 ns après le claquage.

Elément	$\lambda$ [nm]	$I_{rel}$	$A_{ki} [\text{s}^{-1}]$	$E_l$ [eV]	$E_u$ [eV]	$J_l$	$J_u$	$\Delta E$ [eV]
Ar I	794,8176	20000	1,86E+07	11,7232	13,2826	0	1	1,559
Ar I	800,6157	20000	4,90E+06	11,6236	13,1718	1	2	1,548
Ar I	801,4786	25000	9,28E+06	11,5484	13,0949	2	2	1,547
Ar II	454,5052	1738	4,71E+07	17,1400	19,8672	3/2	3/2	2,727
Ar II	457,9349	871	8,00E+07	17,2658	19,9725	1/2	1/2	2,707
Ar II	458,9898	25704	6,64E+07	18,4265	21,1270	3/2	5/2	2,700
Ar II	460,9567	2291	7,89E+07	18,4541	21,1431	5/2	7/2	2,689
Ar II	476,4864	2344	6,40E+07	17,2658	19,8672	1/2	3/2	2,601
Ar II	480,6020	1820	7,80E+07	16,6439	19,2229	5/2	5/2	2,579
Ar II	484,7810	832	8,49E+07	16,7485	19,3053	3/2	1/2	2,557
Ar II	487,9863	2239	8,23E+07	17,1400	19,6800	3/2	5/2	2,540

Tableau 4-5 : Caractéristiques spectrales des raies observées avec et sans le laser Thomson (selon [136])

On constate dans un premier lieu que le signal des raies d'argon neutre enregistré sans laser DT est généralement supérieur à celui collecté lors du passage de l'impulsion DT, hormis dans les zones périphérique du plasma (Cf. Fig. 4-43). Par contre, les raies d'argon une fois ionisées voient toutes leur signal d'émission augmenter considérablement quelles que soient les régions du plasma. Cette augmentation est même parfois supérieure au double du signal initial. On remarque également que cette augmentation n'affecte pas de la même façon toutes les raies Ar II. Par exemple au centre ( $r = 0$  mm) la raie 487,98 nm qui présente une intensité nettement plus faible que celle de 480,6 nm quand le laser DT est absent, dépasse en intensité cette dernière au passage de l'impulsion DT. Comme nous l'avons vu précédemment, si l'amélioration du signal est bien fonction des niveaux d'excitation des espèces [143], ce n'est pas le seul critère à intervenir et il faut aussi prendre en compte la probabilité de transition des raies étudiées.

La question qui se pose est donc la suivante : Que se passe-t-il réellement au sein du plasma au passage de l'impulsion laser? Si l'amélioration du signal émis par les raies d'Ar II peut être en partie expliquée par l'excitation des niveaux atomiques, comment expliquer l'apparition d'Ar II dans des régions qui n'en contenaient pas auparavant? Comment expliquer également la diminution du signal des raies d'Ar I lors du passage de l'impulsion dans certaines régions? La très nette amélioration du signal d'Ar II et la diminution de celui d'Ar I peuvent-elles être corrélées afin d'apporter une explication globale? L'hypothèse que nous faisons dans ce travail est que l'excitation des niveaux atomiques va de pair avec un phénomène d'ionisation. Ce qui signifie que dans certaines régions de notre plasma, les conditions lors du passage de l'impulsion laser, sont réunies pour qu'ait lieu une ionisation supplémentaire des atomes d'Ar I en ions Ar II.

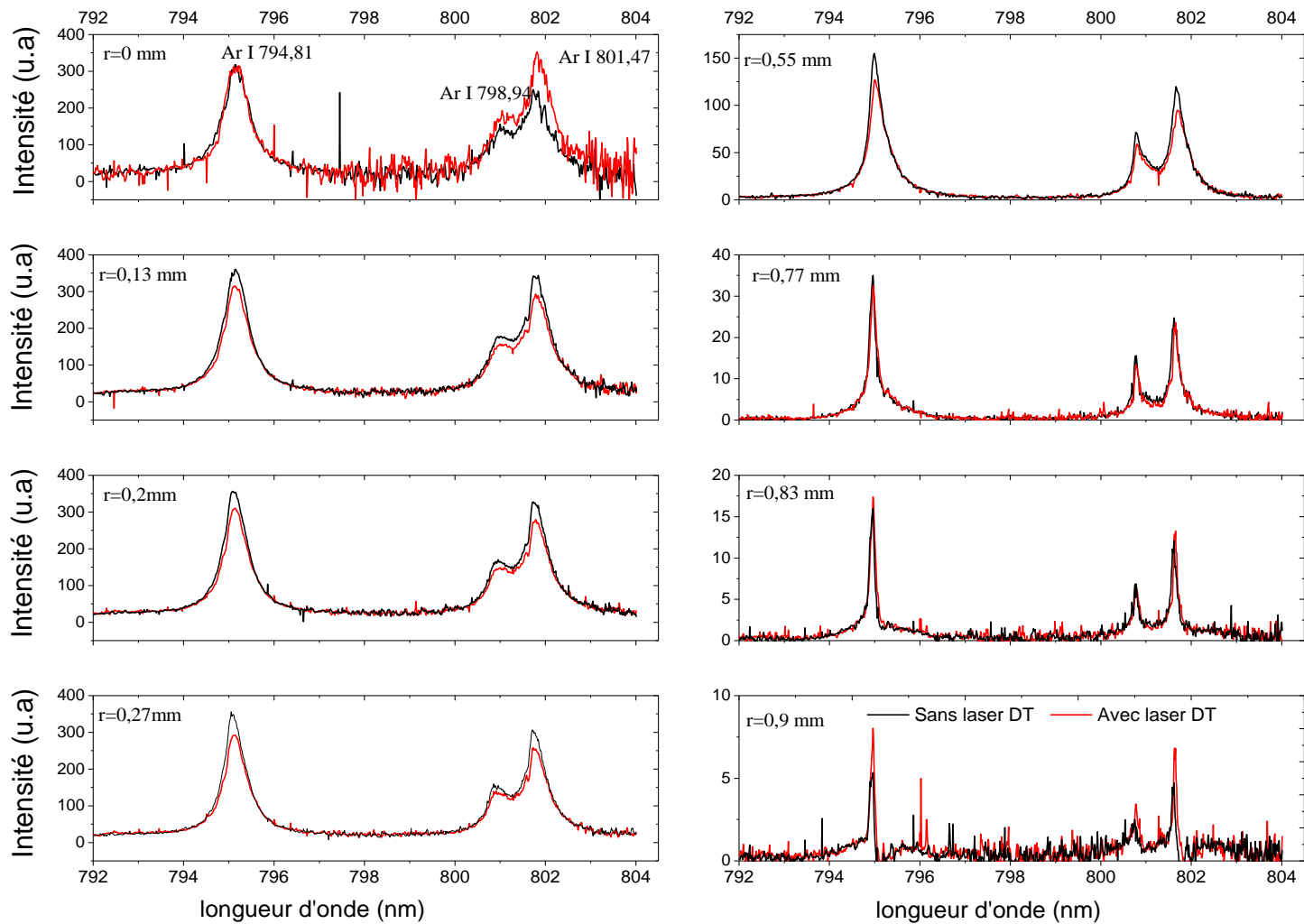


Fig. 4-43: Spectres d'émission des raies d'Ar I avec et sans laser DT après inversion d'Abel  
 [Plasma dans l'argon -  $Y = 0$  mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$  - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns]

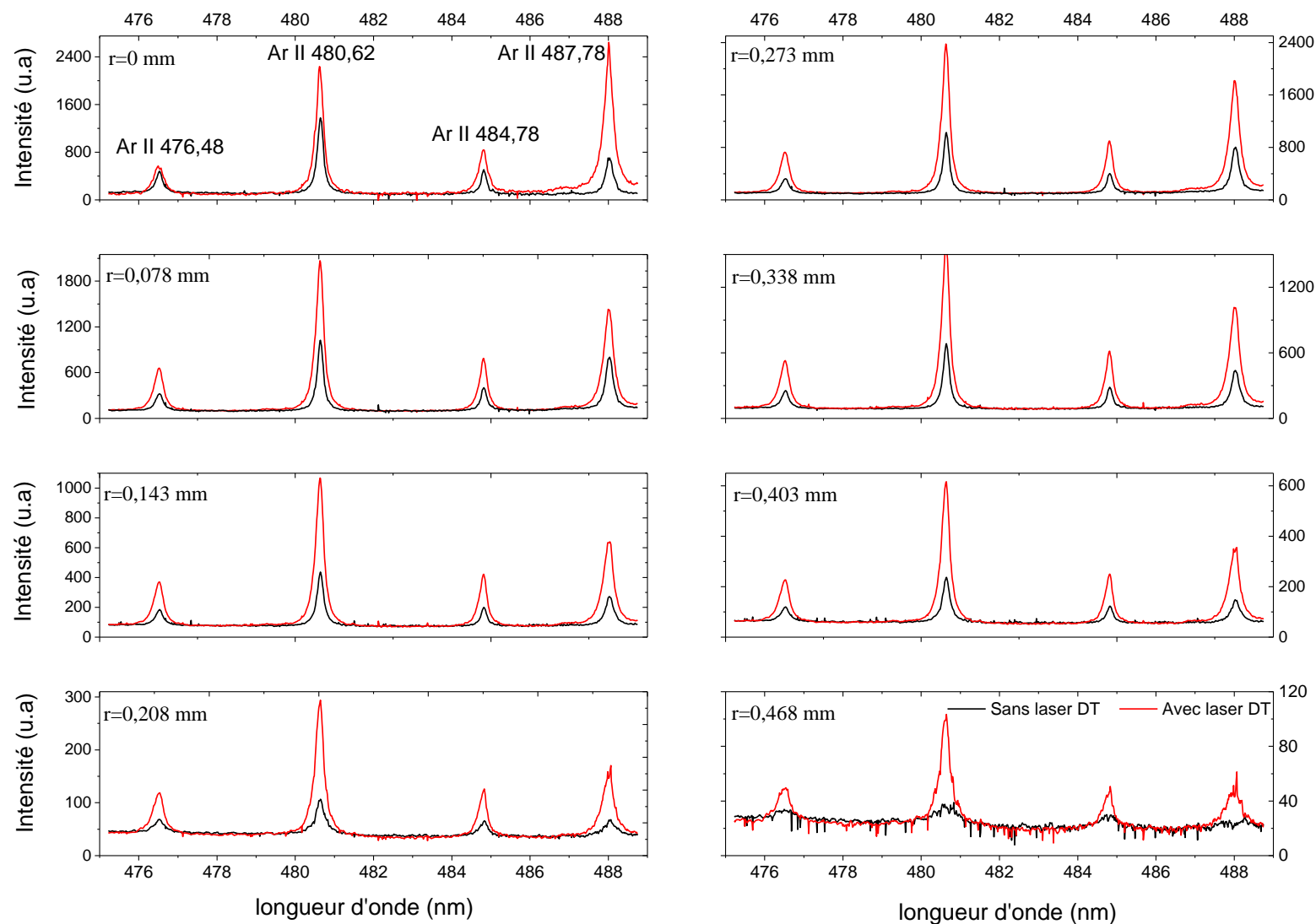


Fig. 4-44: Spectres d'émission des raies d'Ar II avec et sans laser DT après inversion d'Abel  
 [Plasma dans l'argon -  $Y = 0$  mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$  - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns]



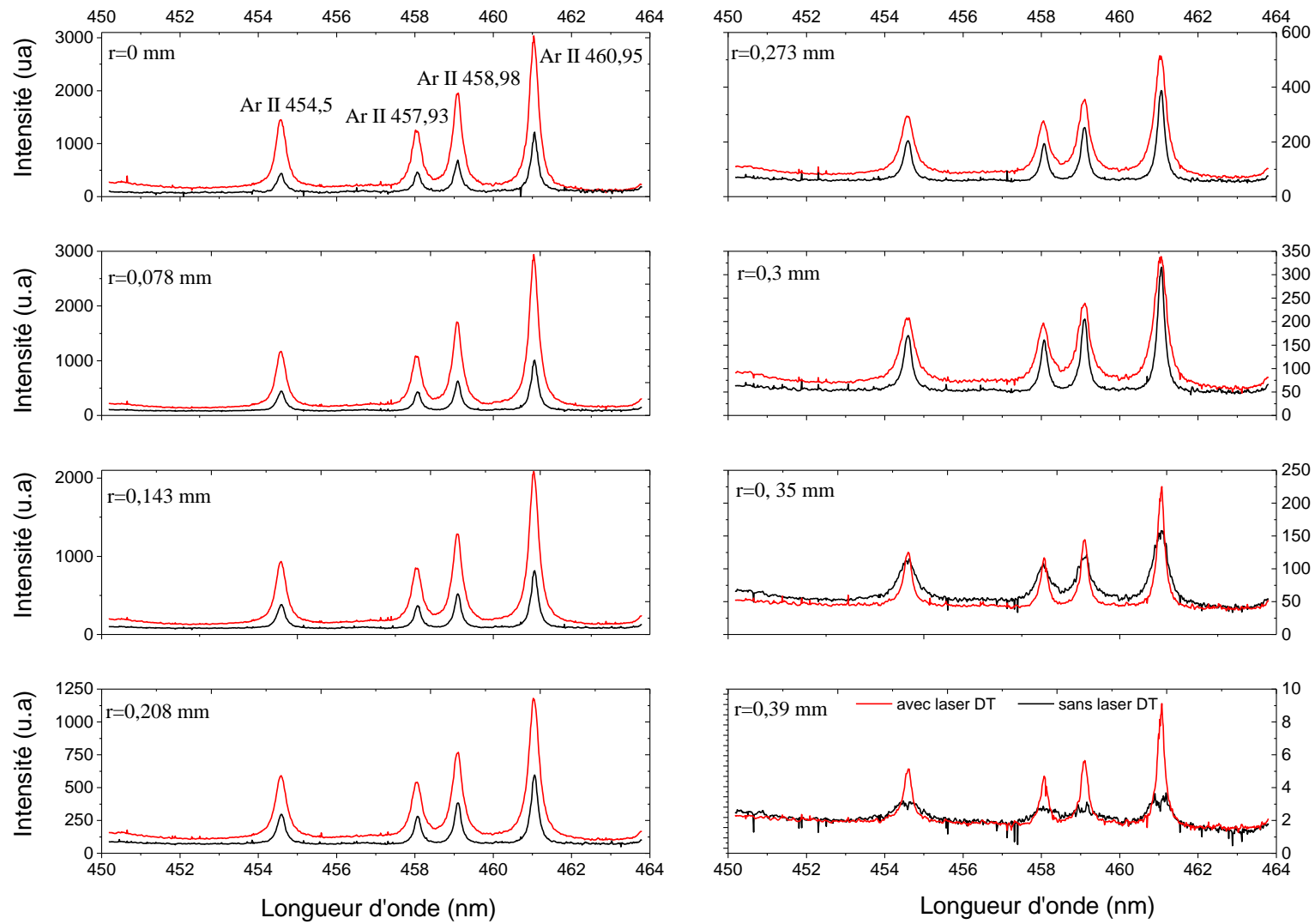


Fig. 4-45 : Spectre d'émission d'Ar II avec et sans laser DT après inversion d'Abel  
 [Plasma dans l'argon -  $Y = 0$  mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$  - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns]

Nous avons tracé l'évolution spatiale des rapports (Ar II (laser)/Ar II) et de (Ar I (laser)/Ar I) (Cf. Fig. 4-46) calculé en considérant respectivement les répartitions radiales (après inversion d'Abel) des raies 794,8 nm d'Ar I et 480,6 nm d'Ar II.

- Concernant l'argon neutre, le rapport, proche de l'unité au centre, décroît jusqu'à 0,6 mm, par rapport au centre pour ensuite augmenter en périphérie de l'étincelle. Il semble donc qu'aucune ionisation de l'Ar I générée par le passage de l'impulsion laser Thomson, ne se produise au centre, certainement en raison de la faible densité d'argon neutre.

Par contre, le processus d'ionisation supplémentaire de l'Ar I semble devenir important à environ 0,6 mm de l'axe, où la diminution importante du rapport des intensités de la raie à 794,8 nm avec et sans le laser Thomson, est corrélée avec l'augmentation du rapport des intensités des raies d'Ar II. Au-delà, en périphérie de l'étincelle, l'accroissement de l'intensité de la raie d'Ar I alors que les raies d'Ar II ne sont plus visibles, suggère une surpopulation des niveaux atomiques lors de l'impulsion Thomson.

- Concernant l'argon une fois ionisé, et puisque d'une part il ne semble pas y avoir d'ionisation supplémentaire de Ar I (Cf. Ci-dessus) et que d'autre part aucune raie d'Ar III n'a pu être observée, l'accroissement observé au centre de la colonne est essentiellement dû à l'excitation des niveaux atomiques d'Ar II. Au-delà, et jusqu'en périphérie du plasma où les raies ne sont plus détectables, l'augmentation observée est certainement liée à l'ionisation supplémentaire des atomes d'argon neutres en Ar II.
- Il s'avère donc nécessaire de développer un modèle d'interaction du laser Thomson avec le plasma prenant en compte l'excitation des niveaux énergétiques, les phénomènes de redistribution collisionnels ainsi que l'ionisation à partir des niveaux excités.

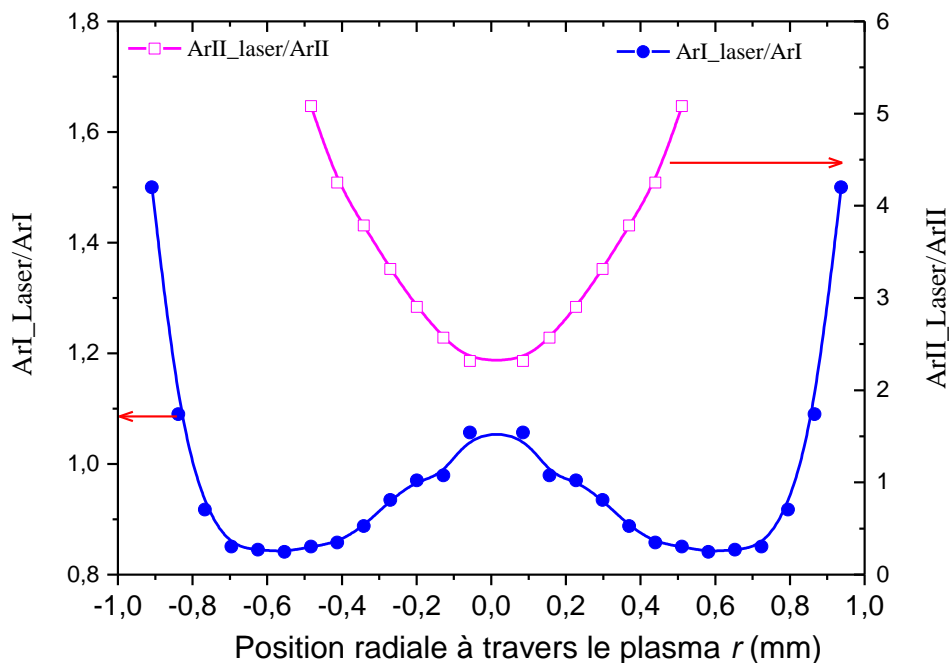


Fig. 4-46: Evolution spatiale des rapports (Ar II (laser)/Ar II) et (Ar I (laser)/Ar I)

[Plasma dans l'argon -  $Y = 0$  mm - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$  - Temps d'intégration de la caméra égale à 12 ns]

Pour clore cette discussion la répartition spatiale des espèces Ar I et Ar II a été calculée à partir des valeurs ( $N_e^{SOE}$ ,  $T_{ex}^{SOE}$ ) mesurées, en se basant sur les équations régissant la composition d'un plasma d'argon supposé à l'ETL et à pression atmosphérique. La Fig. 4-47 présente l'évolution spatiale d'Ar I et Ar II avec et sans le laser Thomson. On remarque que l'impact du faisceau laser sur la densité d'Ar I au niveau du centre du plasma reste faible comparée aux autres zones du plasma : de  $4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  sans le laser Thomson, elle diminue jusqu'à  $3,84 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , soit une chute d'environ 5%. Pour les régions périphériques, par exemple à 0,34 mm du centre : la densité chute de  $6,8 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  à  $5,5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , soit une diminution d'environ 20%. Cette diminution est conséquente par rapport à celle observée au centre du plasma et vient conforter l'hypothèse faite précédemment selon laquelle un phénomène d'ionisation non négligeable a lieu dans certaines régions du plasma.

Dans le même temps on constate que la population d'Ar II augmente de façon notable au niveau des régions périphériques tandis qu'au centre la chute reste très faible. Ainsi à la périphérie (à 0,34 mm), la densité d'Ar II passe de  $1,1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  à  $1,9 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  soit une augmentation d'un ordre de grandeur. Cette forte augmentation de la population d'Ar II par ionisation entraîne une augmentation de la densité électronique qui a pour conséquence d'élargir les raies spectrales à travers l'effet Stark (Cf. Fig. 4-44 et Fig. 4-45). De l'autre côté, au centre, cette même densité augmente de  $1,04 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  à  $1,31 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , ce qui représente une augmentation tout à fait négligeable. Nous pouvons donc affirmer qu'au sein du plasma, dépendant des régions, les atomes d'argon neutres sont transformés en atomes d'argon une fois ionisé.

Enfin les profils spatiaux des densités d'Ar I et Ar II sont cohérents avec la distribution des températures dans le plasma. Comme cela fut discuté précédemment, les régions du centre du plasma sont les plus chaudes et favorisent donc l'existence de l'ion Ar II tandis que les régions périphériques plus froides contiennent les plus fortes proportions d'Ar I.

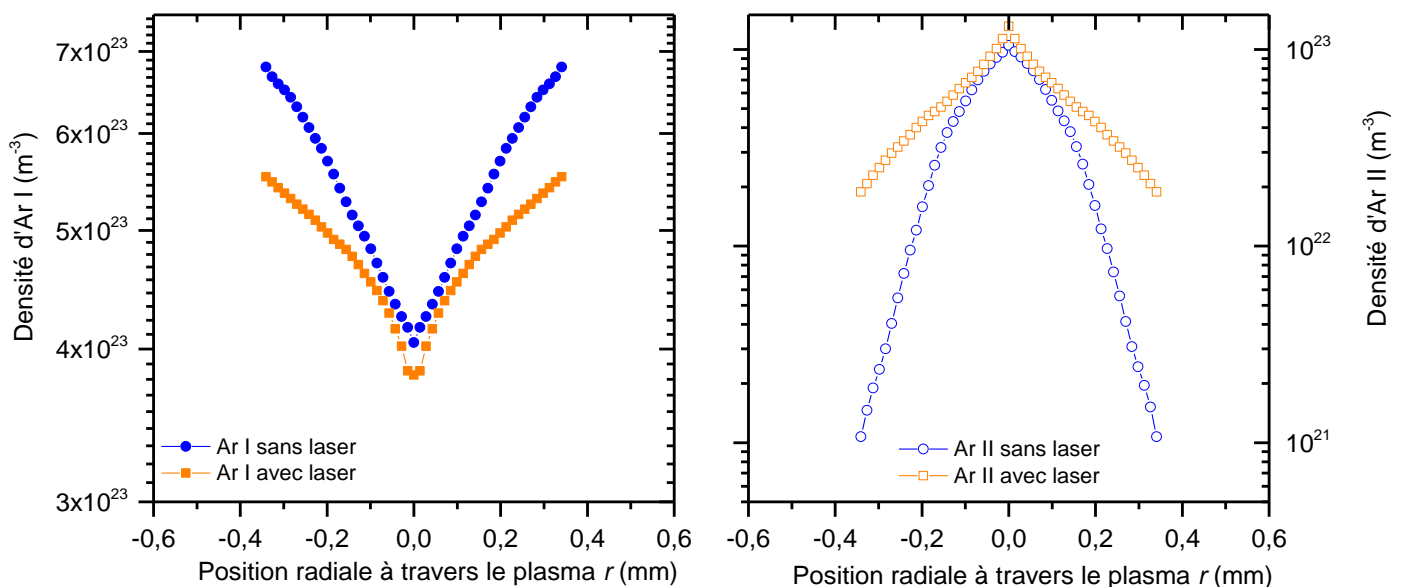


Fig. 4-47: Répartition spatiale des espèces Ar I et Ar II avec et sans laser DT  
 [Plasma dans l'argon -  $Y = 0 \text{ mm}$  - 400 ns après le claquage - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

4.1.6.3. Perspectives : détermination de la température  $T_h$  des lourds

Comme cela été mentionné dans la section 4.1.4.1, la partie centrale du spectre de diffusion Thomson contient la contribution électronique mais également celle due aux ions. Elle devrait donc permettre d'accéder à des informations très intéressantes sur le plasma, notamment le rapport des températures électronique et ionique qui est une mesure directe des écarts à l'ETL dans le plasma. Malheureusement, cette partie du spectre est couverte par la diffusion Rayleigh du laser sur les particules lourdes, très lumineuse, et qui rend l'extraction du signal Thomson extrêmement difficile. Récemment Dzierzega *et al* [144] ont néanmoins tenté d'exploiter cette partie lors de l'étude d'un plasma induit par laser généré dans l'hélium (laser générateur :  $1,2 \text{ kJ/cm}^2$ ; laser sonde :  $9,5 \text{ J/cm}^2$ ), en utilisant un dispositif optique de résolution élevée (spectroscopie Acton SP-2750 de 750 mm de focale, équipé d'un réseau de 2400 tr/mm, pour une dispersion linéaire réciproque de  $0,502 \text{ nm/mm}$ ) et un laser de largeur spectrale réduite ( $\Delta\lambda \approx 28 \text{ pm}$ ). Lors de cette expérience l'hélium est choisi comme gaz d'expérimentation car sa contribution ionique est spectralement très fine et rend donc plus facile son extraction de la diffusion Rayleigh.

La procédure mise en œuvre par les auteurs consiste à déterminer la contribution électronique de la diffusion Thomson en utilisant les raies satellites ( $\rightarrow N_e, T_e$ ), à déconvoluer la partie centrale du spectre par la fonction d'appareil (estimée à partir de la diffusion Rayleigh observée en absence du plasma), et à ajuster la partie centrale du spectre à un profil théorique prenant en compte la contribution ionique de la diffusion Thomson et la diffusion Rayleigh, avec la température des lourds  $T_h$  comme paramètre.

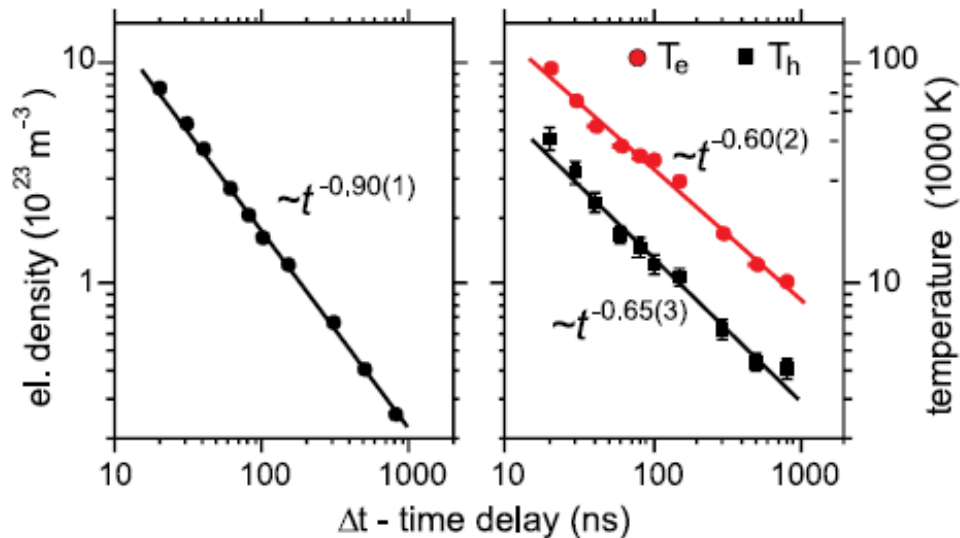


Fig. 4-48: Plasma d'Hélium : évolution de la densité  $N_e$  et de la température  $T_e$  des électrons ainsi que de la température  $T_h$  des particules lourdes. Figure tirée de [144]

Les résultats obtenus par K.Dzierzega *et al* [144] sont montrés sur la Fig. 4-48 : entre 20 ns et 800 ns la température électronique, qui varie de 95900 K à 10350 K, est très largement supérieure à celle des particules lourdes  $T_h$ , qui varie de 47000 K à 4100 K.

Cet écart important entre les entre  $T_e$  et  $T_h$ , indique des écarts considérables à l'équilibre thermique dans ce type plasma, au moins durant les instants étudiés. Il faut noter que cette constatation est cohérente avec les densités électroniques mesurées par les auteurs, qui apparaissent trop faibles pour satisfaire le critère de McWhirter.

La faisabilité de la méthode a donc été démontrée par K.Dzierzega *et al* [144], et pourrait fournir un intéressant outil pour sonder les écarts à l'équilibre thermique dans le plasma. Mais pour pouvoir être appliquée aux plasmas contenant des éléments lourds (plus lourd que He), il est nécessaire d'utiliser des systèmes de détections optiques de très haute résolution spectrale, dont nous ne disposons pas au laboratoire.

#### 4.1.7. Conclusion sur le plasma d'argon

Lors de cette sous-partie du chapitre « résultats et discussion » une étude d'un plasma d'argon induit par laser a été réalisée. Elle a consisté en la caractérisation spatio-temporelle de ce plasma par spectroscopie optique d'émission et diffusion Thomson. L'état d'équilibre thermodynamique du plasma a également été discuté. Les résultats majeurs sont les suivants :

- Il existe un bon accord entre les densités électroniques obtenues par les deux méthodes, leurs différences restant dans la limite des incertitudes. Ce résultat est valable tant spatialement que temporellement.
- Il existe un écart conséquent (qui peut atteindre 100%) entre les répartitions de températures déterminées par DT et SOE, aussi bien spatialement que temporellement.
- La distribution spatiale des densités électroniques présente un fort gradient du centre vers la périphérie du plasma.
- La distribution spatiale des températures présente un profil plus homogène.
- L'équilibre thermodynamique local n'est pas atteint dans le plasma, puisque ni le critère de McWhirter, ni les conditions de stationnarité ne sont vérifiées
- Ce résultat semble corroboré, d'une part par l'inadéquation entre les densités électroniques et les températures mesurées pour un plasma d'Ar en ETL à la pression atmosphérique, et d'autre part par le fait de n'observer aucune raie d'éléments plusieurs fois ionisé contrairement à ce que pourraient laisser penser les températures mesurées par DT.
- Une étude plus approfondie a montré que le plasma avait un comportement très transitoire mais pouvait tout de même être considéré comme quasi-homogène.
- L'étude de la composition du plasma a montré que les espèces les plus ionisées étaient très représentées au centre du plasma tandis que celles moins ionisées se trouvaient en périphérie.

D'autre part la perturbation générée par le faisceau laser Thomson sur le plasma a été étudiée en analysant l'évolution du spectre d'émission au passage de l'impulsion Thomson. Nous avons ainsi pu mettre en évidence, à la fois une modification de la population des niveaux énergétiques d'excitation, ainsi que dans une zone réduite du plasma, l'existence d'une ionisation supplémentaire de l'Ar I. Néanmoins, la perturbation observée sur les spectres d'émission, ne permet pas à elle seule, d'expliquer l'écart entre les températures par SOE ( $T_{ex}^{sim}$ ,  $T_{ex}^{SOE}$ ) et par diffusion Thomson ( $T_e^{TS}$ ).

Au final, les mesures de température réalisées par Spectroscopie Optique d'Emission sont à prendre avec précaution, dans la mesure où l'existence de l'ETL dans le plasma n'est pas vérifiée.

Les mesures de températures par Diffusion Thomson doivent être réalisées avec des fluences suffisamment faibles pour ne pas échauffer ; dans le cas contraire il sera nécessaire de corriger les valeurs obtenues en les extrapolant à l'origine de l'impulsion.

Les mesures de densités électroniques par Spectroscopie Optique d'Emission (basées sur l'élargissement des raies spectrales, et donc sans hypothèse sur l'état d'équilibre du plasma) et par Diffusion Thomson (peu sensibles à la perturbation du plasma par l'impulsion laser) donnent par contre des valeurs cohérentes, qui semblent dignes de confiance.





## 4.2. Etude d'un plasma d'azote

Lors de cette expérience, un plasma généré par laser dans l'azote est investigué par diffusion Thomson. L'étude du plasma d'azote est intéressante puisqu'elle permet de simuler l'expérimentation à l'air libre. Dans la littérature, un certains nombres d'auteurs ont étudiés l'évolution spatio-temporelle de l'étincelle plasma généré dans l'air [128] ou bien dans de l'azote pur [129]. Dans le même registre El-Rabi *et al* [145] et Joshi *et al* [146] ont étudié l'évolution en fonction du temps de la densité électronique et de la température au sein d'un plasma généré dans l'air. Les résultats que nous avons obtenus sont donc comparés à ceux cités précédemment. Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui déjà décrit pour le plasma d'argon. L'énergie du laser permettant de générer le plasma a été fixée à 16 mJ (fluence de 1,8 kJ/cm<sup>2</sup> soit 300 GW.cm<sup>-2</sup>) tandis que celle du laser sonde était de 9 mJ (fluence de 10 J/cm<sup>2</sup> soit 1,6 GW.cm<sup>-2</sup>), a priori suffisamment faible pour limiter l'effet d'échauffement du plasma pendant la mesure. Dans ce qui suit, vont être présentées, l'évolution dynamique de la plume plasma ainsi que l'évolution spatio-temporelle de densités électroniques et des températures qui lui sont associées. L'état de l'équilibre thermodynamique dans le plasma sera également discuté.

### 4.2.1. Imagerie du plasma et spectres DT

L'imagerie de la plume plasma normalisée à son maximum d'intensité pour chaque instant d'investigation ainsi que les spectres de la DT sont collectés par le système d'acquisition et sont montrés par la Fig. 4-49 . La flèche verte et la ligne en pointillés bleus indiquent respectivement le sens du laser et la position du laser sonde (Thomson). L'acquisition est faite entre 300 et 3000 ns.

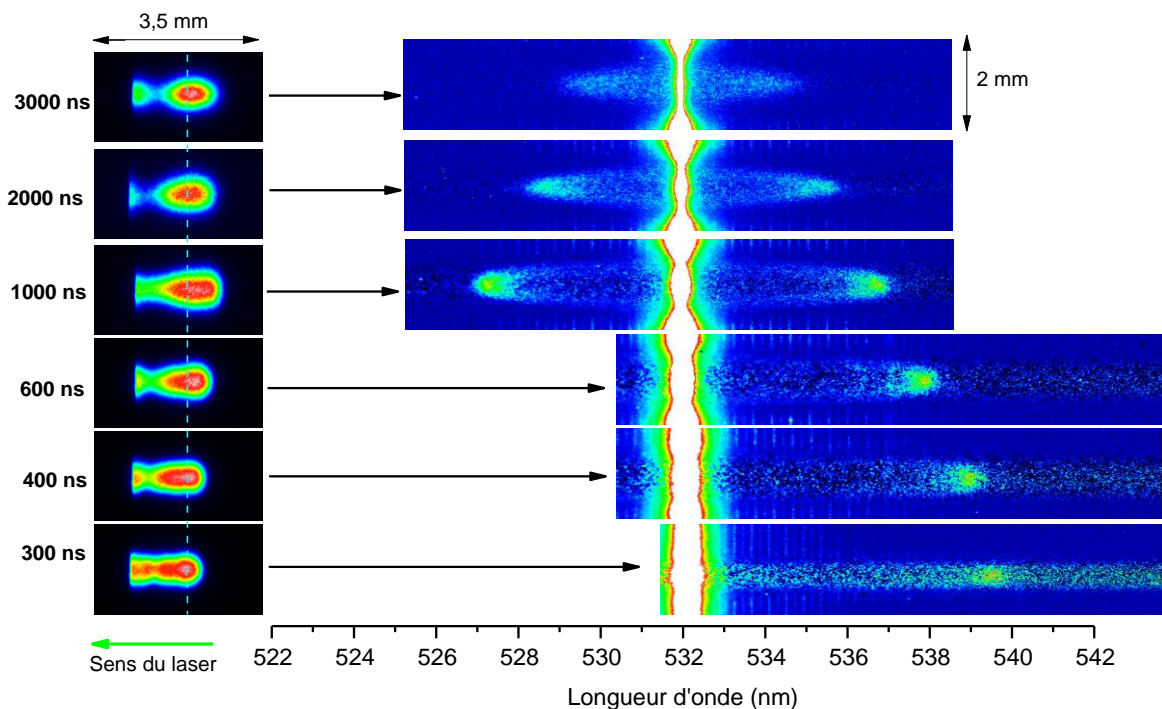


Fig. 4-49: Imagerie du plasma et spectre de diffusion Thomson. La ligne en pointillés bleus indique la position du laser Thomson  
 [Plasma d'azote – Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm<sup>2</sup>]

Comme nous pouvons le voir sur la figure, la taille ainsi que la forme de la plume évoluent en fonction du temps. Jusqu'à 1000 ns on remarque une nette expansion de la plume vers la direction opposée à celle du laser, ce qui se manifeste par une augmentation axiale de la taille de cette dernière. De même on observe une légère augmentation radiale de sa taille.

#### 4.2.2. Evolution temporelle de $N_e^{TS}$ et $T_e^{TS}$

Les variations de  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$  obtenues à partir des spectres de DT sur l'axe du plasma ( $Z = 0$ ) de 300 ns à 3000 ns après le claquage, sont représentées sur la Fig. 4-50 :

- $N_e^{TS}$  évolue de  $5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $0,25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , selon deux lois puissance successives, de la forme  $t^{-(0,88 \pm 0,017)}$  jusqu'à 1  $\mu\text{s}$ , puis de façon plus rapide ensuite en  $t^{-(2,2 \pm 0,39)}$ . C'est une différence notable avec le plasma d'argon, dans lequel la variation de densité électronique suivait une loi unique en  $t^{-1,1}$ . Pour les mêmes instants d'investigations que les nôtres, El-Rabii [145] qui a fait l'étude d'un plasma généré par laser dans l'air obtient les densités électroniques suivant :  $1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $1,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Ces valeurs diffèrent significativement des nôtres mais peuvent être expliqués par le fait que cette étude utilise des conditions expérimentales très différentes des nôtres (même si la puissance déposée pour générer la plume est la même à savoir  $300 \text{ GW.cm}^{-2}$ , le laser utilisé opère dans l'ultra-violet à 355 nm), mais aussi par le fait que les mesures sont intégrées spatialement. Une étude similaire menée par Yalcin *et al* [70] a montré une concordance avec nos résultats mais seulement pour les longs instants : il obtient  $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $0,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour respectivement 300 ns et 2000 ns, tandis que pour les mêmes instants nous avons obtenus  $5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $0,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Les densités électroniques présentées dans les travaux de ces auteurs sont calculées à partir des élargissements Stark des raies d'émission et sont sujettes à des incertitudes d'au moins 20 %.
- $T_e^{TS}$  varie de 61600 K à 14250 K, également en deux temps : tout d'abord assez rapidement dans les premiers instants du plasma, selon une loi en  $t^{-(0,86 \pm 0,049)}$ , puis selon une évolution en  $t^{-(0,31 \pm 0,04)}$  plus lente ensuite. Ce résultat est très similaire à celui obtenu dans l'argon, où les variations de température étaient de la forme  $t^{-0,77}$  pendant la première microseconde, puis en  $t^{-0,37}$  ensuite. En comparant aussi  $T_e^{TS}$  aux températures obtenues par El-Rabii [145] et Yalcin [70], nous avons observé une meilleure concordance pour les longs instants. Selon El-Rabii [145] la température varie de 27000 K à 12500 K pour respectivement 300 ns et 3000 ns tandis que Yalcin [70] obtient 19800 K et 13000 K à respectivement 300 ns et 2000 ns.

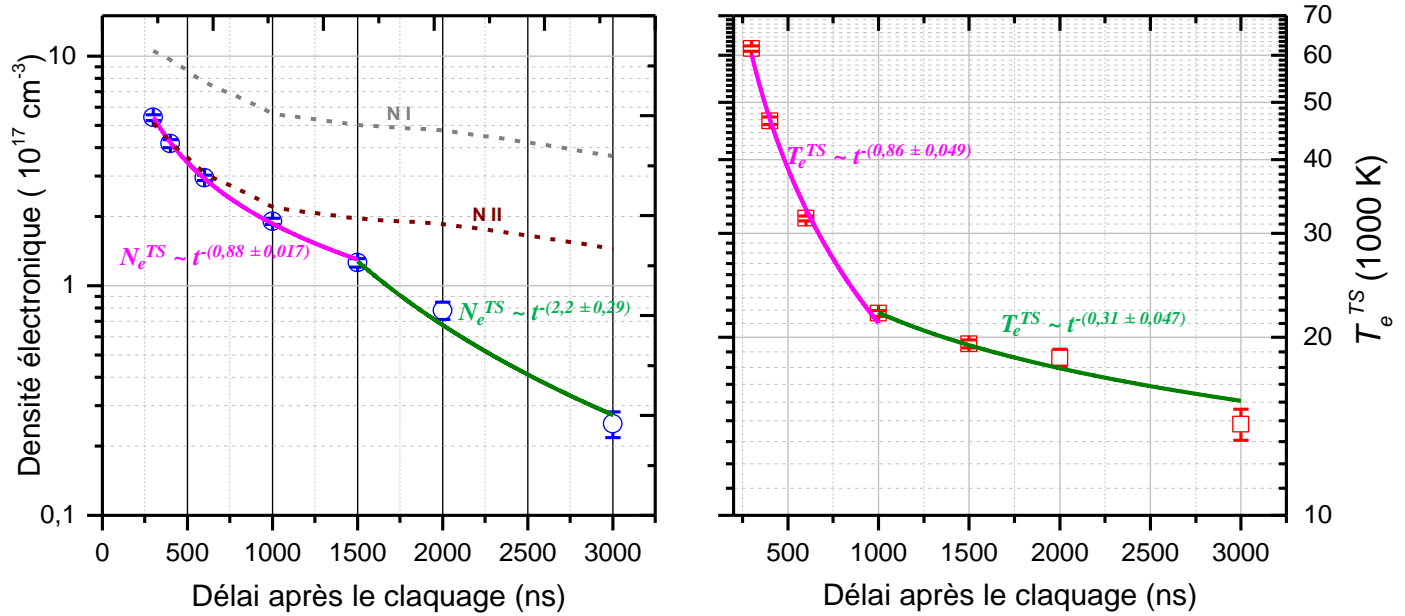


Fig. 4-50: Evolution temporelle des paramètres  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$  et le critère de McWhirter pour N I et N II [ $Y = 0$  et  $Z = 0$  - Plasma d'azote - Fluence laser plasma :  $1,8 \text{ kJ/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $10 \text{ J/cm}^2$ ]

Une estimation des densités électroniques nécessaires pour qu'existe l'ETL dans le plasma, est faite à partir du critère de McWhirter appliqué à N I et N II (Cf. Fig. 4-50) : il apparaît clairement que ce critère n'est jamais vérifié pour N I, alors que pour N II, il semble vérifié dans les tout premiers instants du plasma. En tout état de cause, nous pouvons considérer que l'ETL n'est pas atteint dans le plasma d'azote dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres. En comparant ce résultat à celui obtenu dans l'argon (Cf. Fig. 4-33) nous faisons les constatations suivantes :

- les espèces neutres Ar I et N I ne vérifient pas le critère durant tout les instants investigués.
- N II vérifie le critère au tout premier instants du plasma (jusqu'à 400 ns) tandis que Ar II (même si il est plus proche de valider le critère par comparaison à Ar I) ne vérifie pas le critère.
- Nous pouvons en conclure que le plasma d'azote se rapproche plus de l'ETL que le plasma d'argon et cela d'autant plus qu'il contient des espèces ionisées.

#### 4.2.3. Répartition spatiale de $N_e^{TS}$ et $T_e^{TS}$

Profitant de la capacité de la technique de diffusion Thomson pour sonder localement le plasma, la distribution radiale de densité et température a pu être réalisée à  $Y = 0$  (Cf. Fig. 4-49) à différents instants de l'évolution du plasma après le claquage laser (Cf. Fig. 4-51 et Fig. 4-52) :

- La densité électronique présente un profil en cloche avec un maximum au centre du plasma (Cf. Fig. 4-51). Pour tous les instants investigués, on observe un net gradient qui va du centre vers la périphérie. Par exemple à 600 ns la valeur de  $N_e^{TS}$  au centre est de  $2,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  tandis qu'elle de  $2,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à la périphérie, soit une diminution de 27%. La même observation a été faite lors de l'étude du plasma d'argon.

- La température présente un profil plus homogène dans la zone sondée, avec néanmoins l'existence d'un maximum hors axe (Cf. Fig. 4-52). Le même constat a également été fait pour le plasma d'argon.

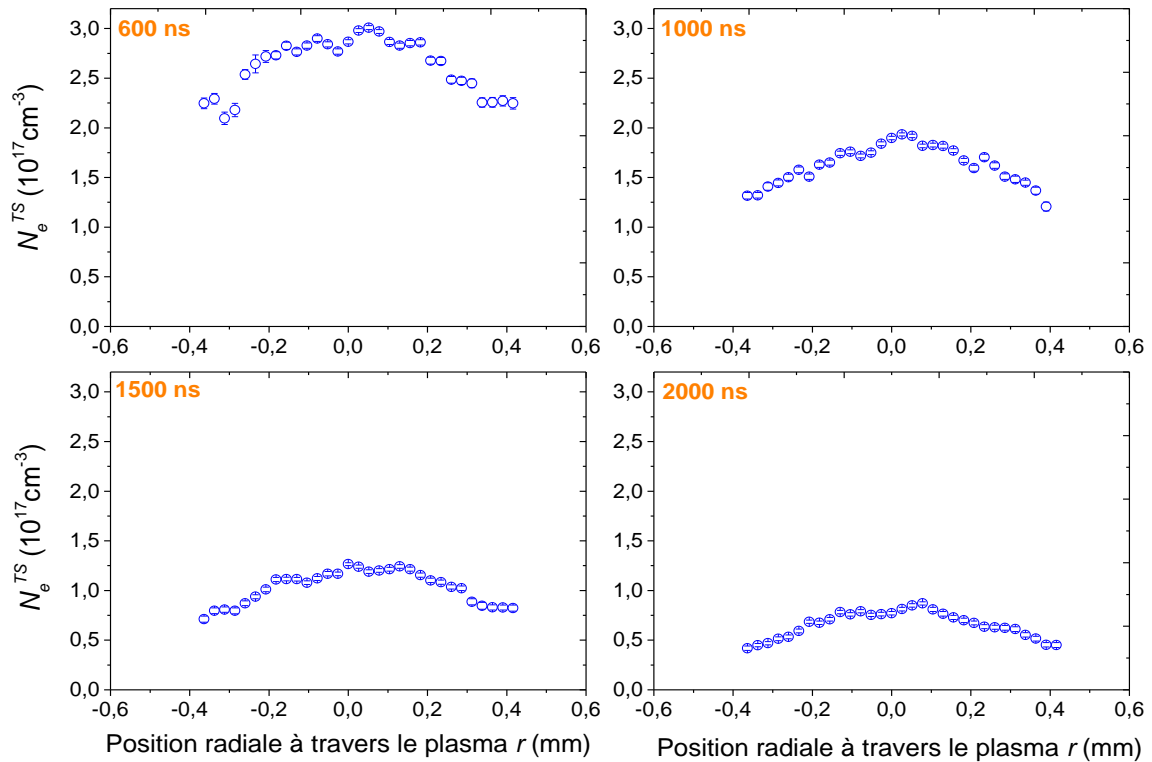


Fig. 4-51: Répartition spatiale de  $N_e^{TS}$  entre 600 et 2000 ns  
 [Y = 0 - Plasma d'azote – Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm<sup>2</sup>]

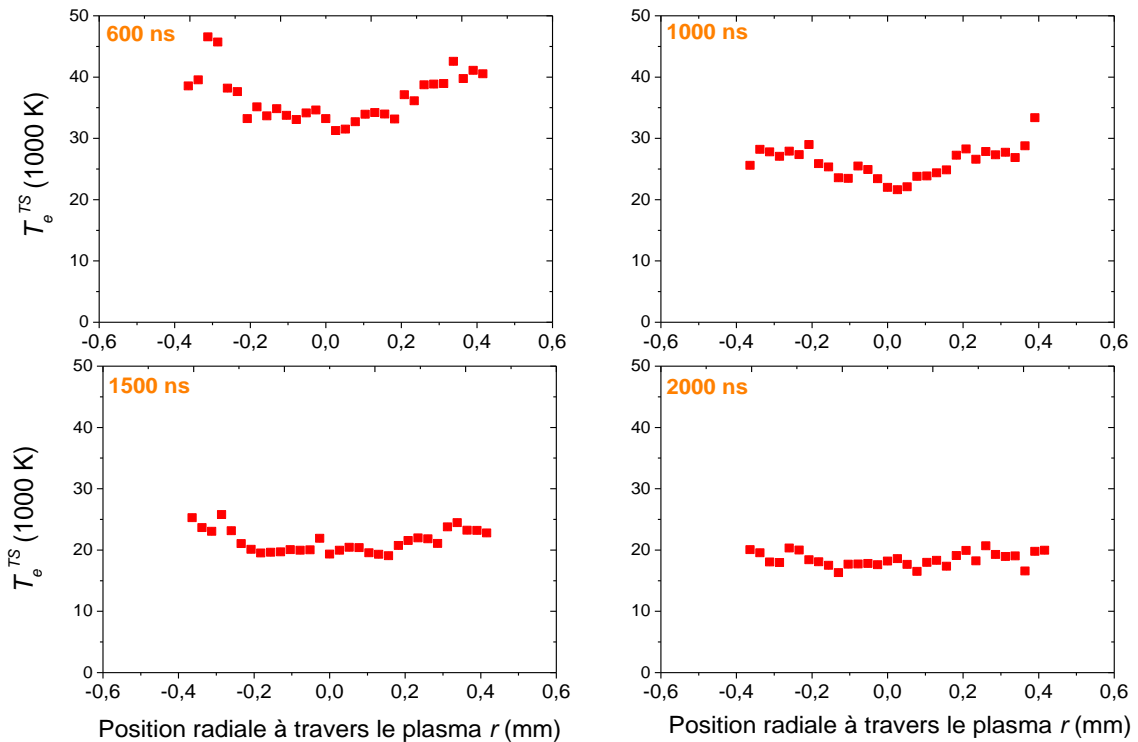


Fig. 4-52: Répartition spatiale de  $T_e^{TS}$  entre 600 et 2000 ns  
 [Y = 0 - Plasma d'azote – Fluence laser plasma : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup> - Fluence laser Thomson : 10 J/cm<sup>2</sup>]

#### 4.2.4. Conclusion

L'étude du plasma d'azote par diffusion Thomson a donné des indications intéressantes sur les conditions thermodynamiques de ce dernier. La température comme la densité électronique présentent une évolution temporelle en deux temps. Spatialement  $T_e^{TS}$  présente un profil quasi-homogène tandis qu'on observe pour  $N_e^{TS}$  un gradient avec l'existence d'un maximum au centre du plasma. D'autre part le critère de Mc Whirter n'est pas rempli pour N I tandis qu'il semble être vérifié pour N II pour les tout premier instants du plasma ( $t < 400$  ns): nous pouvons donc en conclure que l'ETL selon Mc Whirter n'est pas atteint dans le plasma d'azote induit par laser, hormis pour l'ion N II et pour une brève période ( $t < 400$  ns).

D'autre part la comparaison du plasma d'azote à celui généré dans l'argon pour lequel aucune des espèces (Ar I et Ar II) n'a vérifié le critère, montre que le plasma d'azote aurait plus de chance d'être à l'ETL que le plasma d'argon.



### 4.3. Etude d'un plasma d'aluminium

#### 4.3.1. Introduction

Pour compléter les études précédentes sur les plasmas induits par claquage laser dans l'argon et l'azote, et compte tenu de leurs applications importantes en dépôt laser ou dans le domaine de l'analyse (LIBS), il a semblé nécessaire d'appliquer la méthode combinant la spectroscopie optique d'émission et la diffusion Thomson, à un plasma d'ablation. La cible choisie pour cela est l'aluminium, d'une part en raison de son utilisation dans l'industrie, et d'autre part pour l'abondance de la documentation existante dans la littérature.

En effet, ce type de plasma induit par laser sur cible Al a donné lieu à un très grand nombre d'études, la plupart des ces travaux se consacrant à l'analyse quantitative et qualitative du plasma par spectroscopie optique d'émission [68,147-151]. Nous pouvons citer en particulier Harilal [152] qui a caractérisé le plasma d'aluminium par SOE tant spatialement que temporellement.

Notre étude du plasma d'aluminium a consisté en deux expérimentations effectuées sur le même échantillon avec des conditions expérimentales similaires, mais poursuivant des buts différents. Lors de la première expérimentation le plasma est complètement caractérisé par DT : les évolutions temporelle et spatiale des paramètres ont été étudiées, de même que l'état d'équilibre dans le plasma à travers le critère de Mc Whirter et les critères sur la stationnarité et l'homogénéité. La seconde expérimentation, quant à elle, se consacre à l'analyse des spectres d'émission, et l'ETL est discuté par comparaison des paramètres obtenus par SOE et DT.

Dans le deux cas le plasma est généré en focalisant un laser Nd : YAG à 5 mm derrière la cible avec une lentille de focale 15 cm. La fluence du laser est fixée à  $30 \text{ J.cm}^{-2}$  ( $6,7 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ ), choisie pour obtenir un plasma très reproductible. Pour éviter la formation de cratères sur la cible, un mouvement continu de rotation lui a été appliqué, et un système de soufflage permettant de dégager en permanence la matière ablatée, a été utilisé. Le laser sonde, polarisé perpendiculairement à la direction d'observation, est focalisé sur le plasma d'ablation par une lentille de 50 cm de focale. La fluence résultante au niveau du plasma est limitée à  $100 \text{ J.cm}^{-2}$  ( $16,6 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ ) pour minimiser les effets de chauffage du plasma par le laser sonde.

Pour protéger la caméra ICCD de la saturation par la lumière diffusée à la longueur d'onde du laser sonde, un filtre Razor Edge est placé devant la fente d'entrée du spectromètre pour couper le rayonnement au-dessous de 533,2 nm.

La résolution spatiale est déterminée par l'ensemble des optiques utilisées, la taille des pixels de la caméra ICCD, la largeur de la fente d'entrée du spectromètre (axe du plasma) et le diamètre du faisceau sonde : elle est estimée à 100  $\mu\text{m}$  radialement et à 30  $\mu\text{m}$  dans la direction axiale du panache plasma.

### 4.3.2. Caractérisation du plasma par DT

#### 4.3.2.1. Imagerie du plasma et spectres de diffusion

Dans un premier temps, le plasma d'aluminium a été caractérisé par diffusion Thomson. L'imagerie du plasma est faite en se plaçant à l'ordre zéro du spectromètre. Les spectres de diffusion ont été collectés pour les instants allant de 500 ns à 2500 ns avec le réseau 1200 trait/mm. Il est important de signaler que l'expérience de DT est bien plus difficile sur le plasma d'aluminium à cause des lumières parasites provenant principalement de la réflexion sur la cible métallique. Des précautions particulières doivent être prises, à la fois pour protéger la caméra ICCD (Cf paragraphe précédent), mais aussi pour extraire le signal de diffusion qui reste, par nature, faible. C'est la raison pour laquelle la partie centrale (diffusion Rayleigh et contribution ionique de la diffusion Thomson) n'apparaît pas, et que seul un des satellites correspondant à la contribution électronique de la DT est visible.

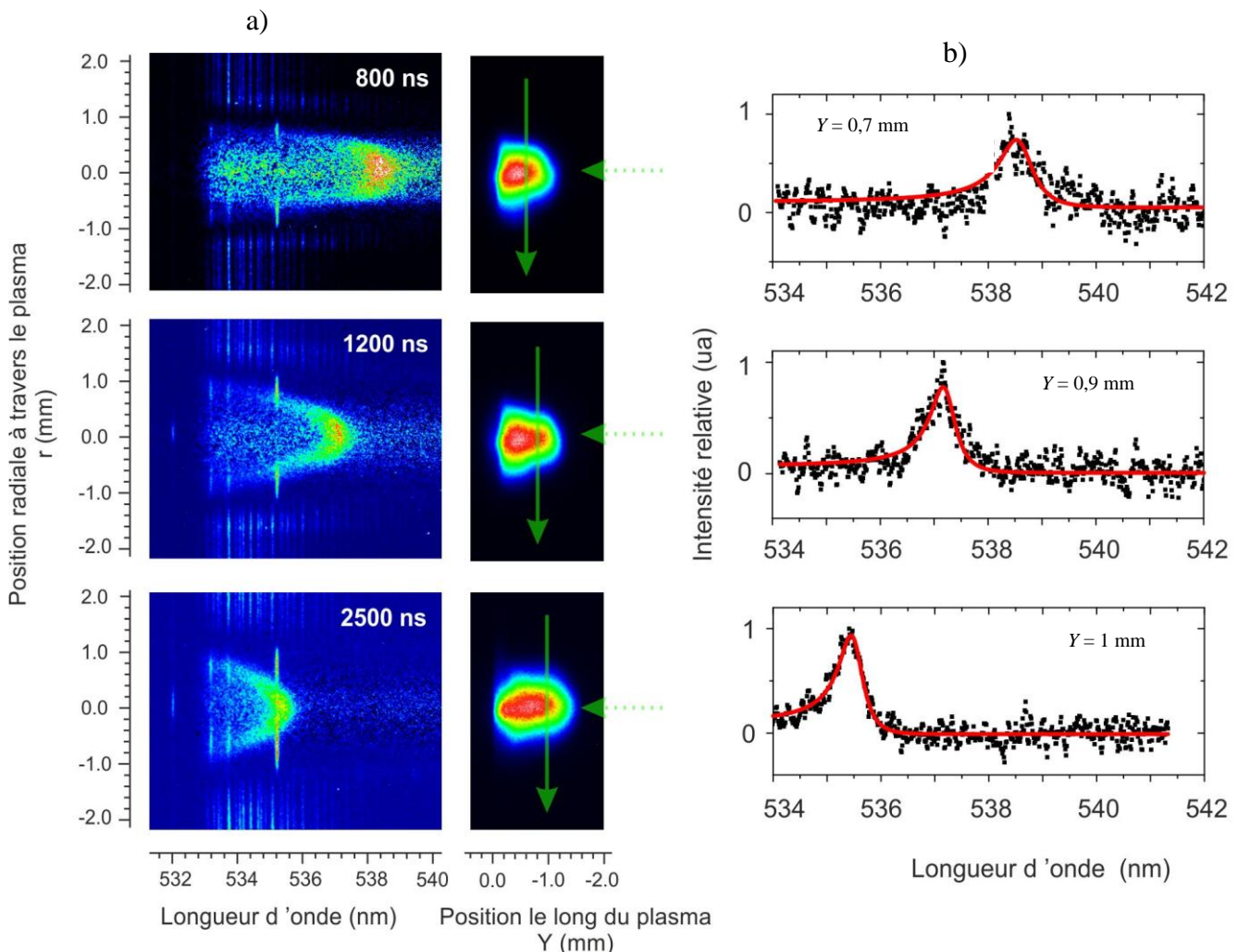


Fig. 4-53: Imagerie et spectres de diffusion Thomson du plasma d'ablation sur cible Al a), ajustement des spectres DT par la théorie b)

[Fluence laser plasma :  $30 \text{ J/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $100 \text{ J/cm}^2$ .

Toutes les images sont normalisées à leur intensité maximale

La flèche verte représente la position Y du faisceau Thomson

La flèche verte en pointillés indique le sens du laser générateur]



A nouveau, la forme ‘en demi-lune’ du spectre de diffusion Thomson (Cf. Fig. 4-53.a) reflète le gradient radial de densité et température électroniques : plus faibles sont  $T_e$  et  $N_e$  (en périphérie de la plume plasma), plus faibles sont les déplacements et la largeur de la raie satellite. On remarque aussi que la position du signal de diffusion se rapproche de la position du faisceau laser Thomson (à 532 nm) au fur et à mesure cours du temps, indiquant clairement la diminution de densité électronique.

Sur la base de ces enregistrements, les répartitions radiale (ligne par ligne, sur un des enregistrements) et temporelle (à chacun des instants étudiés) des paramètres  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$  peuvent alors être obtenus par ajustement de la fonction de densité spectrale à la contribution électronique des spectres de diffusion (Cf. Fig. 4-53.b).

Une particularité des enregistrements réalisés par rapport au plasma d’argon et d’azote consiste en l’observation de la diffusion Raman. Ce dernier phénomène consiste en la diffusion inélastique des photons sur les atomes ou les molécules du plasma. Dans notre cas il se manifeste par les nombreuses raies parfois bien visibles que l’on peut observer superposées aux spectres de diffusion (Cf. Fig. 4-53.a). Elles sont dues à la diffusion Raman des transitions entre les termes  $^2P_{1/2}^{\circ} \rightarrow ^2P_{3/2}^{\circ}$  (532,2 nm) et le niveau fondamental des atomes d’aluminium mais également aux transitions entre les structures fines des atomes de magnésium :  $^3P_1^{\circ} \rightarrow ^3P_2^{\circ}$  (533,15 nm) et  $^3P_0^{\circ} \rightarrow ^3P_2^{\circ}$  (533,7 nm) de la configuration 3s3p [153]. Ces interprétations sont confortées par des observations similaires faites par Delserieys [82] et par le fait que lors de notre expérimentation des raies d’émission de magnésium et de manganèse ont été observées.

#### 4.3.2.2. Evolution temporelle des paramètres du plasma

La Fig. 4-54 montre l’évolution de la température et de la densité électronique obtenues DT ( $N_e^{TS}$ ,  $T_e^{TS}$ ) calculées au niveau de l’axe du plasma ( $Z = 0$ ).

- $N_e^{TS}$  chute de  $3,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à 600 ns à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à 3000 ns. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles observées par Barthélemy [147] et par Laville *et al* [154] lors de la caractérisation d’un plasma d’Aluminium par SOE. En outre  $N_e^{TS}$ , suit deux lois puissance bien distinctes, similaire à celle déjà observée par Cristoforetti [138] et Barthelemy [147]: entre 600 ns et 1500 ns, cette variation est de la forme  $t^{-(0,81 \pm 0,048)}$ , puis en  $t^{-(1,6 \pm 0,048)}$  au delà de 1250 ns. Dans les premiers instants de l’étincelle, l’exposant en -0,81, est proche de celui -0,86 caractérisant une forte explosion ponctuelle suivie d’une expansion adiabatique à symétrie sphérique. Au-delà de 1  $\mu\text{s}$ , les processus de recombinaison qui deviennent prépondérants ainsi que l’expansion tant radiale qu’axiale du plasma, accélèrent la chute de densité électronique.
- En ce qui concerne  $T_e^{TS}$ , elle varie de 61000 K à 13000 K selon une unique loi puissance de la forme  $t^{-(0,97 \pm 0,04)}$ . Ces températures diffèrent significativement des températures d’excitation obtenues par Barthélemy [147] à partir de graphique de Boltzmann. Il obtient en effet 9000 K et 7500 K à respectivement 600 ns et 3000 ns après le claquage. De même Laville obtient des températures d’excitation qui valent 8000 K et 7500 K pour des instants d’investigations identiques à ceux de Barthelemy [147]. Récemment Liu *et al* [155] ont mesuré la température

électronique (dans un plasma d'aluminium) en utilisant la DT et cette dernière évolue de 100 000 K à 20000 K à respectivement 400 ns et 2500 ns. Ces observations sont plus en adéquation avec les valeurs de  $T_e^{TS}$  que nous avons mesuré.

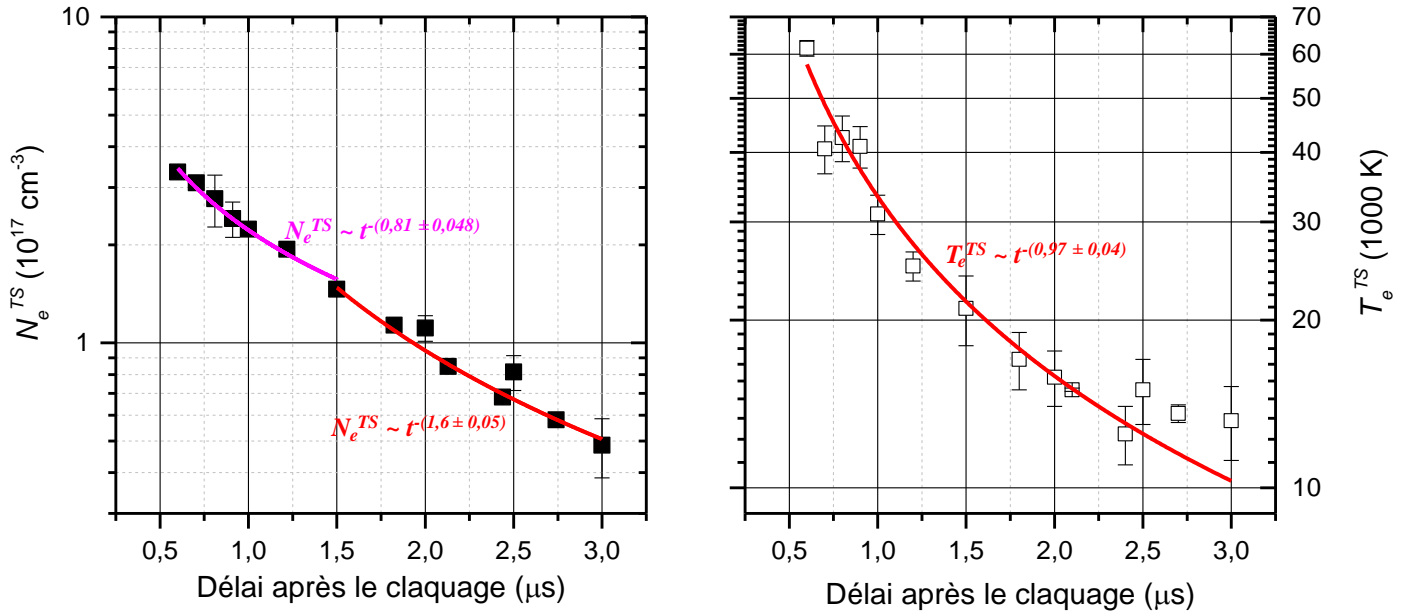


Fig. 4-54: Evolution de la densité électronique et de la température sur l'axe du plasma ( $Z = 0$ )  
 [Y = 0,9 mm - Z = 0mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm<sup>2</sup>, Fluence laser plasma : 30 J/cm<sup>2</sup>]

#### 4.3.2.3. Evolution spatiale des paramètres

Pour caractériser la plume plasma dans sa globalité, la répartition spatiale des paramètres est faite par DT à 800 ns, 1200 ns et 2500 ns. Pour ce faire, les spectres de diffusion ont été collectés pour différentes positions axiales le long de la plume, avant qu'un balayage radial soit réalisé. Finalement une interpolation est appliquée entre les points expérimentaux pour obtenir la cartographie complète. La Fig. 4-55 représente les résultats obtenus : les pointillés noirs représentent les mesures expérimentales, tandis que les lignes noires correspondent aux interpolations théoriques.

Comme le montre la figure Fig. 4-55, la densité électronique présente un fort gradient spatial, le centre de la plume plasma étant la zone de densité la plus élevée. Cristoforetti a obtenu des résultats qualitativement proches des nôtres [138], alors que des résultats opposés aux nôtres sont obtenus par Barthelemy [147]. Toutefois, il faut noter que les mesures de Barthelemy sont intégrées latéralement et, dans ces conditions, une comparaison directe avec nos résultats ne peut être très significative.

La distribution de la température électronique est beaucoup plus uniforme que celle de la densité électronique. On peut quand même de façon générale observer que les endroits les plus chauds de la plume semblent se trouver à l'avant de celle-ci, tandis que les endroits les plus froids sont eux généralement situés à l'arrière de la plume, au niveau de la cible. Une étude menée par Mercadier [156] a montré que les espèces de plus fortes ionisations étaient poussées vers l'avant du panache où la température était la plus élevée. Les fortes

températures que nous avons obtenues à l'avant de la plume plasma semblent donc corroborer les résultats de Mercadier [156].

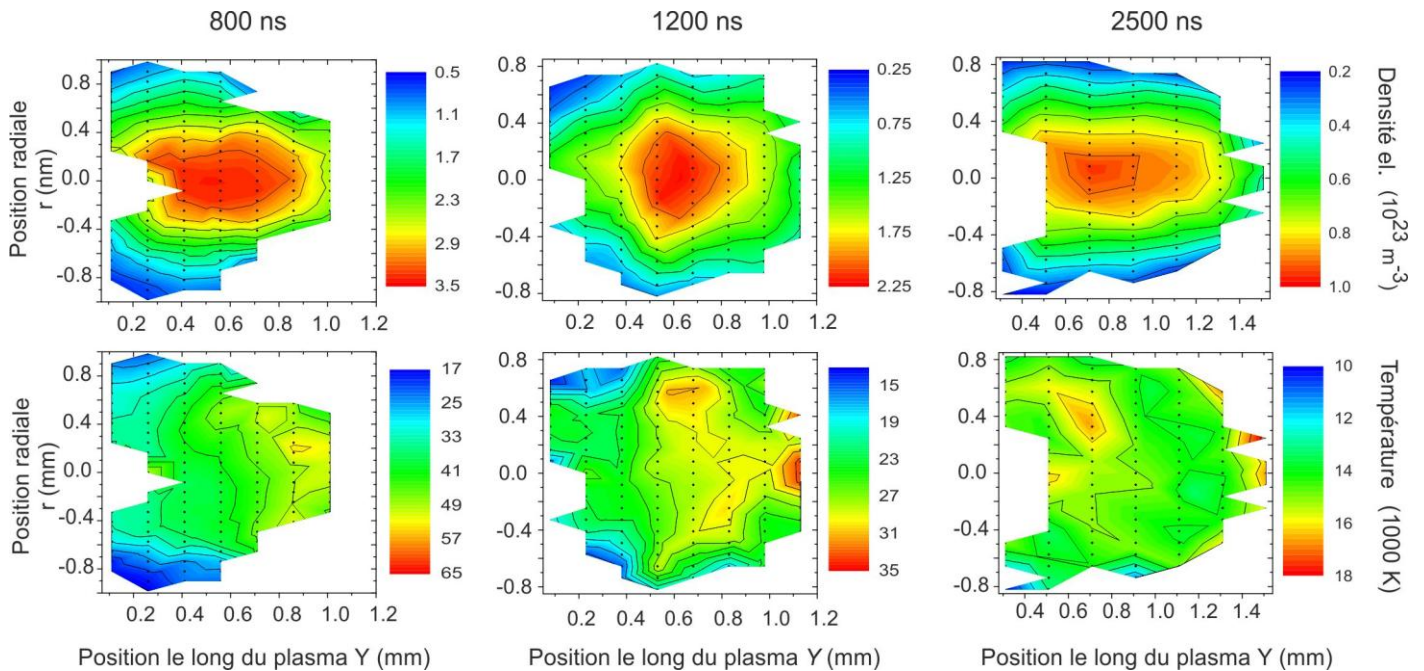


Fig. 4-55: Caractérisation spatiale du plasma d'aluminium par DT [Fluence laser Thomson : 100 J/cm<sup>2</sup>, Fluence laser plasma : 30 J/cm<sup>2</sup>]

### 4.3.3. Evaluation de l'ETL

#### 4.3.3.1. L'équilibre selon McWhirter

La validité de la notion d'ETL est d'autant plus importante dès lors qu'il s'agit d'étudier des plasmas d'ablation. Cela est dû au fait que dans la réalité la LIBS sert principalement à caractériser des échantillons solides. Or toutes les méthodes de quantification traditionnellement mises en œuvre, supposent que les hypothèses de l'ETL sont valides. Nous allons donc vérifier l'ETL pour le plasma d'aluminium, en nous intéressant également à l'azote issu du gaz environnant et des éléments présents sous forme de traces dans la cible. Le Tableau 4-6 présente les données spectroscopiques utilisées pour les calculs.

Le critère de McWhirter précédemment défini (Cf. Section 2.2.3, page 21) et utilisé pour le plasma d'argon (Cf. Section 4.1.5.2), sera donc le premier baromètre pour l'estimation de l'ETL. La densité et la température électroniques obtenues par DT sur l'axe de la plume plasma ( $Z = 0$  mm;  $Y = 0,9$  mm) sont utilisées du fait de leur indépendance par rapport à l'ETL.

Espèces	$\Delta E_{nm}$ [eV]	$f_{nm}$	Niveau Haut			Niveau Bas		
			Configuration	Term	$J_m$	Configuration	Term	$J_n$
Al I	3,14	$1,15 \times 10^{-1}$	$3s^2 3p$	$^2P^o$	1/2	$3s^2 4s$	$^2S$	1/2
Mg I	4,35	1,80	$2p^6 3s^2$	$^1S$	0	$3s 3p$	$^1P^o$	1
Fe I	3,21	$2,17 \times 10^{-2}$	$3d^6 4s^2$	$a^5D$	4	$3d^6 (^5D) 4s 4p (^3P^o)$	$z^5D^o$	4
N I	10,33	$4,32 \times 10^{-2}$	$2s^2 2p^{3+}$	$4S^o$	3/2	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s$	$^4P$	1/2
Al II	7,42	1,83	$2p^6 3s^2$	$^1S$	0	$3s 3p$	$^1P^o$	1
Mg II	4,42	$3,03 \times 10^{-1}$	$2p^6 3s$	$^2S$	1/2	$2p^6 3p$	$^2P^o$	1/2
Fe II	4,77	$2,39 \times 10^{-1}$	$3d^6 (^5D) 4s$	$a^6D$	9/2	$3d^6 (^5D) 4p$	$z^6D^o$	9/2
N II	11,44	$1,11 \times 10^{-1}$	$2s^2 2p^2$	$^3P$	0	$2s 2p^3$	$^3D^o$	1

Tableau 4-6: Données spectroscopiques utilisées dans les calculs [136].  
Seules les transitions permises ont été représentées et les inters-combinaisons négligées

La Fig. 4-56 montre les résultats obtenus pour les différentes espèces présentes dans le plasma :

- on remarque tout d'abord que le critère n'est pas vérifié pour l'azote neutre comme pour celui une fois ionisé. Il est aussi bien visible, sur le graphique, que N II est proche de vérifier le critère au tout début du plasma, mais s'en écarte définitivement au cours du temps. La densité électronique dans le plasma est en tout instant trop faible pour assurer la prédominance des processus d'excitation / désexcitation collisionnelles, et d'ionisation / recombinaison à trois corps, sur ceux radiatifs. Ainsi, comme nous avons pu le voir précédemment, on retrouve le fait qu'un plasma d'azote est de façon générale hors équilibre.
- Voyons maintenant quel est le comportement des espèces métalliques vis-à-vis de ce critère en précisant qu'aucune raie d'émission de fer n'a été observée mais que ce dernier est inclus dans les calculs puisque qu'il est généralement présent dans ce type d'échantillon (même si c'est en des très faibles proportions). Dans un premier temps nous allons nous concentrer sur les espèces neutres. On remarque ainsi qu'Al I et Fe I vérifient largement le critère de Mc Whirter en tout instant, tandis qu'il est mis en défaut pour Mg I au-delà d'environ 2,5  $\mu s$ . En se référant à l'équation 2.9, on remarque que le critère s'exprime de façon cubique en fonction du gap énergétique ( $\Delta E_{nm}$ ). Or, comme on peut le voir sur le Tableau 4-6 des données spectroscopiques, ce gap vaut 3,14 eV, 3,21 eV et 4,35 eV pour respectivement Al I, Fe I et Mg I. Il est donc tout à fait logique d'observer qu'Al I est celui qui vérifie le mieux le critère, puisque viennent ensuite dans l'ordre Fe I et Mg I.

Les ions métalliques, à l'exception d'Al II à partir 2500 ns, vérifient tous le critère de McWhirter. La grande valeur de  $\Delta E_{nm}$  pour Al II (7,42 eV) explique également son écart par rapport à l'ETL vers les longs instants.

D'après le critère de Mc Whirter, nous pouvons de façon générale affirmer que les espèces métalliques atteignent plus facilement l'ETL que celles issues des éléments gazeux.

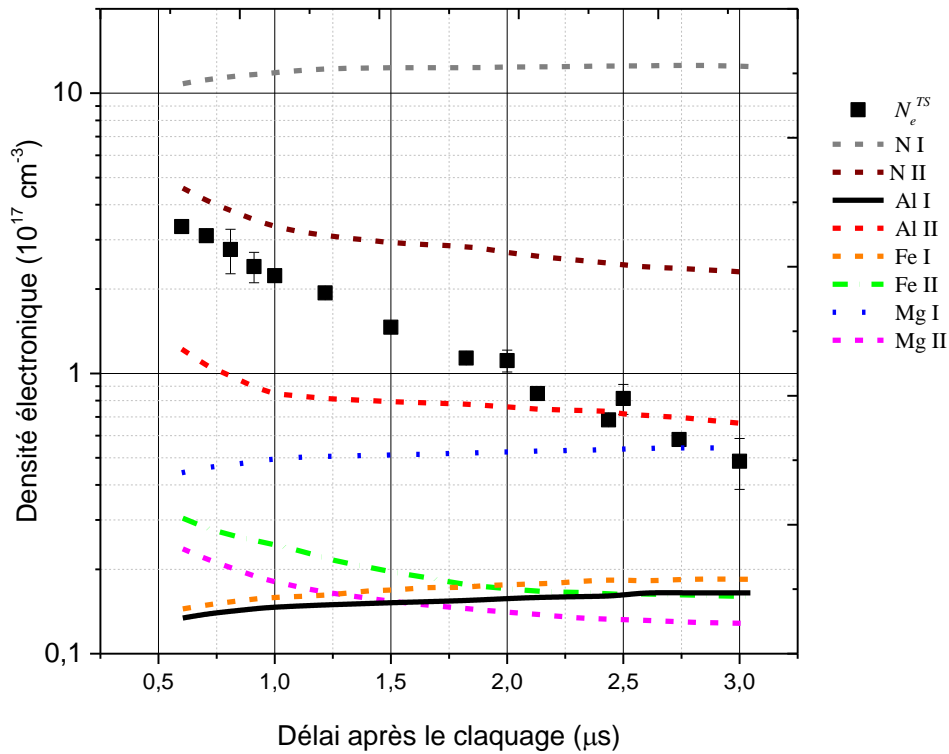


Fig. 4-56: Critère de McWhirter pour tous les éléments présents dans le plasma  
 [Z = 0 mm - Y = 0,9 mm – Cible Aluminium – Fluence laser Thomson :  $100 \text{ J/cm}^2$ , Fluence laser plasma :  $30 \text{ J/cm}^2$ ]

#### 4.3.3.2. Plasma quasi-stationnaire ?

Comme cela fut discuté dans le sous-chapitre sur l'argon, le critère de McWhirter n'est pas suffisant pour statuer définitivement sur l'ETL. Il nous faut en particulier étudier l'évolution temporelle du plasma durant le temps de relaxation (Cf section 2.2.3.1, page 22). Pour cela il faut nous assurer que les paramètres du plasma n'évoluent pas fortement durant ce temps de relaxation. Pour ce faire les équations 2.10 et 2.11 sont utilisées.

Les temps de relaxation  $\tau$  sont d'abord calculés pour toutes les espèces présentes dans le plasma. Rappelons que  $\tau$  est le temps nécessaire pour rétablir l'ETL (en supposant bien sûr que le système soit déjà l'ETL) dans un système soudainement perturbé. Leur expression nécessite d'évaluer le taux d'ionisation  $N_{Z+1} / (N_Z + N_{Z+1})$  (Cf. Equation 2.10, page 22). Ces rapports seront calculés pour chaque élément dans l'hypothèse d'un plasma en ETL à la pression atmosphérique ne contenant que cet élément à la température  $T_e^{TS}$  et à la densité  $N_e^{TS}$ .

Les valeurs de  $\tau$  calculées pour chaque élément, sont représentées sur le graphique a) de la Fig. 4-57. En raison de la rapide chute de température et de densité du plasma, toutes les espèces neutres (N I, Mg I, Al I, Fe I) voient leur temps de relaxation augmenter rapidement au cours du temps, notamment N I pour lequel  $\tau$ , qui est déjà de plusieurs ordres de grandeur supérieur à ceux des atomes métalliques, passe de 10 ns à 600 ns à 50  $\mu\text{s}$  à 3  $\mu\text{s}$ . Le temps de relaxation de N II connaît une première phase d'augmentation pendant 1  $\mu\text{s}$  puis décroît ensuite fortement en raison de l'ionisation incomplète du milieu. Les temps de relaxation des ions Al II, Mg II et Fe II ont des comportements similaires, avec une augmentation jusqu'à atteindre un maximum au bout d'environ 1,6  $\mu\text{s}$ , avant de décroître

lentement. Ces résultats sont ensuite utilisés dans l'équation 2.10 (page 22) pour vérifier que l'évolution temporelle de  $T_e^{TS}$  et  $N_e^{TS}$  durant le temps de relaxation, reste suffisamment faible. Les graphes des Fig. 4-57.b et 5-57.c, montrent clairement que, au moins durant les délais couverts par cette étude (jusqu'à 3  $\mu$ s), les critères

$$\left| \frac{T_e(r, t + \tau) - T_e(r, t)}{T_e(r, t)} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{N_e(r, t + \tau) - N_e(r, t)}{N_e(r, t)} \right| \ll 1$$

sont vérifiés pour toutes les espèces, hormis pour N I au-delà de 1  $\mu$ s. Dans ces conditions, durant les premiers instants, le plasma peut être considéré comme quasi-stationnaire, remplissant donc une première condition d'équilibre. Il faut noter que ce résultat est tout à fait comparable à ceux obtenus par d'autres auteurs [53,138,147,157].

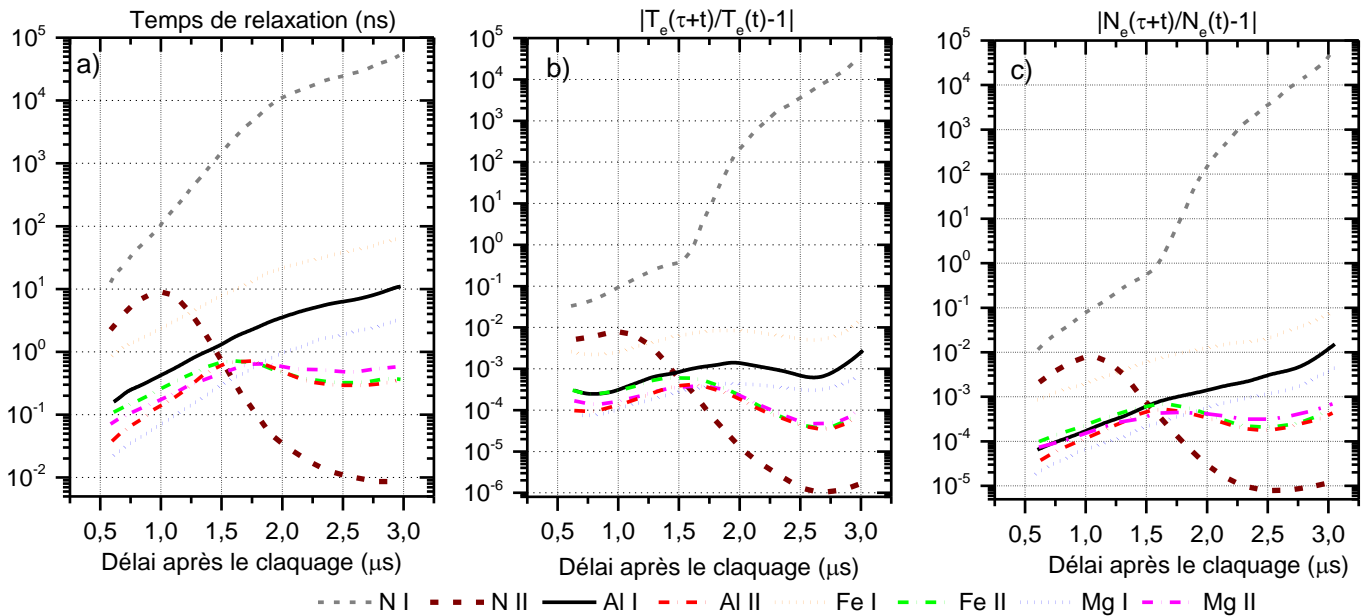


Fig. 4-57: Temps de relaxation a) vérification du critère sur le plasma stationnaire b) et c) [Z = 0 mm - Y = 0,9 mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm<sup>2</sup>, Fluence laser plasma : 30 J/cm<sup>2</sup>]

#### 4.3.3.3. Plasma quasi-homogène ?

Une autre condition d'établissement de l'équilibre dans le plasma concerne son homogénéité (Cf équation 2.12, page 23 ). Pour cela les longueurs de diffusions  $\lambda$  ont été calculées pour les mêmes éléments que ceux utilisés pour le critère de quasi-stationnarité. La figure Fig. 4-58 ci-dessous présente leurs évolutions à 800 ns, 1200 ns et 2500 ns après le claquage laser.

On peut de façon générale observer que ces longueurs sont faibles, leur maximum étant d'environ  $10^{-4}$  mm. En raison des fréquentes collisions Coulombienne auxquelles ils sont soumis, les longueurs de diffusion  $\lambda$  des ions sont au moins de trois ordres de grandeur inférieures à celles des espèces neutres (quelques nanomètres pour les atomes et quelques picomètres pour les ions). Au sein même des ions, on observe une nette différence entre les  $\lambda$  des ions métalliques et celles issues de l'azote : supérieures à celles de Fe II, Mg II et Al II dans les premiers instants du plasma, les longueurs de diffusion de N II deviennent plus faibles de quasiment un ordre de grandeur à 2500 ns. Les longueurs de diffusions pour les

ions de N II sont supérieures à celles des ions métalliques au delà de 1200 ns. Au delà c'est l'inverse qui se passe.

En combinant la distribution spatiale des paramètres thermodynamiques du plasma et les longueurs de diffusion calculées précédemment, il a été possible de statuer sur l'homogénéité ou non du plasma, en vérifiant la validité des critères suivants :

$$\left| \frac{T_e(r + \Lambda, t) - T_e(r, t)}{T_e(r, t)} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{N_e(r + \Lambda, t) - N_e(r, t)}{N_e(r, t)} \right| \ll 1$$

selon lesquels la longueur de diffusion des espèces durant le temps de relaxation, doit être plus courte que la longueur de variation des paramètres thermodynamiques du plasma (Cf. Section 2.2.3.2, page 23). Les résultats sont présentés sur la Fig. 4-59. Toutes les espèces investiguées remplissent le critère recherché, sur l'homogénéité du plasma. Ce qui indique qu'elles sont portées à l'équilibre avant de diffuser vers d'autres régions du plasma de densités et températures électroniques différentes. Les longueurs de diffusions sont tellement courtes que même si elles augmentent de 2 ordres de grandeur, ce qui pourrait se passer pour les éléments présents sous forme de traces, le critère sera toujours satisfait. Enfin, l'homogénéité du plasma est d'autant plus importante que l'on considère les espèces ioniques, et particulièrement au centre.

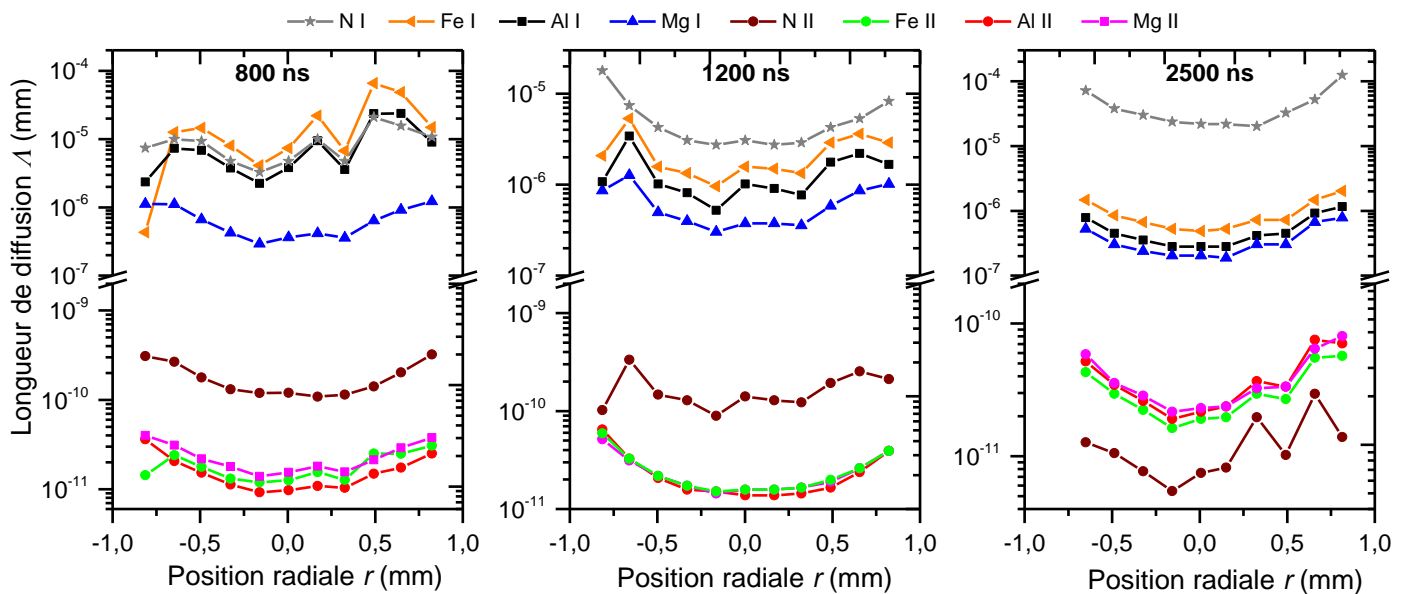


Fig. 4-58 : Longueurs de diffusions  $\Lambda$  pour les espèces présentes dans le plasma à différents instants après le claquage laser.

[Z = 0 mm - Y = 0,9 mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm<sup>2</sup>, Fluence laser plasma : 30 J/cm<sup>2</sup>]

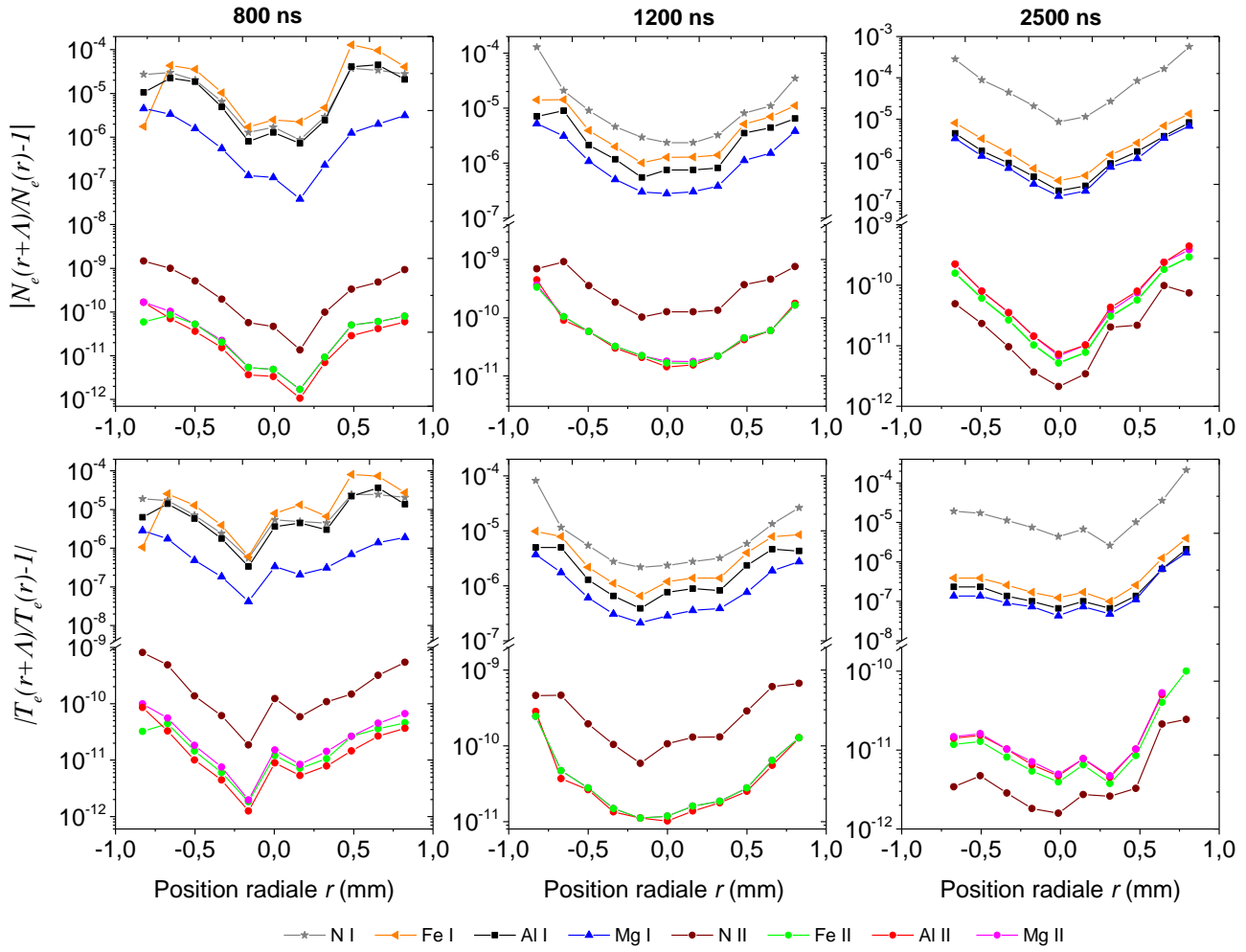


Fig. 4-59: Critère sur l'homogénéité du plasma pour les éléments présents dans le plasma à différents instants après le claquage laser.  
 [Z = 0 mm - Y = 0,9 mm - Cible Aluminium - Fluence laser Thomson : 100 J/cm<sup>2</sup>, Fluence laser plasma : 30 J/cm<sup>2</sup>]



#### 4.3.4. Caractérisation du plasma par DT et SOE

Dans cette seconde partie, la caractérisation du plasma est faite par la combinaison des deux techniques SOE et DT en gardant le même échantillon que celui utilisé dans la partie précédente. Le dispositif et les conditions expérimentales restent les mêmes (Cf 4.3.1, page 149).

L'imagerie du plasma est faite à l'ordre zéro du spectromètre tandis que les spectres de diffusion Thomson et ceux d'émission ont été enregistrés grâce au réseau 1200 trait/mm. Les spectres de diffusion ont été enregistrés pour les instants 700 ns, 800 ns, 1200 ns et 2500 ns. Le spectre d'émission du plasma quant à lui est collecté pour 800 ns, 1200 ns et 2500 ns. L'émission du plasma à 700 ns n'a pu être exploitée à cause de la forte luminosité du plasma dû au continuum. L'étude du plasma a été faite à  $Y = 0,8$  mm comme indiqué par la flèche verte sur la Fig. 4-60. Nous ne présenterons que le traitement des spectres d'émission, la procédure de traitement des spectres de diffusion étant identique à celle faite précédemment (Cf section 4.3.2.1, page 150).

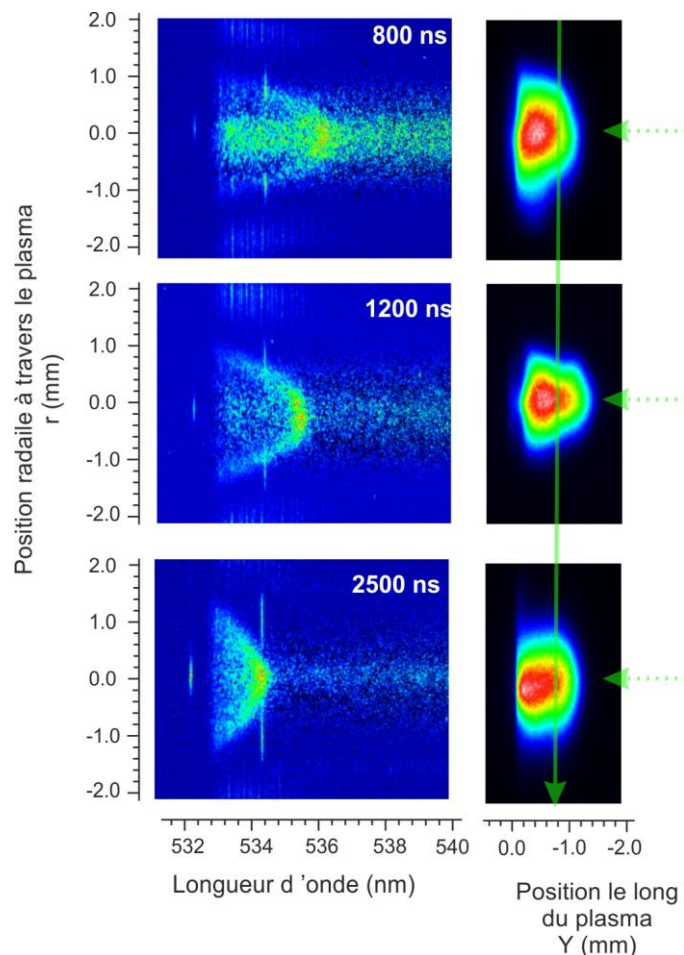


Fig. 4-60 : Imagerie du plasma d'aluminium avec la position du faisceau DT indiquée par la flèche verte et le sens du laser par la flèche en pointillés vert  
 [ $Y = 0,8$  mm, Fluence laser plasma :  $30 \text{ J/cm}^2$  - Fluence laser Thomson :  $100 \text{ J/cm}^2$ ]

#### 4.3.4.1. Analyse des spectres d'émission

L'évolution de l'intensité intégrée ( $Z = 0$  mm -  $Y = 0,8$  mm) de raies émises par le plasma d'aluminium correspondant aux gammes spectrales étudiées, est présentée sur la Fig. 4-61. On remarque que le plasma contient de l'aluminium, du magnésium, du manganèse, et du silicium. De façon générale l'intensité des raies spectrales augmente pour atteindre son maximum à 1200 ns et diminue ensuite. Toutefois, en raison de son énergie d'excitation (15,3 eV) qui est supérieure à celles de toutes les autres transitions et dû au fait que le plasma se refroidit au cours du temps, l'intensité de la raie 263,15 nm (Al II) décroît continuellement (Cf Fig. 4-61). De même le multiplet Mg I (516,73 nm, 517,26 nm et 518,36 nm) voit son intensité augmenter continuellement. Cela est dû à la faible énergie d'excitation de la transition (5,1 eV) qui fait que le niveau supérieur de cette transition est peuplé au fur et à mesure que la température dans le plasma décroît, impactant directement l'intensité du multiplet (Cf Fig. 4-61).

Les spectres d'émission, après inversion d'Abel, ont servi à calculer les densités électroniques et les températures au sein du plasma. Nous reprenons les notations de  $N_e^{SOE}$  pour la densité électronique et  $T_{ex}^{SOE}$  pour la température d'excitation.

- Pour la détermination de la densité électronique, l'absorption parfois sévère des raies d'aluminium nous a contraint à plutôt utiliser des raies émises par les éléments présents sous forme de traces. Des études menées précédemment vont également dans ce sens [158]. En particulier, Liu [159] et Lazic [160] ont montré que la raie 516,73 nm de Mg I n'est pas auto-absorbée. Leurs justifications s'appuient sur le fait que cette raie, appartenant à un triplet, dispose d'un rapport d'intensité avec les autres raies du triplet qui est quasiment identique à la force oscillateur répertoriée dans la base de données du NIST. Nous avons donc décidé de déterminer  $N_e^{SOE}$  à partir de l'élargissement Stark de cette raie de 516,73 nm de Mg I. En négligeant la contribution ionique, l'élargissement Stark de la raie peut être approximé par :

$$\Delta\lambda_s = 2 w \cdot \frac{N_e^0}{10^{23}}$$

où  $\Delta\lambda_s$  est la largeur à mi-hauteur de la raie,  $N_e^0$  est exprimé en  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , et  $w$  est le paramètre d'élargissement de la raie par collision électronique (en nm). Sa valeur en fonction de la température, est donnée dans la littérature [8].

$T$ [K]	2500	5000	10000	20000	40000	80000
516,73 nm	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-3}$	$3,26 \times 10^{-3}$	$4,24 \times 10^{-3}$	$5,23 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-3}$
518,36 nm						

Tableau 4-7 : Paramètres d'élargissement  $w$  [en nm] des raies 516,76 nm et 518,36 nm de Mg I utilisées pour le diagnostic par SOE (selon [8])

En pratique, nous négligerons sa dépendance en température, et considérerons une valeur de  $w = 3,82 \times 10^{-3}$  nm correspondant à une température d'environ 15000 K. La détermination de la densité électronique à l'aide de l'élargissement Stark de la raie de Mg I conduira alors à une incertitude de l'ordre de 20%.

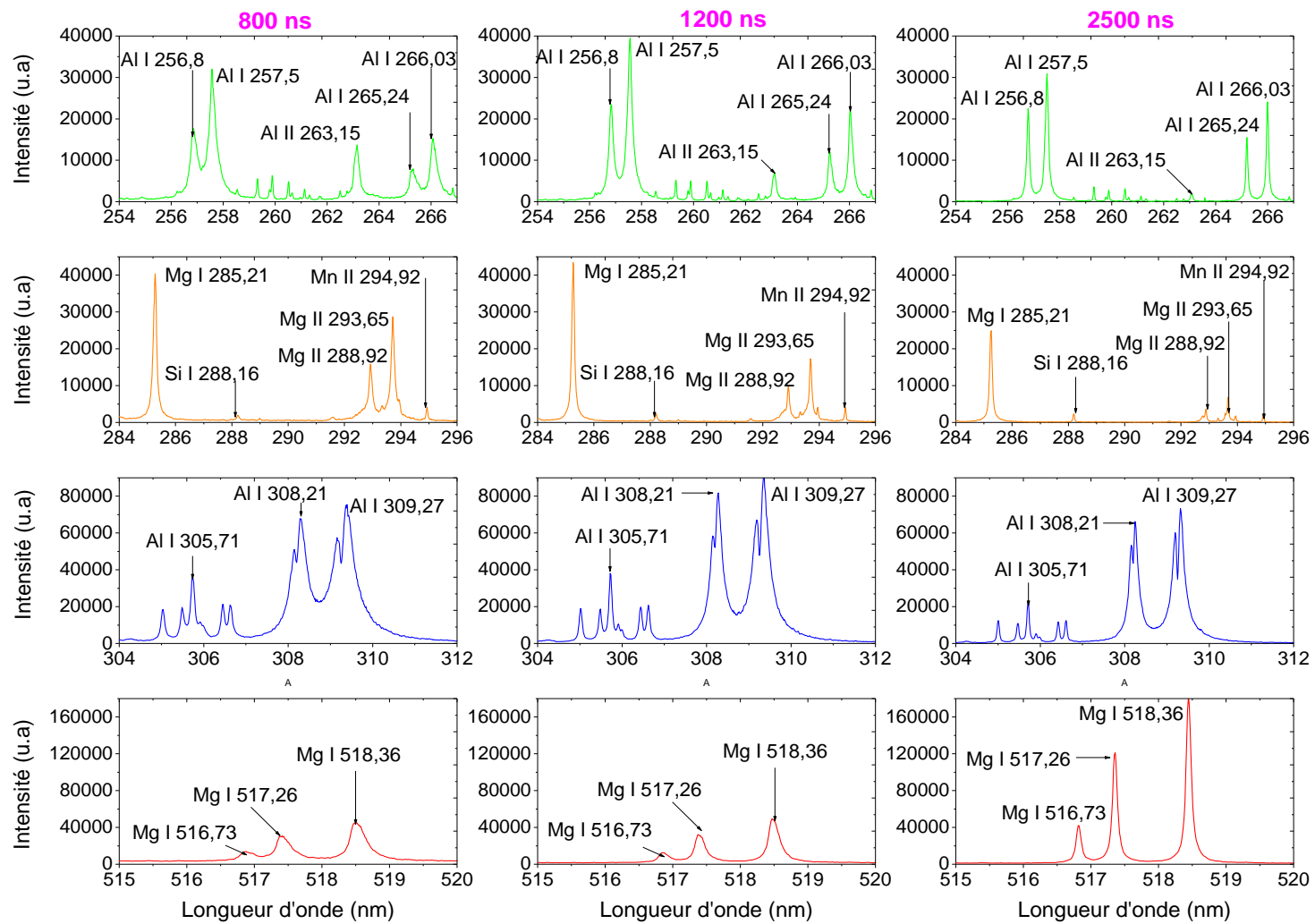


Fig. 4-61: Evolution des spectres d'émission en fonction du temps  
 [Z = 0 mm, Y = 0,8 mm – Cible Aluminium – Fluence laser plasma : 30 J/cm<sup>2</sup>]

- $T_{ex}^{SOE}$  est obtenue à partir des graphiques de Boltzmann. Pour ce faire sept raies d'aluminium neutre ont été sélectionnées (Cf. Tableau 4-8), selon la même procédure que celle utilisée pour la caractérisation du plasma d'argon. Une attention particulière a ainsi été portée à trouver des raies intenses avec l'écart énergétique le plus grand possible entre les niveaux de départ des transitions. L'écart maximal pour les raies ci-dessous est de 2,84 eV. Cela permet d'obtenir des graphiques de Boltzmann de bonne qualité. Pour mieux visualiser le tracé des graphiques de Boltzmann, le lecteur pourra se référer à la Fig. 4-62. Les points expérimentaux sur les graphiques de Boltzmann sont bien alignés, avec un coefficient de corrélation des droites d'ajustement à tout instant supérieur à 0,9. Cela laisse à penser que l'équilibre d'excitation est atteint dans le plasma. Nous allons par la suite regarder plus en détails ce qu'il en est réellement.

Espèces	$\lambda$ / nm	$A$ / s <sup>-1</sup>	Précision	$E_{Bas}$ / eV	$E_{Haut}$ / eV	$g_{Sup}$
Al I	256,8	$1,92 \times 10^7$	B	0	4,8266	4
Al I	257,51	$3,6 \times 10^7$	B	0,0138	4,8272	6
Al I	266,03	$2,84 \times 10^7$	B	0,01389	4,6728	2
Al I	305,00	$3,21 \times 10^7$	?	3,6038	7,6676	6
Al I	305,71	$7,5 \times 10^7$	?	3,6132	7,6676	6
Al I	308,21	$5,87 \times 10^7$	B <sup>+</sup>	0	4,0214	4
Al I	309,27	$7,29 \times 10^7$	B <sup>+</sup>	0,0138	4,0216	4

Tableau 4-8 : Raies utilisées pour le diagnostic par SOE du plasma d'aluminium [136]  
[Précision : A ≤ 5% ; B ≤ 10% ; C ≤ 25%]

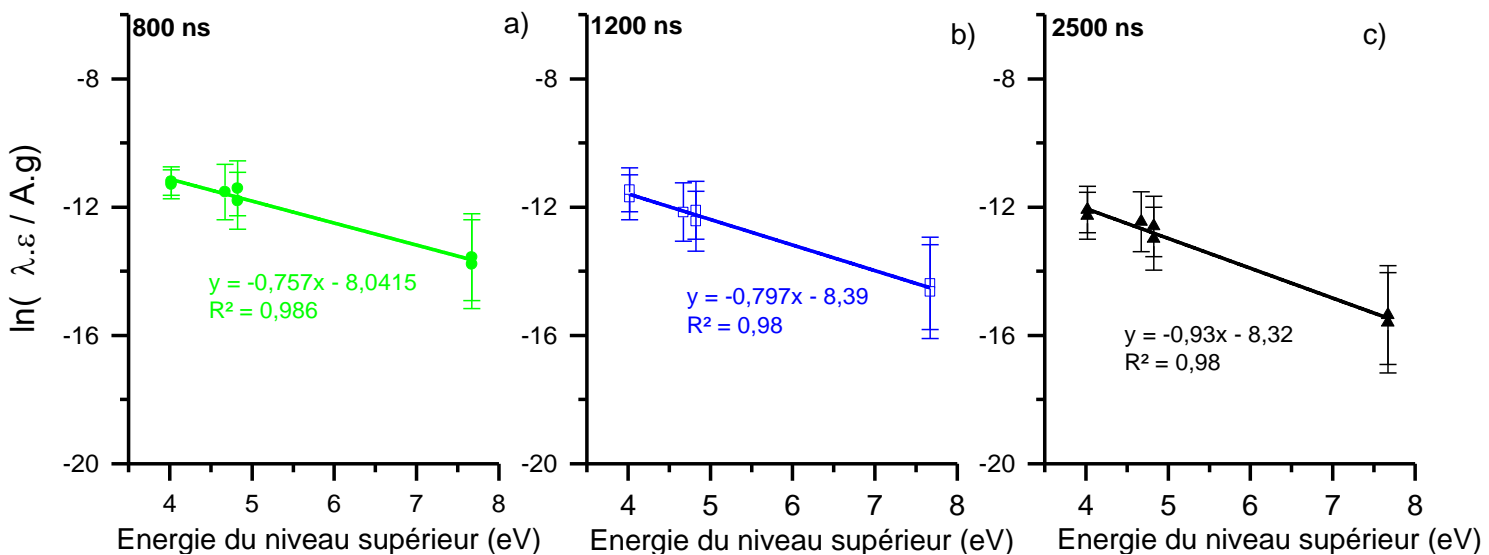


Fig. 4-62 : Graphiques de Boltzmann pour les instants 800 ns a), 1200 ns b) et 2500 ns c)  
[ $r = 0$  mm – Cible Aluminium – Fluence laser plasma : 30 J/cm<sup>2</sup>]

#### 4.3.4.2. Analyse LIBS quantitative

Dans le but de connaître les proportions des éléments contenus dans notre échantillon, une analyse quantitative est faite en comparant les spectres d'émission expérimentaux récoltés à 1200 ns après le claquage, à ceux simulés sous hypothèse d'ETL.

Pour prendre en compte le phénomène d'auto-absorption qui a lieu dans le plasma, nous supposons que ce dernier est constitué de deux zones uniformes : un cœur chaud et dense et une périphérie froide et moins dense. Les températures  $T_{ex}^{sim}$  et les densités électroniques  $N_e^{sim}$  sont obtenues à partir du meilleur accord entre les spectres expérimentaux et ceux théoriques.

Rappelons que les concentrations dans le plasma sont représentatives des concentrations de l'échantillon (hypothèse faite par la CF-LIBS Cf. Chapitre 1). L'identification dans le spectre enregistré, des différents éléments présents (ou du moins visibles) dans le plasma, permet de définir qualitativement la composition de l'échantillon ablaté par le claquage laser. Dans le cas présent, comme nous l'avons vu précédemment, le plasma contient majoritairement de l'aluminium, mais également des traces de : Mg, Si, et Mn.

Les concentrations des divers éléments répertoriés peuvent alors être calculées pour les valeurs de  $T_e^{sim}$  et  $N_e^{sim}$  obtenues précédemment, à partir de l'intensité de raies spectrales caractéristiques de ces éléments, dans l'hypothèse d'ETL.

- Calcul de la température et de la densité électronique

Comme dans le cas de l'argon, à chaque instant après le claquage laser, la taille du plasma d'aluminium est estimée à partir de l'imagerie. Ainsi à 1200 ns, le plasma a une taille globale de 1,1 mm dans la direction d'observation qui est subdivisée en une zone de cœur et une zone périphérique, et les proportions de ces zones sont utilisées comme paramètres d'ajustement des spectres expérimentaux.

La température d'excitation  $T_e^{sim}$  est calculée à partir du rapport d'intensité de deux raies de magnésium intenses et non suspectes d'auto-absorption : la raie atomique 518,36 nm (qui fait partie d'un multiplet de Mg I) et celle ionique 293,65 nm (Mg II). La raie 518,36 nm a un niveau d'énergie supérieur qui vaut 5,1 eV tandis que le niveau d'énergie supérieur de la raie 293,65 nm vaut 8,65 eV. L'écart en énergie est de 3,55 eV et procure une bonne sensibilité en température.

$N_e^{sim}$  est calculée à partir de l'élargissement Stark de la raie 518,36 nm de Mg I (Cf. Fig. 4-63). Cette raie fait partie du même multiplet que la raie 516,73 nm dont il fut prouvé qu'il n'est pas auto-absorbé [83,160] et son paramètre d'élargissement peut être trouvé dans la littérature (Cf. Tableau 4-7 tiré de [8]).

La raie d'aluminium 309,27 nm est choisie comme raie de référence entre le spectre expérimental et la simulation (Cf. Fig. 4-63) En faisant l'ajustement de la luminance spectrale du plasma à 1200 ns avec celle calculée théoriquement (Cf. Fig. 4-63), nous avons obtenus les valeurs de 12700 K et  $4,02 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour respectivement  $T_e^{sim}$  et  $N_e^{sim}$  et les valeurs de  $l_1 = 0,6 \text{ mm}$  et  $l_2 = 0,5 \text{ mm}$  pour respectivement la taille de la zone chaude et celle de la zone froide.

- Ajustement des spectres

La Fig. 4-63 présente l'ajustement des spectres expérimentaux par ceux théoriques sous hypothèse d'ETL avec les paramètres  $T_{ex}^{sim}$  et  $N_e^{sim}$  déterminés précédemment. On remarque que l'ajustement est de bonne qualité de façon générale mais est parfois moins correct au niveau des ailes des raies (Cf. Fig. 4-63 : avec la Mg II 292,88 nm et la raie Si I 288,16 nm). Le fait que notre expérimentation s'est faite à l'air libre en est la cause. En effet, l'étude de plasmas d'ablation sous différents gaz environnants réalisée par Hermann [161], a montré que les profils des raies d'émission étaient bien meilleurs lorsqu'on travaillait sous argon plutôt que dans l'air ambiant.

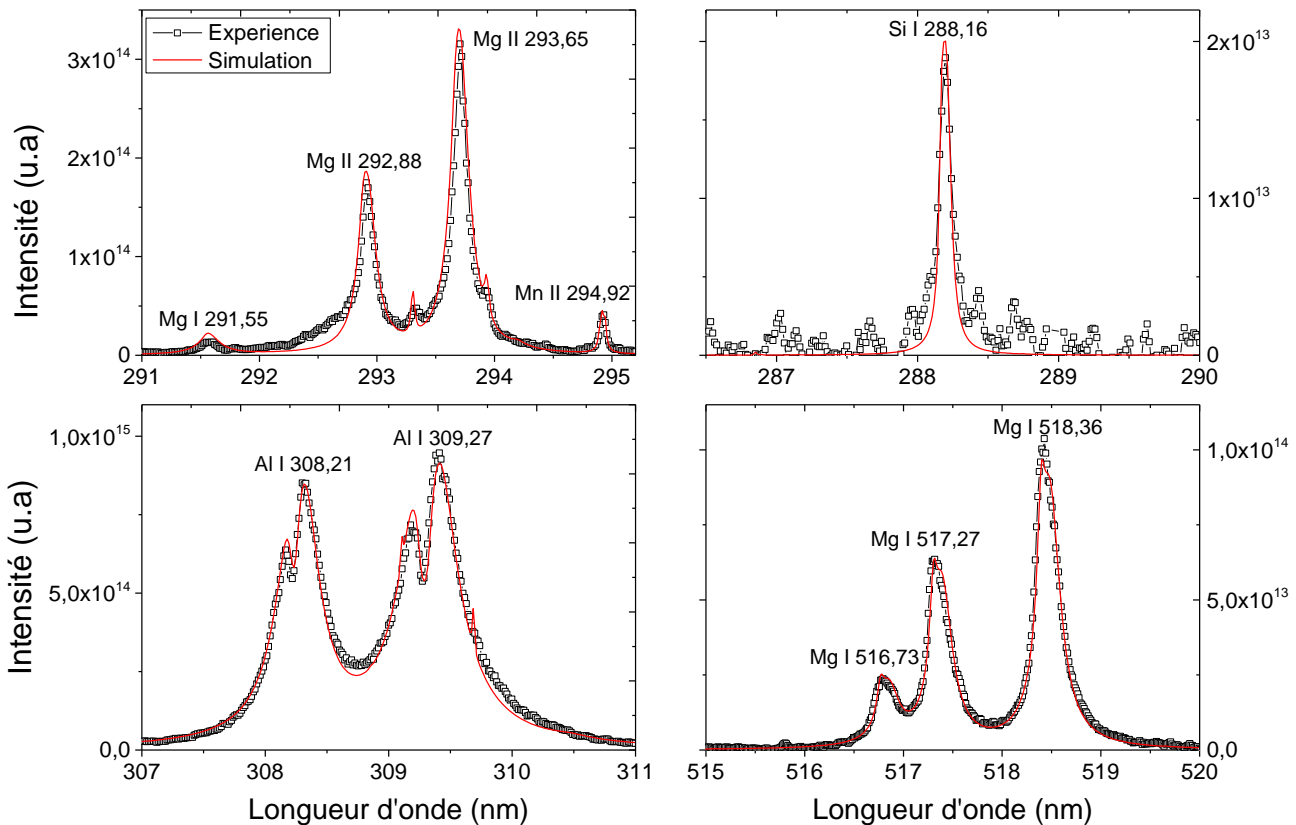


Fig. 4-63: Ajustement entre les spectres expérimentaux et simulés à 1200 ns après le claquage  
 $N_e^{sim} = 4,02 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{ex}^{sim} = 12700 \text{ K}$ ,  $l_1 = 0,6 \text{ mm}$  et  $l_2 = 0,5 \text{ mm}$   
 [délais : 1200 ns – Y = 0,8 mm – Z = 0 mm – Cible Aluminium – Fluence laser plasma : 30 J/cm<sup>2</sup>]

- Détermination de la concentration des éléments dans l'échantillon

Les concentrations des éléments identifiés dans le plasma calculées pour les valeurs de  $T_e^{sim}$  et  $N_e^{sim}$  obtenues précédemment, sont répertoriées dans le Tableau 4-9.

Zone de cœur	Valeurs	Zone périphérique	valeurs
Température	(12700 ± 900) K	Température	(10600 ± 700) K
Densité électronique	(4,2 ± 0,8) × 10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	Densité électronique	(1,2 ± 0,2) × 10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>
Dimension	(0,6 ± 0,2) mm	Dimension	(0,5 ± 0,2) mm
Composition	(% massique)	(% atomique)	
Aluminium	88,66 ± 2	87,7 ± 2	
Magnésium	10,93 ± 0,8	12,0 ± 0,8	
Silicium	0,21 ± 0,05	0,2 ± 0,05	
Manganèse	0,2 ± 0,05	0,1 ± 0,01	

Tableau 4-9: Concentrations des éléments obtenues à partir de l'ajustement des spectres à 1200 ns

Comme on pouvait s'y attendre l'échantillon contient majoritairement de l'aluminium (88,6 %), viennent ensuite dans l'ordre le magnésium (10,93 %), le silicium (0,21 %) et enfin le manganèse (0,2 %). On remarque également que la température de la zone périphérique ainsi que ses dimensions sont élevées, ce qui indique que cette dernière n'est pas seulement une zone d'absorption mais contribue aussi significativement à l'émission.

#### 4.3.4.3. Evolution temporelle des paramètres obtenues par SOE et DT

La Fig. 4-64 montre l'évolution de la température et de la densité électronique mesurées au niveau de l'axe du plasma ( $Z = 0$  et  $Y = 0,8$  mm) par DT et SOE.

- $T_e^{TS}$  varie de 47530 K à 700 ns à 13530 K à 2500 ns tandis que  $T_{ex}^{SOE}$  chute de 15350 K à 800 ns jusqu'à 12470 K à 2500 ns. A 800 ns l'écart entre  $T_e^{TS}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  est de 21430 K (soit plus de 100 % de la valeur de  $T_{ex}^{SOE}$ ) et cet écart se réduit au fur et mesure de l'évolution du plasma : à 2500 ns il n'est que de 1060 K (soit environ 8 %). Cet écart entre les températures mesurées par DT et SOE dans un plasma d'aluminium, a également été observé par Liu *et al* [155]. Dans le cadre de leurs expérimentations,  $T_e^{TS}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  valent respectivement 100000 K et 10000 K à 400 ns, tandis qu'à 2500 ns, elles sont de 15000 K et 7000 K respectivement.  $N_e^{TS}$  et  $N_e^{SOE}$  concordent bien (Cf. Fig. 4-64), les différences restent dans la limite des incertitudes. Ainsi à 800 ns  $N_e^{TS}$  et  $N_e^{SOE}$  valent respectivement  $(2,8 \pm 0,14) \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> et  $(3,26 \pm 0,64) \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>.
- Au vu de nos résultats, il semblerait donc que le plasma a plus de chance d'être à l'ETL aux temps longs plutôt que dans les premiers instants. Différents auteurs comparant les températures d'excitation et d'ionisation d'une même espèce à différents instants du plasma arrivent à des conclusions similaires aux nôtres sur

l'ETL dans le plasma [162-164]: à savoir que les températures d'ionisation sont très supérieures aux températures d'excitation au début du plasma, mais qu'elles ont tendance à converger vers la fin suggérant l'existence de l'ETL plutôt vers les longs instants. Toutefois, Aguilera *et al* [165] ont émis des réserves sur cette conclusion, en expliquant le rapprochement entre les températures par l'homogénéisation progressive du plasma et non par la présence de l'ETL dans le plasma.

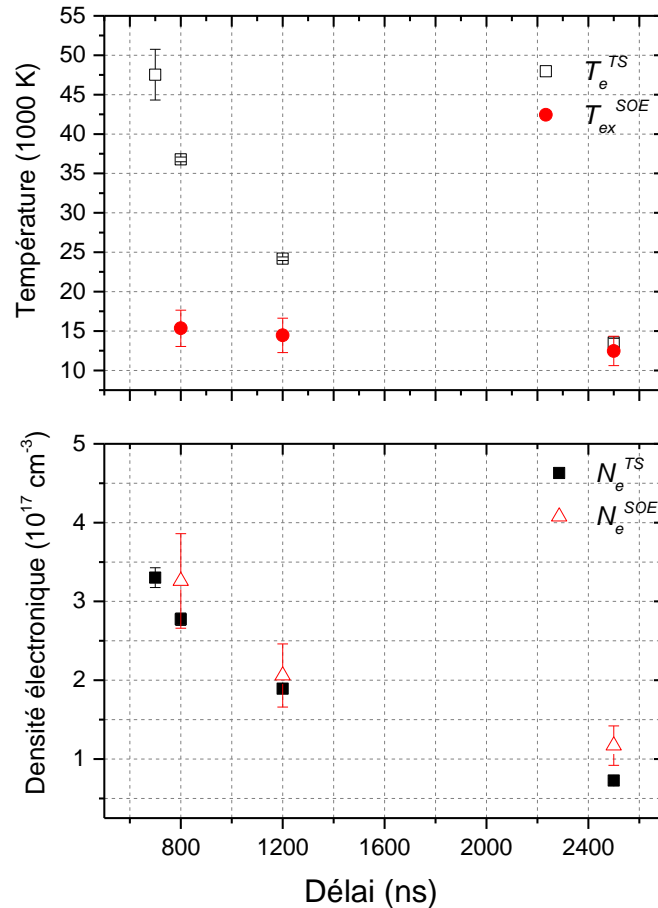


Fig. 4-64 : Evolution temporelle des densités électroniques et des températures sur l'axe du plasma  
 [Y = 0,8 mm – Z = 0 mm – r = 0 – Cible Aluminium – Fluence laser plasma: 30 J/cm<sup>2</sup> – Fluence laser Thomson : 100 J/cm<sup>2</sup>]



4.3.4.4. Evolution spatiale des paramètres par SOE.

La répartition radiale des paramètres température et densité électronique est faite par SOE à  $Y = 0,8$  mm pour les instants 800 ns, 1200 ns et 2500 ns (Cf. Fig. 4-65). Globalement  $T_e^{SOE}$  diminue du centre vers la périphérie du plasma. On observe cependant, un maximum hors axe de la température à 800 ns. La position assez éloignée du centre de ce maximum tend à écarter un quelconque problème d'incertitudes lié à l'inversion d'Abel des spectres d'émission. Dans la littérature, ce maximum hors axe est fréquemment observé dans les plasmas de soudage où les vapeurs métalliques contribuent fortement au refroidissement du centre du plasma par rayonnement [166].

En ce qui concerne  $N_e^{SOE}$  elle admet un maximum pour 800 ns qui est très légèrement en dehors du centre. Pour les instants plus longs la densité électronique diminue quasi-uniformément du centre du plasma vers l'extérieur. Cela semble corroborer le profil spatial de la densité électronique obtenu par DT (Cf. Section 4.3.2.3, page 152).

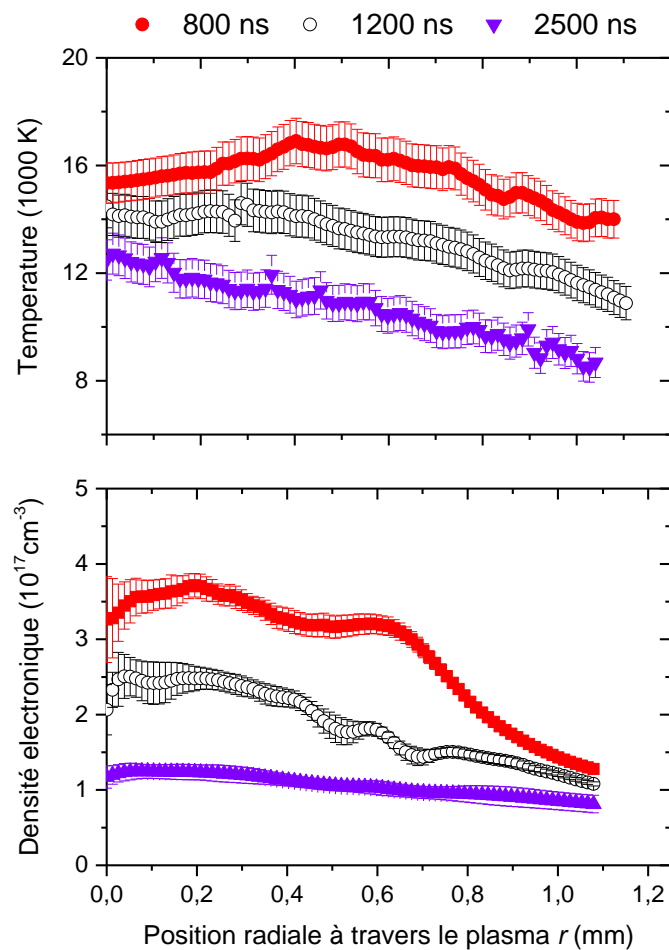


Fig. 4-65 : Evolution spatiale de  $N_e^{SOE}$  et  $T_e^{SOE}$   
 [ $Y = 0,8$  mm – Cible Aluminium – Fluence laser plasma :  $30 \text{ J/cm}^2$  – Fluence laser Thomson :  $100 \text{ J/cm}^2$ ]

#### 4.3.5. Conclusion sur le plasma d'aluminium

Dans ce chapitre, le plasma d'ablation généré claquage laser sur une cible en aluminium a été caractérisé par SOE et DT. Les résultats fournis par ces deux méthodes ainsi que par leurs comparaisons, ont été présentés. De même la composition du plasma et donc de l'échantillon étudié, a été obtenue en faisant l'ajustement des spectres expérimentaux par la théorie sous hypothèse d'ETL.

Temporellement : il été constaté que les températures  $T_e^{TS}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  présentaient entre elles un écart conséquent, tandis que l'accord entre  $N_e^{TS}$  et  $N_e^{SOE}$  (déterminées, rappelons le, selon deux méthodes qui ne font pas intervenir d'hypothèse sur l'état d'équilibre du plasma !) est satisfaisant. Pourtant, au moins dans les premiers instants du plasma, le critère d'ETL de McWhirter est vérifié pour quasiment toutes les espèces présentes dans le plasma, à l'exception de celles du gaz environnant, N I et N II. De même, le caractère quasi-stationnaire du plasma a été prouvé pour toutes les espèces, exception faite à nouveau de N I.

Spatialement : à travers la cartographie complète du plasma par DT, on a pu observer une distribution spatiale relativement homogène pour  $T_e^{TS}$  tandis que  $N_e^{TS}$  présente un fort gradient. En ce qui concerne  $N_e^{SOE}$  et  $T_{ex}^{SOE}$ , la distribution radiale à  $Y = 0,8$  mm a été déterminée pour 800, 1200, et 2500 ns. Il a été constaté un fort gradient du centre vers l'extérieur du plasma pour  $N_e^{SOE}$ , alors que  $T_{ex}^{SOE}$  présente un maximum hors axe à 800 ns. Néanmoins, compte tenu des longueurs de diffusion évaluées pour chacune des espèces, le plasma peut être considéré comme quasi-homogène.

Enfin les points suivants constituent les conclusions générales sur l'ETL dans le plasma d'aluminium :

- Les mesures de densité électronique, qui sont faites avec des méthodes n'impliquant pas d'hypothèses sur l'état d'équilibre thermodynamique, conduisent à des résultats cohérents, ce qui tend à valider la mesure.
- La mesure de température par SOE ( $T_{ex}^{SOE}$ ) et par DT ( $T_e^{TS}$ ) montre un écart conséquent dans les premiers instants du plasma. Cet écart diminue au fur et à mesure du temps.
- Le degré de la perturbation apportée par le laser sonde au plasma est ambigu et nécessite des études plus poussées
- Les différentes espèces présentes dans le milieu doivent être considérées séparément, et notamment les raies spectrales issues du gaz environnant (en particulier celles de N I) ne doivent pas être utilisées pour diagnostiquer le plasma, car N I est clairement hors équilibre. Dans ce cas, il faut privilégier les raies de faible  $\Delta E_{nm}$  (raies métalliques, notamment), qui atteignent plus facilement l'équilibre.

- L'ensemble de ces résultats montre l'intérêt de développer des codes collisionnel-radiatifs pour mieux quantifier l'amplitude des écarts à l'ETL, via la détermination de facteurs de dépopulation des niveaux énergétiques qui auront un impact direct sur le spectre observé, puisque les diverses populations des niveaux excités entrent de façon proportionnelle dans le calcul de l'émissivité des transitions rayonnées par un plasma.

## Conclusion

## **5. Conclusion**

L'intérêt grandissant que présentent les plasmas induits par laser, notamment pour l'analyse quantitative et qualitative des échantillons, rend indispensable une meilleure compréhension de ces milieux. Ainsi, lors de ce travail de thèse, la spectroscopie optique d'émission et la diffusion Thomson ont été appliquées simultanément sur des plasmas LIP générés sur des cibles à la fois solides et gazeuses. Le choix des cibles a été fait de telle sorte qu'elles puissent être représentatives de la palette très large des plasmas induits par laser. Ces travaux ont été faits en étroite collaboration entre le GREMI (Université d'Orléans) et l'Institut de Physique (Département de photonique) de l'Université Jagiellon de Cracovie. Les dispositifs expérimentaux assez similaires au GREMI et à l'Institut de Physique de l'Université Jagiellon ont permis de confronter et de valider nos résultats.

Pour revenir aux méthodes de diagnostics utilisées, la LIBS malgré des améliorations indéniables réalisées au fil des années, dépend des hypothèses de l'ETL. Par ailleurs les spectres collectés étant latéralement intégrés, les méthodes d'inversion (Abel) sont nécessaires pour remonter aux intensités locales. Ces limitations font que la DT a été utilisée pour valider les mesures faites par LIBS. Cette dernière présente l'avantage de ne pas dépendre des hypothèses de l'ETL et de pouvoir sonder le plasma de façon très localisée. Néanmoins le laser de haute puissance utilisé pour la DT peut entraîner un chauffage du plasma et induire des erreurs sur les mesures des températures et des densités électroniques.

L'objectif de ce travail était donc de tenter de valider, au moins en laboratoire, les mesures faites par spectroscopie optique d'émission sur des plasmas induits par laser au moyen de la diffusion Thomson. Cela passant par une étude par les deux méthodes, des distributions temporelles et spatiales des paramètres températures, densités électroniques, espèces présentes dans les différents types de plasma, ainsi qu'une étude approfondie de l'état d'équilibre thermodynamique de ces plasmas.

Les résultats obtenus seront présentés pour chacune des cibles étudiées :

- Plasma d'Argon

L'argon étant un gaz dont les caractéristiques du spectre d'émission sont très documentées, il constitue ainsi un milieu idéal pour faire une première comparaison entre les deux méthodes de diagnostic. Il en est sorti les conclusions suivantes :

- Les mesures faites au niveau de l'axe du plasma ont montré des profils d'évolution temporelle différents selon les deux méthodes :  $T_e^{TS}$  évolue brutalement jusqu'à la première microseconde ( $t^{-(0,77 \pm 0,028)}$ ) et plus lentement ensuite ( $t^{-(0,37 \pm 0,026)}$ ), tandis que  $T_{ex}^{SOE}$  suit un profil unique de la forme  $t^{-(0,39 \pm 0,022)}$ .
- Les températures obtenues par les deux méthodes présentent un profil spatial quasi-homogène. Il n'a pas été observé de gradient notable dans leurs distributions spatiales.
- La comparaison entre  $T_e^{TS}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  a montré un très grand écart. Rappelons néanmoins que  $T_e^{TS}$  représente la température électronique tandis que  $T_{ex}^{SOE}$  est la température d'excitation des espèces en présence.

- Les densités électroniques suivent chacune des lois uniques, de la forme  $t^{-(1,1 \pm 0,05)}$  pour  $N_e^{TS}$  et  $t^{-(1,01 \pm 0,05)}$  pour  $N_e^{SOE}$ . Ces lois d'évolution sont tout à fait comparables.
- $N_e^{TS}$  et  $N_e^{SOE}$  ont montré un profil spatial présentant un gradient diminuant du centre vers l'extérieur du plasma.
- $N_e^{SOE}$  et  $N_e^{TS}$  concordent assez bien entre elles, leurs différences restant globalement dans la limite des incertitudes.
- Le critère de McWhirter n'est vérifié ni pour Ar I ni pour Ar II, entraînant une violation de l'ETL dans le plasma.
- Le plasma d'argon présente un caractère très transitoire. Cela indique que pour des laps de temps suffisamment petits (temps de relaxation), les paramètres température et densité électronique varient trop rapidement.
- D'un autre côté le plasma est spatialement homogène. Les faibles longueurs de diffusion des particules font que ces dernières se mettent en équilibre avant de se déplacer vers des régions avec des températures et des densités électroniques différentes.
- L'étude des spectres d'émission au passage du laser sonde a montré que l'impact du faisceau laser sur le plasma même à faible fluence ( $10 \text{ J/cm}^2$  dans ce cas ci) n'est pas négligeable. En effet, il a été constaté une augmentation de la température et de la densité. Cette augmentation de la température (environ 2000 K en moyenne) est suffisante pour induire dans certaines régions du plasma un important phénomène d'ionisation transformant Ar I en Ar II, mais ne suffit pas à expliquer les importants écarts observés en tout point entre  $T_e^{TS}$  et  $T_{ex}^{SOE}$ .

○ Plasma d'azote

L'étude du plasma d'azote fut choisie dans l'optique de reproduire l'expérimentation en conditions réelles à l'air libre. Seule la diffusion Thomson fut utilisée pour le diagnostic du plasma. Par manque de temps la caractérisation par SOE n'a put être faite. Nous avons toutefois constaté :

- Temporellement :  $T_e^{TS}$  et  $N_e^{TS}$  présentent chacune deux phases d'évolution. Pour  $T_e^{TS}$  on assiste à une chute brutale de la forme  $t^{-(0,86 \pm 0,049)}$  au début du plasma, tandis que pour les longs instants l'évolution est plus mesurée et évolue en  $t^{-(0,31 \pm 0,04)}$ . Ce résultat est comparable à celui obtenu pour le plasma d'argon. En ce qui concerne  $N_e^{TS}$  nous assistons à l'effet inverse : c'est-à-dire une évolution plus brutale pour les longs instants ( $t^{-(0,88 \pm 0,017)}$ ) que pour les courts instants ( $t^{-(2,2 \pm 0,39)}$ ). C'est une différence notable avec le plasma d'argon.
- Spatialement :  $T_e^{TS}$  présente un profil plus homogène similaire à celui observé pour le plasma d'argon.
- Le critère Mc Whirter n'est pas vérifié par les espèces présentes dans le plasma, hormis pour N II aux tout premiers instants ( $t < 400 \text{ ns}$ ).

○ Plasma d'aluminium

Le plasma induit par laser généré sur l'aluminium étant très étudié en laboratoire, c'est donc tout naturellement que nous l'avons choisi pour nos travaux :

Les résultats suivants sont obtenus :

- Temporellement  $T_e^{TS}$  suit une seule loi de la forme  $t^{-(0,97 \pm 0,04)}$  alors que  $N_e^{TS}$  suit deux bien distinctes :  $t^{-(0,81 \pm 0,048)}$  jusqu'à 1250 ns et ensuite plus brutalement en  $t^{-(1,6 \pm 0,048)}$ .
- A l'instar du plasma d'argon, un écart conséquent a été constaté entre  $T_e^{TS}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  tandis que  $N_e^{TS}$  et  $N_e^{SOE}$  concordent bien.
- La cartographie complète du plasma par DT a permis de montrer que  $T_e^{TS}$  était beaucoup plus homogène que  $N_e^{TS}$ . En effet, un gradient tant axial que radial a été observé pour  $N_e^{TS}$ , alors le profil de  $T_e^{TS}$  est quasi-uniforme.
- Pour une position axiale donnée ( $Y = 0,8$  mm) la distribution radiale de  $N_e^{SOE}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  a été faite par SOE.  $N_e^{SOE}$  décroît du centre du plasma vers l'extérieur. En ce qui concerne  $T_{ex}^{SOE}$ , un maximum hors axe a été observé à 800 ns. Ce phénomène est souvent observé dans le plasma de soudage où la chute de température au niveau de l'axe est due au rayonnement des vapeurs métalliques. Dans notre cas il est trop tôt pour en tirer une quelconque conclusion. Des investigations supplémentaires sont nécessaires.
- La comparaison de températures a montré un écart conséquent notamment pour les courts instants quand les densités électroniques concordent bien validant ainsi les méthodes de mesures. En outre l'écart conséquent entre les températures, observé principalement au début de la vie du plasma, laisse penser (dans l'hypothèse où le faisceau TS n'entraîne aucun chauffage supplémentaire) que l'ETL est atteint pour les longs instants.
- Le critère de McWhirter est rempli pour toutes les espèces métalliques présentes dans le plasma, et le plasma d'aluminium présente un caractère stationnaire et homogène pour toutes les espèces métalliques et l'azote une fois ionisé.

Lors de ce travail de thèse de nombreux résultats intéressants furent trouvés, notamment les limites d'applicabilité de la méthode classique (Spectroscopie optique d'émission) à travers une étude approfondie de l'ETL dans les plasmas étudiés. Toutefois, il reste énormément d'études à faire, notamment trouver un moyen fiable permettant d'expliquer l'écart entre  $T_e^{TS}$  et  $T_{ex}^{SOE}$ . Dans cette optique, nous pouvons donner quelques pistes. En effet la difficulté de la comparaison de  $T_e^{TS}$  et  $T_{ex}^{SOE}$  provient du fait que physiquement elles représentent deux entités totalement différentes.  $T_e^{TS}$  est la température des électrons tandis que  $T_{ex}^{SOE}$  est la température d'excitation d'une espèce donnée à un niveau d'ionisation donné, l'hypothèse de l'ETL faisant que l'on suppose qu'elles sont égales. Une légère déviation par rapport à l'ETL peut entraîner un écart conséquent entre les deux températures. Ainsi, une première méthode consiste à trouver un système de détection de haute résolution permettant d'accéder à la contribution ionique de la diffusion Thomson qui lors de nos expérimentations, est couverte par la diffusion Rayleigh du laser par les particules lourdes du plasma. Cette contribution ionique permet d'accéder au rapport des températures électroniques et ioniques et renseigne donc directement sur les écarts à l'ETL. De cette façon,

en travaillant par exemple avec des PIL atteignant plus facilement l'ETL (tel que les PIL sur des cibles métalliques) et connaissant les écarts à l'ETL grâce à la contribution ionique de la DT, il sera possible d'estimer plus facilement l'effet de la perturbation du laser-sonde sur le plasma.

De même, l'étude des spectres d'émission au passage de l'impulsion Thomson est prometteuse puisqu'elle renseigne sur l'excitation des niveaux énergétiques, sur les redistributions collisionnelles, ainsi que sur l'ionisation à partir des niveaux excités. Des codes numériques sur l'interaction du laser-sonde avec les plasmas s'avèrent donc nécessaires.

Ainsi, en raison de sa fiabilité – interprétation simple de données expérimentales, hautes résolutions temporelle et spatiale et aucune hypothèse sur l'équilibre thermodynamique plasma – la technique de diffusion Thomson peut être utilisée non seulement pour tester la validité de simulation ou de modèles, notamment collisionnel-radiatifs, des plasmas induits par laser, mais aussi de vérifier l'exactitude des autres techniques de diagnostic de ce type de plasma.

Enfin, la méthode de diffusion Thomson pourrait être appliquée à d'autres types de plasmas qui sont habituellement caractérisés par spectroscopie d'émission avec les limitations qui lui sont intrinsèques notamment la faible résolution spatiale et sa dépendance par rapport aux hypothèses de l'ETL. Cela permettrait de dresser pour ces types de plasma les conditions d'applicabilités de la SOE et les éventuelles précautions à prendre avec cette méthode.



## Références

**Références**

- [1] Maker P., Terhune R., Savage C., " Optical third harmonic generation", in *3rd International Conference on Quantum Electronics* (Columbia University Press, New York, Paris, 1964).
- [2] Cucci A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Togoni E., "New procedure for quantitative elemental analysis by laser induced plasma spectroscopy," *Applied spectroscopy* **53** (8), 960-964 (1999).
- [3] Pokrzywka B., Dzierzega K., Mendys A., Pellerin S., "Laser spectroscopy of thermal plasma," *Royal Swedish Academy of Sciences* **T161** (2014).
- [4] Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J.C., Murphy A.B, Gutsol A.F., Starikovskaia S., Kortshagen U., Boeuf J-P., Sommerer T.J., Kushner M.J., Czarnetzki U., Mason N., "The 2012 Plasma Roadmap," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 253001 (2012).
- [5] Savoini P., "Introduction à la physique des plasmas," Cours donné à l'université de la Sorbonne, année universitaire 2011-2012:  
[http://www.lpp.fr/IMG/pdf/Cours\\_Intro\\_Plasma\\_M2\\_PEL\\_Web.pdf](http://www.lpp.fr/IMG/pdf/Cours_Intro_Plasma_M2_PEL_Web.pdf).
- [6] Weyl G.M., "Physics of laser-induced breakdown", in *Laser-induced Plasmas and Applications*, edited by Radziemski L.J. Cremers D.A. (New York, 1989).
- [7] Cremers D.A., Radziemski L.J., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. (John Wiley and sons, Ltd, 2006).
- [8] Griem H.R., *Plasma Spectroscopy*. (New york, 1964).
- [9] Griem H.R., *Spectral line broadening by plasmas*. (New York, 1974).
- [10] Griem H.R., *Principles of Plasma Spectroscopy*. (Cambridge University Press, New York, 1997).
- [11] Bekefi G., Deutsch C., Yaakobi B., "Spectroscopic diagnostics of laser plasmas," *Principles of laser plasmas*, 549-641 (1964).
- [12] Lochte-Holtgreven W., *Plasma Diagnostics*. (Wiley, New York, 1968).
- [13] Root R.G., "Modeling of post-breakdown phenomena", in *Laser-induced Plasmas and Applications*, edited by Radziemski L.J., Cremers D.A. (New York, 1989).
- [14] Kim Y.W., "Fundamentals of analysis of solids by laser-produced plasmas", in *Lasers-Induced Plasmas and Applications*, edited by Radziemski L. J. and Cremers D.A. (1989), pp. 327-345.
- [15] Bindhu C.V., Harilal S.S., Tillack M.S., Najmabadi F., Gaeris A.C., "Energy Absorption and Propagation in Laser-Created Sparks," *appl. Spectrosc* **58**, 719-726 (2004).
- [16] Dewhurst R., "Comparative data on molecular gas breakdown thresholds in high-laser radiation fields," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11**, 191-195 (1978).
- [17] Singh R.K., Narayan J., "Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model," *phys. Rev.B* **41**, 8843-8859 (1990).
- [18] Singh R.K., Holland O.W., Narayan J., "Theoretical model for deposition of superconducting thin films using pulsed laser evaporation technique," *J. Appl. Phys* **68**, 233-247 (1990).
- [19] Hashida M., Semerok A.F., Godbert O., Petite G., Izawa Y., Wagner J.F., "Ablation threshold dependence on pulse duration for copper," *Appl. Surf.Sci.* **97-198**, 862-867 (2002).
- [20] Semerok A., Sallé B., Wagner J-F., Petite G., "Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: laser plasma and crater investigation," *Laser Part. Beams* **20**, 67-72 (2002).

- [21] Millon E., Perrière J., Défourneau R.M., Défourneau D., Albert O., Etchepare J., "Femtosecond pulsed-laser deposition of BaTiO<sub>3</sub>," *Appl. Physics* **77**, 73-80 (2003).
- [22] Von der Linde D., Schuler H., "Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser–solid interaction," *J.Opt.Soc.Am.B* **13**, 216-222 (1996).
- [23] Galt S., Sjoberg M., Lopez Quiroga-Teixeiro M., Hard S., "Optical breakdown in fused silica and argon gas: application to Nd:YAG laser limiter," *Appl. Opt* **42**, 579-584 (2003).
- [24] Langlois-Bertrand E., "Caractérisation d'un jet de plasma d'argon laminaire : détermination des champs de températures par spectroscopies atomique et moléculaire et mesures de vitesses d'écoulement," Thèse Université d'Orleans, 2011.
- [25] Ribiere M., "Spectroscopies d'émission et d'absorption appliquées à l'analyse de plasmas produits par impulsion laser," Thèse Université de Rouen, 2008.
- [26] Vallée O., "Rayonnement des plasmas et profil des raies spectrales," *Techniques de l'Ingénieur*, 2000.
- [27] Zeghlache H., "Bases de la Mécanique Physique," Cours Université de Lille 1, [http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP\\_C\\_M01\\_G03/co/Contenu19.html](http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP_C_M01_G03/co/Contenu19.html).
- [28] Miziolek A.W., Palleschi V., Schechter I., "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications", (Cambridge, 2006).
- [29] Cremers D.A., Radziemski L.J., Loree T.R., "Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark," *appl. Spectrosc* **38**, 721-729 (1984).
- [30] Radziemski L.J., Loree T.R., Cremers D.A., Hoffman M., "Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectrometry of Aerosols," *Anal. Chem* **55**, 1246–1252 (1983).
- [31] Radziemski L.J., Cremers D.A., Loree T.R., "Detection of Beryllium by Laser-Induced Breakdown Spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B* **38** (1-2), 349-355 (1983).
- [32] Alexander D.R., Poulain D.E., Khelif M.S., Cespedes E.R., in *International Geoscience and Remote Sensing Symposium* (Lincoln, Nebraska, 1996), pp. 857-859.
- [33] Arca G., Ciucci A., Palleschi V., Rastelli S., Tognoni E., "Detection of Environmental Contaminants by Time Resolved Laser Induced Breakdown Spectroscopy Technique", in *International Geoscience and Remote Sensing Symposium* (Lincoln, Nebraska, 1996), pp. 854-856.
- [34] Lazzari C., De Rosa M., Rastelli S., Ciucci A., Palleschi V., Salvetti A., "Detection of mercury in air by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique," *Laser Part. Beams* **12**, 525-530 (1994).
- [35] Cremers D.A., "The Analysis of Metals at a Distance Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *appl. Spectrosc* **41**, 572-579 (1987).
- [36] Wisbrun R., Schechter I., Niebner R., Schröder H., "An Optical Sensor for Heavy Metals as Trace Environmental Contaminants", in *4th Int. Meeting on Chemical Sensors* (Tokyo, 1992), pp. 722-724.
- [37] Eppler A.S., Cremers D.A., Hickmott D.D., Ferris M. J., Koskelo A.C., "Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy," *appl. Spectrosc* **50**, 1175 (1996).
- [38] Chaléard C., Mauchien P., Andre N., Uebbing J., Lacour J.L., Geertsen C., "Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation Optical Emission Spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom* **12**, 183-188 (1997).
- [39] Xu L., Bulatov V., Gridin V.V., Schechter I., "Absolute Analysis of Particulate Materials by Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Anal. Chem* **69**, 2103-2108 (1997).
- [40] Cristoforetti G., De Giacomo A., Dell'Aglio M., Legnaioli S., Tognoni E., Palleschi V., Omenetto N., "Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown

- Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion," *Spectrochim. Acta Part B* **65**, 86-95 (2010).
- [41] Döbele H.F., Mosbach T., Niemi K., Schulz-von der Gathen V., "Laser-induced fluorescence measurements of absolute atomic densities: concepts and limitations," *Plasma Sources Sci. Technol* **14**, 31-41 (2005).
- [42] Mohamed A.K., Lefebvre M., "Laser Absorption Spectroscopy to Probe Chemically Reacting Flows," *Aerospace Lab*, AL01-13 (2009).
- [43] Dzierzega K., Pokrzywka B., Pellerin S., "Investigations of the cathode region of an argon arc plasma by degenerate four-wave mixing laser spectroscopy and optical emission spectroscopy," *J. Phys. D.* **37**, 1742–1749 (2004).
- [44] Musiol K., Dzierzega K., Pawelec E., Pokrzywka B., Pellerin S., Labuzy S., "Degenerate four-wave mixing in equilibrium argon arc plasma," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 3346–3352 (1997).
- [45] Thiel C.W., "Four-Wave Mixing and its Applications"  
<http://www.physics.montana.edu/students/thiel/docs/FWMixing.pdf>.
- [46] Thomson J.J. , *The Corpuscular Theory of Matter*. (Constable, London, 1907).
- [47] Zawadzki W., "Wyznaczanie parametrów Starka linii widmowych metodami spektroskopii laserowej," Thèse Université Jagiellon de Cracovie, 2012.
- [48] Griem H.R., "Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy," *Physical Review* **131** (3), 1170–1176 (1963).
- [49] Drawin H.W. , "Validity conditions for local thermodynamic equilibrium," *Zeitschrift für Physik* **228** (2), 99–119 (1969).
- [50] Hey J.D., "Criteria for local thermal equilibrium in non-hydrogenic plasmas," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **16** (1), 69–75 (1976).
- [51] McWhirter "Spectral intensities", in *Plasma Diagnostic Techniques*, edited by Academic Press (New York, 1965).
- [52] Regemorter H.V., "Rate of collisional excitation in stellar atmospheres," *Astrophys. J* **136**, 906-915 (1962).
- [53] Cristoforetti G., Tognoni E., Gizzi L.A., "Thermodynamic equilibrium states in laser-induced plasmas: From the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas," *Spectrochim. Acta Part B* **90**, 1-22 (2013).
- [54] Ding L., "New Coulomb logarithm and its effects on the Fokker-Planck equation, relaxation times and cross-field transport in fusion plasmas," *Nucl. Fusion* **41**, 631-635 (2001).
- [55] Mazevet S., "Introduction a la physique des plasmas: collisions dans les plasmas," cours donné au Laboratoire de Structure Electronique, CEA, Septembre 2009, <http://hebergement.u-psud.fr/m2apim/cours/cours%20APIM-2/cours2.pdf>.
- [56] Lagrange J-F., "Etude spectroscopique et imagerie rapide d'une plume d'ablation laser obtenue à partir de cibles céramiques d'oxydes complexes (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> et Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>)," Thèse université d'orleans, 2010.
- [57] Valensi F., "Contribution à l'étude des phénomènes liés aux effets anodiques et cathodiques en soudage MIG-MAG," Thèse université d'orleans, 2007.
- [58] Chapelle J., *L'arc électrique et ses applications: Etude physique de l'arc électrique - Tome 1* (CNRS, 1984).
- [59] Martin W., Wiese W., "Atomic Spectroscopy", in *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, edited by AIP Press (Woodbury, NY, 2006), pp. 175-198.
- [60] Bonifaci N., "Application de la spectroscopie d'émission à l'étude des décharges électriques dans les milieux denses", in *Plasmas froids - Systèmes et procédés*, edited by PU Saint-Etienne (Saint-Etienne, 2008), pp. 51-84.

- [61] Gornushkin. I.B., King L.A., Smith B.W., Omenetto N., Winefordner J.D., "Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma," *Spectrochim. Acta Part B* **54**, 207-1217 (1999).
- [62] Konjevic N., "Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications," *Physics Reports* **316**, 339-401 (1999).
- [63] Konjevic N., Lesage A., Fuhra J.R., Wiese W.L. , "Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 819 (2002).
- [64] Vitel Y., Skowronek M., "Noble gas line profiles in dense plasmas: I. Argon," *J. Phys. B: At. Mol. Phys* **20**, 6477-6491 (1987).
- [65] Aparicio J.A, Perez C., del Val J.A., Gigosos M.A., de la Rosa M.I., Mar S., "Measurement of Stark broadening and shift parameters of several Ar I lines," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **31**, 4909–4918 (1998).
- [66] Fowler R.H., Milne E.A., "The instensities of absorption lines in stellar spectra and the temperatures and pressures in the reversing layers of stars," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **83**, 403–424 (1923).
- [67] Zhang S., Wang X., He M., Jiang Y., Zhang B., Hang W., Huang B., "Laser-induced plasma temperature," *Spectrochim. Acta Part B* **97**, 13-33 (2014).
- [68] Aragón C., Aguilera J.A., "Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods," *Spectrochim. Acta Part B* **63**, 893–916 (2008).
- [69] Simeonsson J.B., Miziolek A.W., "Time-resolved emission studies of ArF-laserproduced microplasmas," *Appl. Opt* **32**, 939–947 (1993).
- [70] Yalcin S., Crosley D.R., Smith G.P., Faris G.W., "Influence of ambient conditions on the laser air spark," *Applied Physics: B* **68**, 121-130 (1999).
- [71] Club E.D.F arc électrique "L'arc électrique et ses applications," Editions du CNRS, 1984.
- [72] Venugopalan M., "Reactions, volume 1," John Wiley & sons, 1971.
- [73] Wiese W.L., Paquette D.R., SolarSKI, "Profiles of Stark-broadened Balmer lines in a hydrogen plasma," *Physical Review* **122** (5) (1963).
- [74] Corsi M., Cristoforetti G., Hidalgo M., Iriarte D., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., "Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features," *appl. Spectrosc* **59**, 853–860 (2005).
- [75] De Giacomo A., Dell'Aglio M., De Pascale O., Capitelli M., "From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid simples," *Spectrochim. Acta Part B* **62**, 721–738 (2007).
- [76] Grant K.J., Paul G.L., "Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features," *appl. Spectrosc* **44**, 1349–1354 (1990).
- [77] Pellerin S., "Etude de la region cathodique d'un arc soufflé: determination des probablités de transitions et des elargissement Stark des raies d'Argon II," Thèse Université d'Orleans, 1994.
- [78] Cabannes F., Chapelle J., "Spectroscopic Plasma Diagnostic", in *Reactions under plasma conditions*, edited by M. Venugopalan (Wiley & Sons, Western Illinois University, 1971), Vol. 1, pp. 458-459.
- [79] Glasser J., Chapelle J., Boattner B., "Abel inversion applied to plasma spectroscopy: a new interactive method," *Appl. Opt* **17**, 3750-3754 (1978).
- [80] Konjević N., Ivković M., Jovićević S., "Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta Part B* **65**, 593–602 (2010).

- [81] Cowpe J.S., "Optical Emission and Mass Spectrometric Diagnostics of Laser-Induced Plasmas," Thèse, University of Salford, UK, 2008.
- [82] Delseerleys. A., "Optical diagnostics of laser plasmas," Thèse The Queen University of Belfast, 2008.
- [83] Liu X.H.C., Mao L., Yoo J.H., Russo R.E., "Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon," *Spectrochim. Acta Part B* **54**, 1607-1624 (1999).
- [84] Hermann J., "Système et procédé d'analyse quantitative de la composition élémentaire de la matière par spectroscopie du plasma induit par laser (LIBS)," Patent, PCT-FR2009-001221.
- [85] Bartels H., "Über Linienemission aus inhomogener Schicht. Teil I," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **125**, 108-140 (1949).
- [86] Bartels H., "über Linienemission aus inhomogener Schicht. II. Teil.," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **126**, 108-140 (1949).
- [87] Bartels H., "Der Einfluß erzwungener Übergänge und starker kontinuierlicher Emission auf die Linienkontur bei inhomogener Schicht," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **136**, 411-440 (1953).
- [88] Cowan R.D., Dieke G.H., "Self-absorption of spectral line," *Reviews of Modern Physics* **20**, 418-455 (1948).
- [89] Karabourniotis D., Karras C., Drakakis M., Damelincourt J.J. , "Plasma temperature determination from the total intensity of a self-reversed spectral line," *Journal of applied physics* **53**, 7259-7264 (1982).
- [90] Karabourniotis D., Ribiere M., Cheron B.G., "Electron temperature and density determination in a nonequilibrium laser induced plasma by means of self-reversed-line spectroscopy," *Applied Physics Letters* **93** (2008).
- [91] Karabourniotis D., Ribiere M., Cheron B., "Impact of ion-quasistatic broadening on the determination of the electron density in a laser-induced plasma from line self-reversal," *Journal of applied physics* **42** (10) (2009).
- [92] Fishman I.S., Il'in G.G., Salakhov M.K., "Spectroscopic diagnostics of a strongly inhomogeneous optically thick plasma. Part 2. Determination of atom concentration and variations of different physical values in the plasma cross-section using asymmetric self-reversed emission and absorption lines," *Spectrochim. Acta Part B* **50**, 1165-1178 (1995).
- [93] Zwikker H., "Evaluation of plasma parameters in optically thick plasmas", in *Plasma Diagnostics* (John Wiley and Sons, New York, 1968), pp. 214-249.
- [94] Gornushkin. I.B., Stevenson C.L., Smith B.W., Omenetto N., Winefordner J.D., "Modeling an inhomogeneous optically thick laser induced plasma: a simplified theoretical approach," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56**, 1769-1785 (2001).
- [95] Gornushkin. I.B., Omenetto N., Smith B.W., Winefordner J.D. , "Determination of the maximum temperature at the center of an optically thick laser-induced plasma using self-reversed spectral lines," *Applied spectroscopy* **58**, 1023-1031 (2004).
- [96] Gerhard C., Hermann J., Mercadier L., Loewenthal L., Axente E., Luculescu C.R., Sarnet T., Sentis M., Viöl W., "Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon," *Spectrochim. Acta Part B* **101**, 32-45 (2014).
- [97] Hermann J., Boulmer-Leborgne C., Hong D., "Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption," *Journal of applied physics* **83** (2) (1998).
- [98] Mercadier L., Hermann J., Grisolia C., Semerok A., "Diagnostics of nonuniform plasmas for elemental analysis via laser induced breakdown spectroscopy:

- demonstration on carbon-based materials," *J. Anal. At. Spectrom* **28**, 1446-1455 (2013).
- [99] Patrick R.M., "Thomson scattering measurements of magnetic annular shock tube," *Phys. Fluids*, **8**, 1985-1994 (1965).
- [100] Ramsden S.A., Davies W.E.R., "Radiation scattered from the plasma produced by a focused ruby laser beam," *Phys. Rev. Lett.* **13**, 227 (1964).
- [101] Dzierzega K., Zawadzki W., Pokrzywka B., Pellerin S., "Experimental investigations of plasma perturbation in Thomson scattering applied to thermal plasma diagnostics," *Physical Review* **74** (026404) (2006).
- [102] Gerry E.T., Rose D.J., "Plasma diagnostics by Thomson scattering of a laser beam," *Journal of applied physics* **37** (7), 2715 - 2724 (1966).
- [103] Jonkers J., de Regt J.M., van der Mullen J.A.M., Vos H.P.C., de Groote F.P.J., Timmermans E.A.H., "On the electron temperatures and densities in plasmas produced by the 'torche a' injection axiale," *Spectrochim. Acta Part B* **51**, 1385-1392 (1996).
- [104] Scheeline A., Zoellner M.J., "Thomson scattering as a diagnostic of atmospheric pressure discharges," *appl. Spectrosc* **38** (245), 245-258 (1984).
- [105] Evans D.E., Katzenstein J., "Laser light scattering in laboratory plasmas," *Reports on Progress in Physics* **32** (1), 207-271 (1969).
- [106] Stenz C., "Les diagnostics optiques actifs," *Ecole d'Aquitaine : Les Diagnostics pour les plasmas et leur et simulation*, Carcans-Maubuisson, 14-19 Septembre 2008.
- [107] Warner K., and Hieftje G.M., "Thomson scattering from analytical plasmas: a review," *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2), 201-241 (2002).
- [108] Association Euratom-Suisse., "Cours "Diagnostic des plasmas " cette reference peut etre trouvée ici : [https://crppwww.epfl.ch/~behn/PY12\\_THOMSON\\_SCATT/cours\\_03\\_part1.pdf](https://crppwww.epfl.ch/~behn/PY12_THOMSON_SCATT/cours_03_part1.pdf).
- [109] Fried B.D., Conte S.D., *The Plasma Dispersion Function*. (New York, Academic Press, 1961).
- [110] Salpeter E., "Electron Density Fluctuations in a Plasma," *phys. Rev* **120**, 1528-1535 (1960).
- [111] Kunze H.J., *The laser as a tool for Plasma Diagnostic*. (North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968).
- [112] Dzierzega K., Mendys A., Pokrzywka B., "What can we learn about laser-induced plasmas from Thomson," *Spectrochim. Acta Part B* **98**, 76-86 (2014).
- [113] Murphy A.B., "Thomson scattering diagnostics of thermal plasmas: Laser heating of electrons and the existence of local thermodynamic equilibrium," *Phys. Rev. Lett* **69** (2004).
- [114] Almeida R.M.S., Benilov M.S., Naidis G.V., "Simulation of the layer of non-equilibrium ionization in a high-pressure argon plasma with multiply-charged ions " *J. Phys. D.* **33** (8), 960-967 (2000).
- [115] Murphy A.B., "Electron Heating in the Measurement of Electron Temperature by Thomson Scattering: Are Thermal Plasmas Thermal?," *Phys. Rev. Lett* **89** (2002).
- [116] Hughes T.P., *Plasmas and Laser Light*. (Adam Hilger, Bristol, 1975).
- [117] Snyder S.C., Lassahn G.D., Reynolds L.D., "Direct evidence of departure from local thermodynamic equilibrium in a free-burning arc-discharge plasma," *Phys. Rev. E* **48**, 4124-4127 (1993).
- [118] Bentley R.E., "A departure from local thermodynamic equilibrium within a freely burning arc and asymmetrical Thomson electron features," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 2880-2886 (1997).
- [119] Dzierzega K., Pellerin S., Zawadzki W., Musiol K., "Stark profile measurements using degenerate four wave mixing (DFWM) laser spectroscopy and laser Thomson

- scatering," 8th Euregional Workshop on the Exploration of Low Temperature Plasma Physics (WELT-PP), Kerkrade (The Netherlands) - 24/25 Novembre 2005 [Poster P10]].
- [120] Forget S., "Les Lasers et leurs applications IV," Laboratoire de Physique des Lasers, cours Université Paris-Nord.
- [121] Frere B., Marique P-X., "RAPPORT DE LABORATOIRE DE PHYSIQUE: Polarisation," Université de Liège (Année academique 2003-2004).
- [122] Serway R.A., "Polarisation des ondes lumineuses", in *Physique 3: Optique et Physique modernes*, edited by Edition etudes vivantes (Laval (Quebec) Canada, 1992).
- [123] Raizer Y., "Laser-Induced Discharge Phenomena," Plenum Pub Corp, New York (1977).
- [124] Callies G., Berger P., Hügel H., "Time-resolved observation of gas-dynamic discontinuities arising during excimer laser ablation and their interpretation," *J. Phys. D.* **28**, 794 (1995).
- [125] Thiyagarajan M., Scharer J., "Experimental investigation of ultraviolet laser induced plasma density and temperature evolution in air," *J. Appl. Phys.* **104**, 013303 (2008).
- [126] Harilal S.S., "Spatial and temporal evolution of argon sparks," *Appl. Opt* **43**, 3931-3937 (2004).
- [127] Longenecker M., Hüwel L., Cadwell L., Nassif D., "Laser-generated spark morphology and temperature records from emission and Rayleigh scattering studies," *Appl. Opt* **4**, 990–996 (2003).
- [128] Glumac N., Elliott G., Boguszko M., "Temporal and spatial evolution of the thermal structure of a laser spark in air," *AIAA J* **43**, 1984–1994 (2005).
- [129] Nassif D., Hüwel L., "Appearance of toroidal structure in dissipating laser-generated sparks," *J. Appl. Phys* **87**, 2127–2130 (2000).
- [130] Sedov L., *Similarity and dimensional methods in mechanics*. (Academic Press, New York, 1969).
- [131] Tyalor G., "the formation of the blast wave by very intense explosion," *Proc. R. Soc.Lond.* A201, 159-174 (1950).
- [132] Mendys A., Dzierzega K., Grabiec M., Pellerin S., Pokrzywka B., Travaille G., Bousquet B., "Investigations of laser-induced plasma in argon by Thomson scattering," *Spectrochimica Acta Part B* **66** (9-10), 691–697 (2011).
- [133] Zel'dovich Y., Raizer Y., *Laser-induced Discharge Phenomena*,. (Mineola, New York, 2002).
- [134] Jeong S.H., Greif R., Russo R.E. , "Propagation of the shock wave generated from excimer laser heating of aluminum targets in comparison with ideal blast wave theory," *Appl. Surf.Sci.* **127–129**, 1029–1034 (1998).
- [135] Pokrzywka B., Mendys A., Dzierzega K., Grabiec M., Pellerin S., "Laser lighth scattering in a laser-induced argon plasma: Investigation on the shock wave," *Spectrochim. Acta Part B* **74-75**, 24-30 (2012).
- [136] National Institute of Standards and Technology (NIST) "<http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>".
- [137] Merk S., Demidov A., Shelby D., Gornushkin I.B., Panne U., Smith B.W., Omenetto N., "Diagnostic of Laser-Induced Plasma Using Abel Inversion and Radiation Modeling," *Applied Spectroscopy* **67** (8), 851-859 (2013).
- [138] Cristoforetti G., Lorenzetti G., Legnaioli S., Palleschi V., "investigation on the role of air in the dynamical evolution and thermodynamic state of a laser-induced aluminium plasma by spatial- and time-resolved spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B* **65** (9-10), 787-796 (2010).



- [139] Bogaerts A., Chen. Z., Gjbels R., Vertes A., "Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?," *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 1867-1893 (2003).
- [140] St-Onge L., Detalle V., Sabsabi M., "Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses," *Spectrochim. Acta Part B* **57**, 121-135 (2002).
- [141] Scaffidi J., Angel S. M., Cremers D.A., "Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS," *Analytical Chemistry* **78**, 24-36 (2006).
- [142] Wiedman M., Palanco S., Baudalet M., Richardson M.C., "Thermodynamic and spectroscopic properties of Nd:YAG-CO<sub>2</sub> Double-Pulse Laser-Induced Iron Plasmas," *Spectrochim. Acta Part B* **64**, 961-967 (2009).
- [143] Gautier C., Fichet P., Menut D., Lacour J-L., L'Hermite D., Dubessy J., "Main parameters influencing the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry," *Spectrochim. Acta Part B* **60** (798-804) (2005).
- [144] Dzierzega K., Mendys A., Pokrzywka B., Zawadzki W., Pellerin S., "Simultaneous measurements of electron and heavy particle temperatures He laser-Induced plasma by Thomson and Rayleigh scattering," *Applied Physics Letters* **102** (2013).
- [145] El-Rabii H., Victorov S.B., Yalin A.P., "Properties of an air plasma generated by ultraviolet nanosecond laser pulses," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 075203 (2009).
- [146] Joshi S., El-Rabii H., Dumitrescu C., Puzinauskas P., Yalin A.P., "Temperature and Electron Density Measurements of Laser-Induced Plasmas in Air at Elevated Pressures," *Spectroscopy Letters* **44**, 103-112 (2011).
- [147] Barthélemy O., Margot J., Chaker M., Sabsabi M., Vidal F., Johnston T., Laville S., Le Drogoff B., "Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminium laser-induced plasma," *Spectrochim. Acta Part B* **60** (7-8), 905-914 (2005).
- [148] Gurlui S., Agop M., Nica P., Ziskind M., Focsa C., "Experimental and theoretical investigations of a laser-produced aluminum plasma," *Physical Review* **78**, 026405-1-026405-9 (2008).
- [149] Pakhal H.R., Lucht R.P., Laurendeau N.M., "Spectral measurements of incipient plasma temperature and electron number density during laser ablation of aluminum in air," *Applied Physics: B* **90**, 15-27 (2008).
- [150] Ribière M., Karabourniotis D., Chéron B.G., "Spectroscopic analysis of the excitation transfer from background air to diffusing aluminum laser produced plasma," *Journal of applied physics* **105**, 083309 - 083309-7 (2009).
- [151] Wu B., Shin Y. C., Pakhal N., Laurendeau M., Lucht R.P., "Modeling and experimental verification of plasmas induced by high-power nanosecond laser-aluminum interactions in air," *Physical Review* **76**, 026405-1 - 026405-8 (2007).
- [152] Harilal S.S., Bindhu C.V., Tillack M.S., Najmabadi F., Gaeris A.C., "Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases," *Journal of applied physics* **93** (5) (2003).
- [153] Kramida R.Y.R.J.A., Team N.A., "Nist atomic spectra database", in *NIST* ( 2012).
- [154] Laville S., Vidal F., Johnston T.W., Chaker M., Le Drogoff B., Barthelemy O., Margot J., Sabsabi M., "Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences," *phys. Plasma* **11**, 2182-2190 (2004).
- [155] Liu Y., Bousquet B., Richardson M., Baudalet M., "Thomson scattering from aluminium plasma in air " in: *CLEO: Opical Society of America*, p.JTh2A.04 (2013).
- [156] Mercadier L., "Spectroscopie de plasma induit par laser pour l'analyse des composants face au plasma de tokamaks : étude paramétrique et mesures autocalibrées," Thèse Université d'Aix Marseille 2, 2011.

- [157] Ma Q., Motto-Ros V., Lei W., Boueri M., Bai X., Zheng L., Zeng H., Yu J., "Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: interplay with the ambient gas," *Spectrochim. Acta Part B* **65** (II), 896–907 (2010).
- [158] Giroux K., "Étude critique de la densité électronique et des températures (excitation et ionisation) d'un plasma d'aluminium induit par laser," Thèse Université de Montréal, Faculté des études supérieures, 2009.
- [159] Liu H., Borisov O.V., Mao X., Shuttleworth S., Russo R.E., "Pb/U fractionation during Nd :YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry," *Applied spectroscopy* **54** (10), 1435 – 1442 (2000).
- [160] Lazic V., Rauschenbach I., Jovicevic S., Jessberger E.K., Fantoni R., Di Fino M., "Laser induced breakdown spectroscopy of soils, rocks and ice at subzero temperatures in simulated martian conditions.," *Spectrochim. Acta Part B* **62** (12), 1546 – 1556 (2007).
- [161] Hermann J., Gerhard C., Axente E., Dutouquet C., "Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes: Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B* **100**, 189–196 (2014).
- [162] Barthelemy O., Margot J., Laville S., Vidal F., Chaker M., Le Drogoff B., Johnston T.W., Sabsabi M., "Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminium plasma," *Spectrochim. Acta Part B* **59**, 529–536 (2005).
- [163] Le Drogoff B., Margot J., Chaker M., Sabsabi M., Barthelemy O., Johnston T.W., Laville S., Vidal F., von Kaenel Y., "Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys," *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 987–1002 (2001).
- [164] Milan M., Laserna J.J., "Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation," *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 275–288 (2001).
- [165] Aguilera J.A., Bengoechea J., Aragon C., "Curves of growth of spectral lines emitted by a laser-induced plasma: influence of the temporal evolution and spatial inhomogeneity of the plasma," *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 221–237 (2003).
- [166] Valensi F., Pellerin S., Castillon Q., Boutaghane A., Dzierzega K., Zielinska S., Pellerin N., Briand F., "Study of the spray to globular transition in gas metal arc welding: a spectroscopic investigation," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013).

## **Annexes**

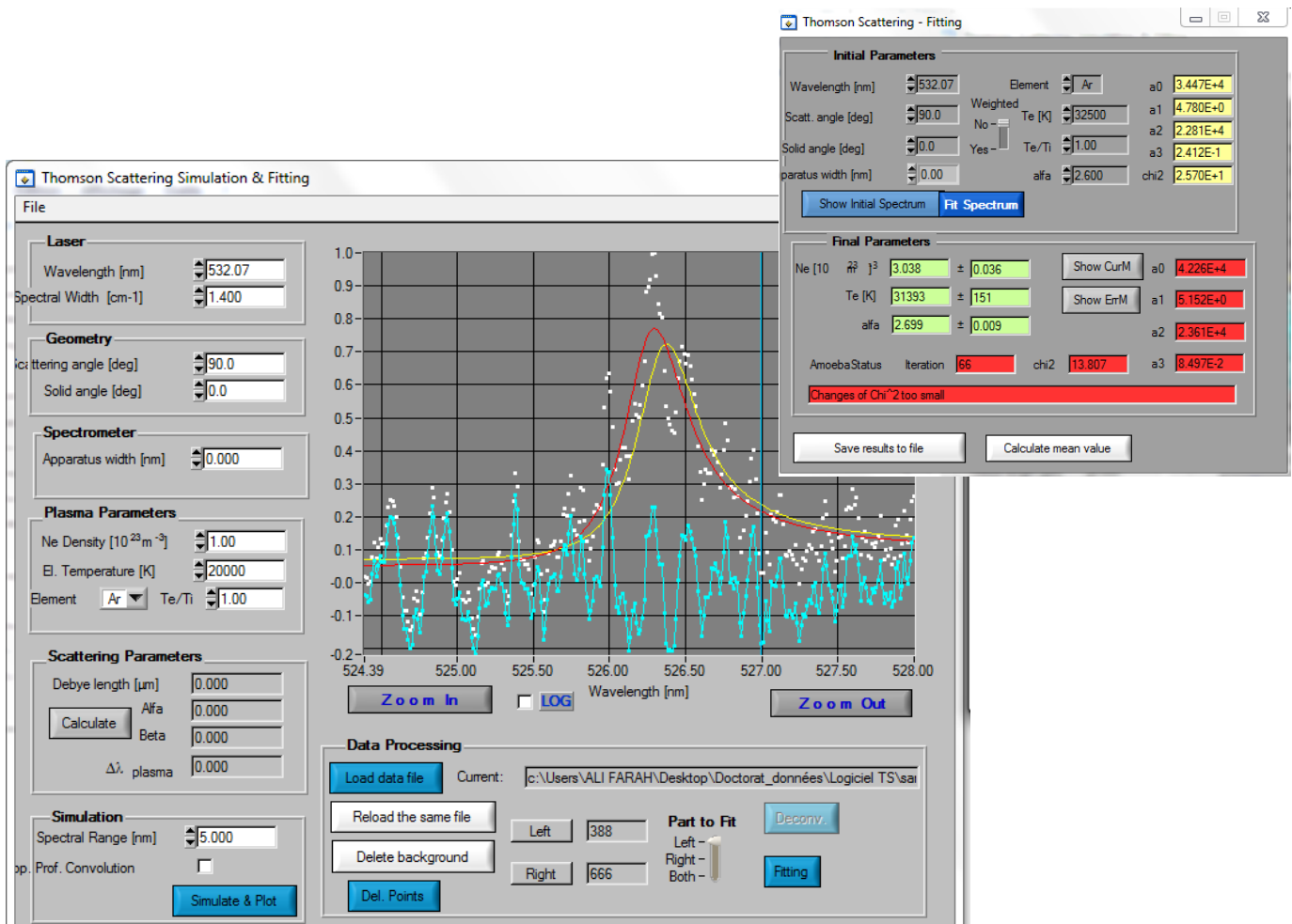
## Annexes

### Annexe A : Programme de traitement des spectres DT

Les spectres de diffusion sont utilisés pour obtenir les paramètres température ( $T_e^{TS}$ ) et densité électronique ( $N_e^{TS}$ ). Pour ce faire, le programme dont l'interface est présentée ci-dessous permet l'ajustement des spectres expérimentaux par ceux théorique. Ce programme offre la possibilité de choisir la longueur d'onde du laser utilisé  $\lambda_L$ , l'angle de diffusion  $\theta$ , la dispersion, l'élargissement dû à l'appareillage et l'élément sur lequel se fait la diffusion.

Après soustraction du bruit de fond et de l'émission intrinsèque du plasma, les spectres DT sont importés sous forme ASCII dans le programme. Ensuite on choisit un des satellites électronique pour effectuer l'ajustement.

Pour démarrer la procédure d'ajustement un second panel apparait et permet de faire varier la température et le paramètres de diffusion  $\alpha$ . Cette procédure est validée une fois que le meilleur ajustement entre le spectre expérimental et théorique est obtenu. L'ajustement manuel est présenté en jaune tandis que l'ajustement automatique est lui en rouge. La ligne bleue correspond au résidu. Les paramètres  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$  ainsi que leurs incertitudes sont donc ainsi obtenus.



1) Capture d'écran du programme d'ajustement des spectres de diffusion Thomson

La méthode d'ajustement des spectres DT utilise la fonction de densité spectrale des électrons comme suit. Les paramètres température et densité électronique sont obtenus de façon indirecte à partir des coefficients d'ajustement  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$ .

$$y = S(k, \Delta\omega) = S(a_1, a_2) \cdot a_0 + a_3$$

Ces coefficients prennent la forme suivante :

$$a_1 = \alpha^2 = \left( \frac{2\pi q_e^2 c^2}{k_B \omega_0^2 \sin^2 \theta/2} \cdot \frac{N_e^{TS}}{T_e^{TS}} \right)^{1/2}$$

$$a_2 = \frac{1}{4} \frac{c^2}{\sin^2 \theta/2} \frac{m_e}{k_B} \frac{1}{T_e^{TS}}$$

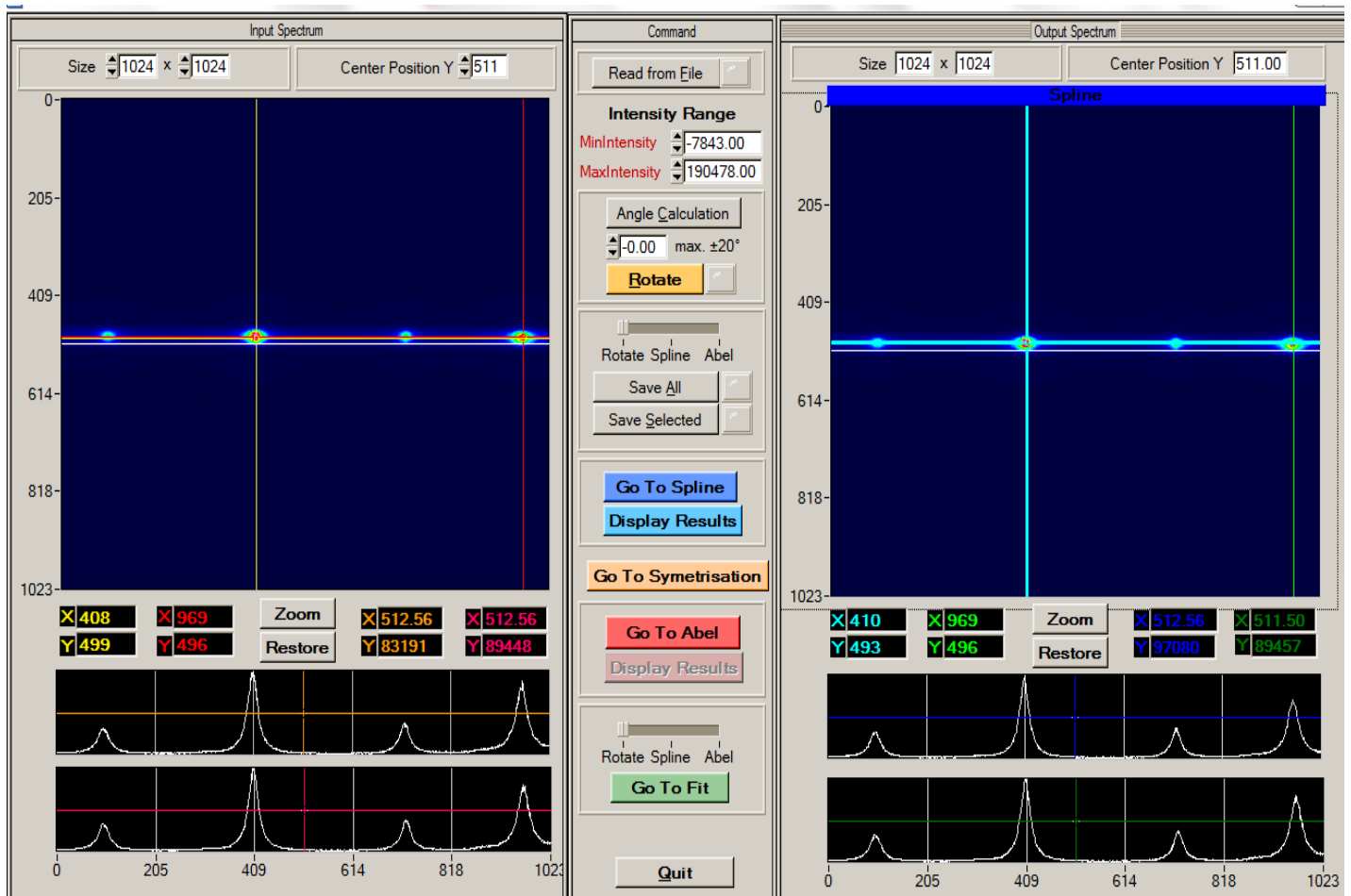
Et en récrivant les expressions ci-dessus on arrive aux valeurs de  $N_e^{TS}$  et  $T_e^{TS}$

$$N_e^{TS} = \frac{m_e \omega_0^2 a_1^2}{16\pi q_e a_2} \quad T_e^{TS} = \frac{1}{4} \frac{c^2}{\sin^2 \theta/2} \frac{m_e}{2k_B} \frac{1}{a_2}$$

## Annexe B : Programme d'inversion d'Abel d'ajustement des spectres SOE

Les spectres d'émission enregistrés étant latéralement intégrés (« side on »), l'inversion d'Abel est nécessaire afin de remonter aux valeurs locales des coefficients d'émission. Pour ce faire, le programme ci-dessous développé au laboratoire, réalisé dans l'environnement LABWINDOWS), permet de réaliser l'inversion d'Abel de manière automatique, de sorte qu'un spectre peut être traité en quelques minutes. Le calcul est basé sur une méthode d'intégration numérique utilisant un lissage des données par fonctions splines cubiques.

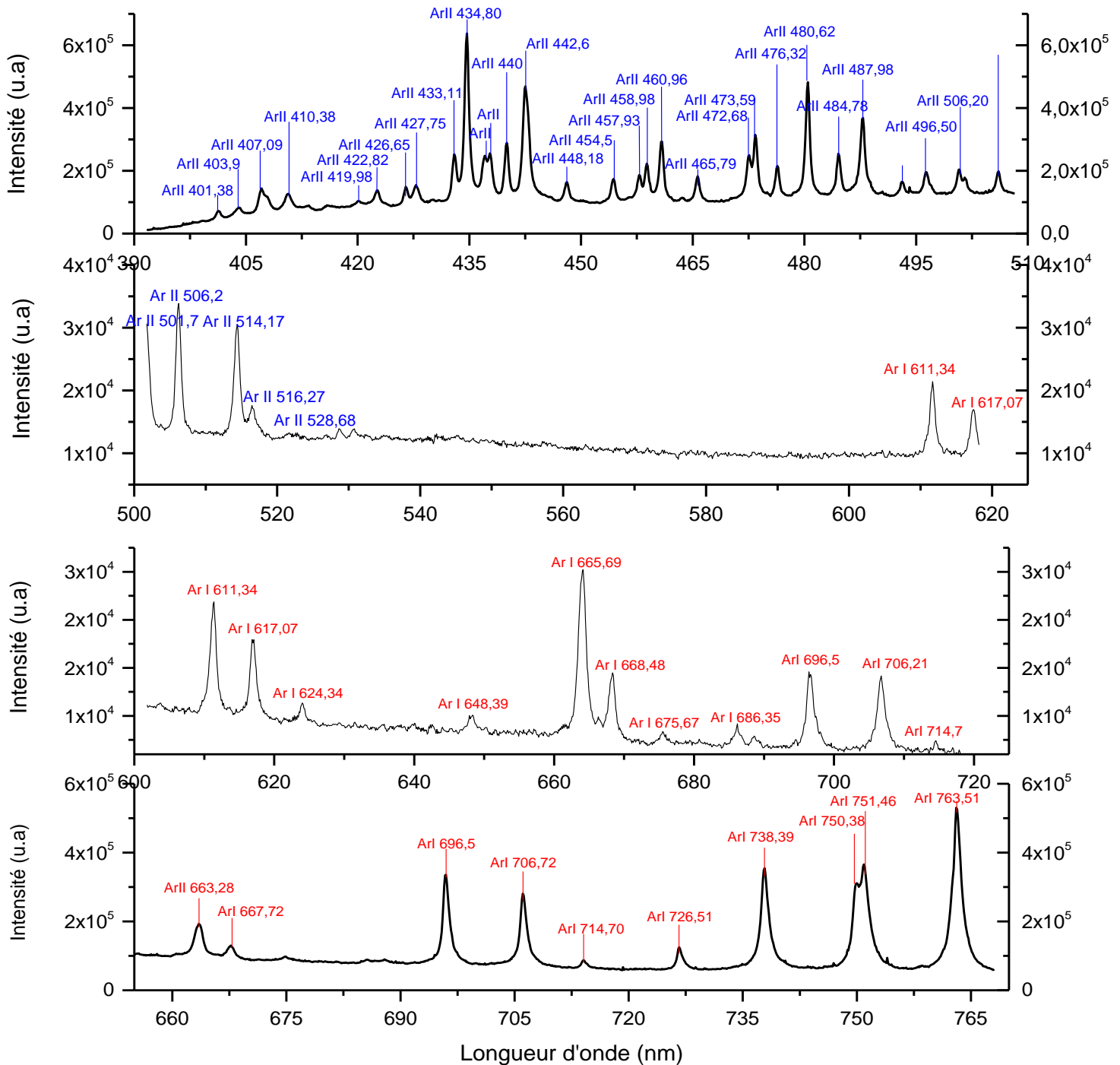
Sa première fonctionnalité est d'éventuellement redresser les raies d'émission en appliquant un mouvement de rotation. Dans les conditions expérimentales qui étaient les nôtres, cette option n'était pas nécessaire. Ensuite une procédure de lissage en X et en Y est possible. Il faut toutefois faire très attention à ne pas trop lisser les spectres pour ne pas perdre de l'information. Après cela, la détermination du centre de symétrie de l'arc, nécessaire pour réaliser le calcul, est réalisée de façon pseudo-automatique et validée par l'utilisateur. Et enfin la procédure d'inversion d'Abel est appliquée et les profils radiaux des raies d'émission sont ajustés par des profils de Voigt. Les intensités et les élargissements ainsi obtenues permettent les calculs des températures et des densités électroniques.



1) Programme d'inversion et d'ajustement des spectres d'émission

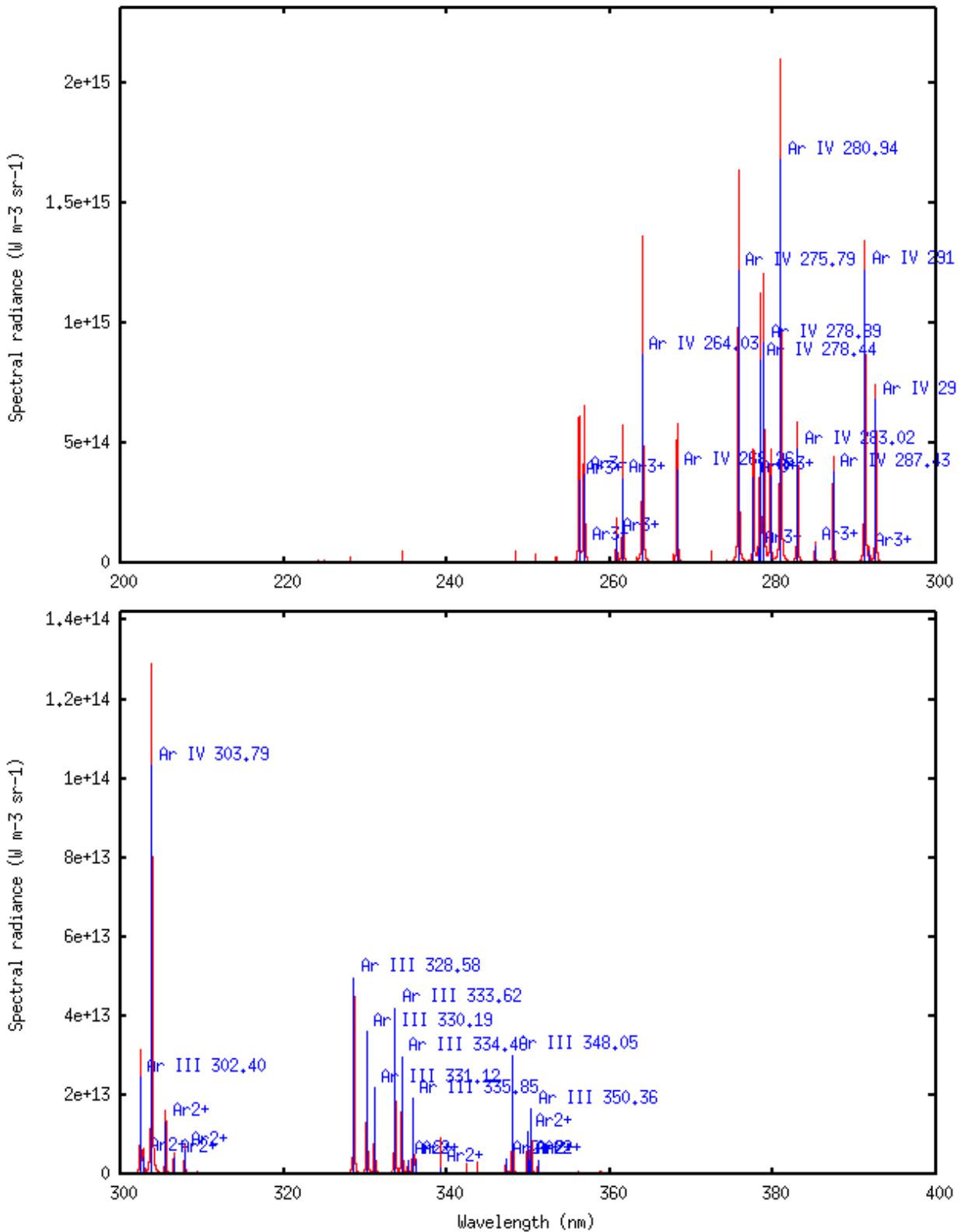
## Annexe C : Spectres d'émission du plasma d'Argon à 200 ns

Les spectres d'émission du plasma d'argon enregistrés à 200 ns après le claquage (Cf. Ci-dessous) ont été comparés à ceux simulés sous hypothèses d'ETL en utilisant les paramètres obtenus par DT :  $T_e^{TS} = 68000$  K et  $N_e^{TS} = 5,4 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> (Cf. Annexe D). Cela a permis de mettre en évidence sur les spectres simulés, l'apparition des niveaux d'ionisations (Ar III et Ar IV) qui n'ont pas été observés expérimentalement.



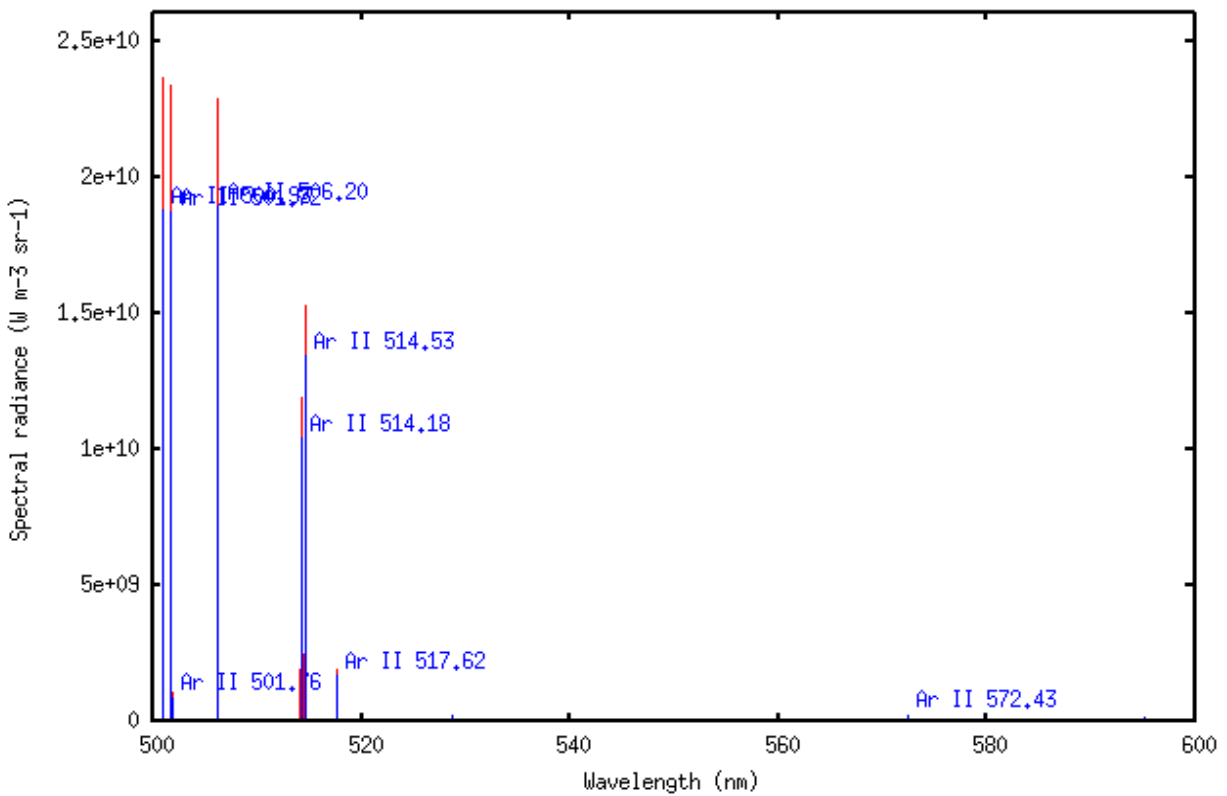
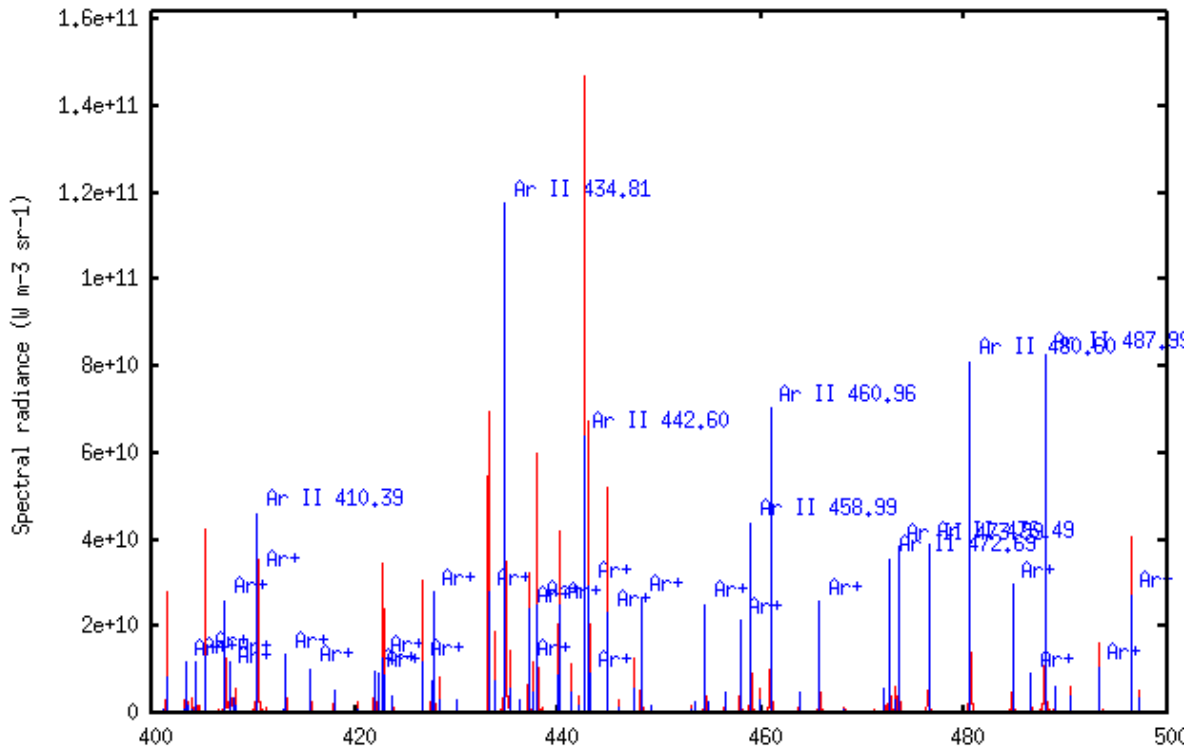
1) Spectre d'émission expérimental du plasma d'argon à 200 ns (réseau 150 trait/mm,  $Z = 0$ ,  $Y = 0$ ) [Fluence laser de claquage : 1,8 kJ/cm<sup>2</sup>]

Annexe D : Spectres d'émission simulé à partir d'un plasma d'argon pour  $T_e^{TS} = 68000$  K et  $N_e^{TS} = 5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

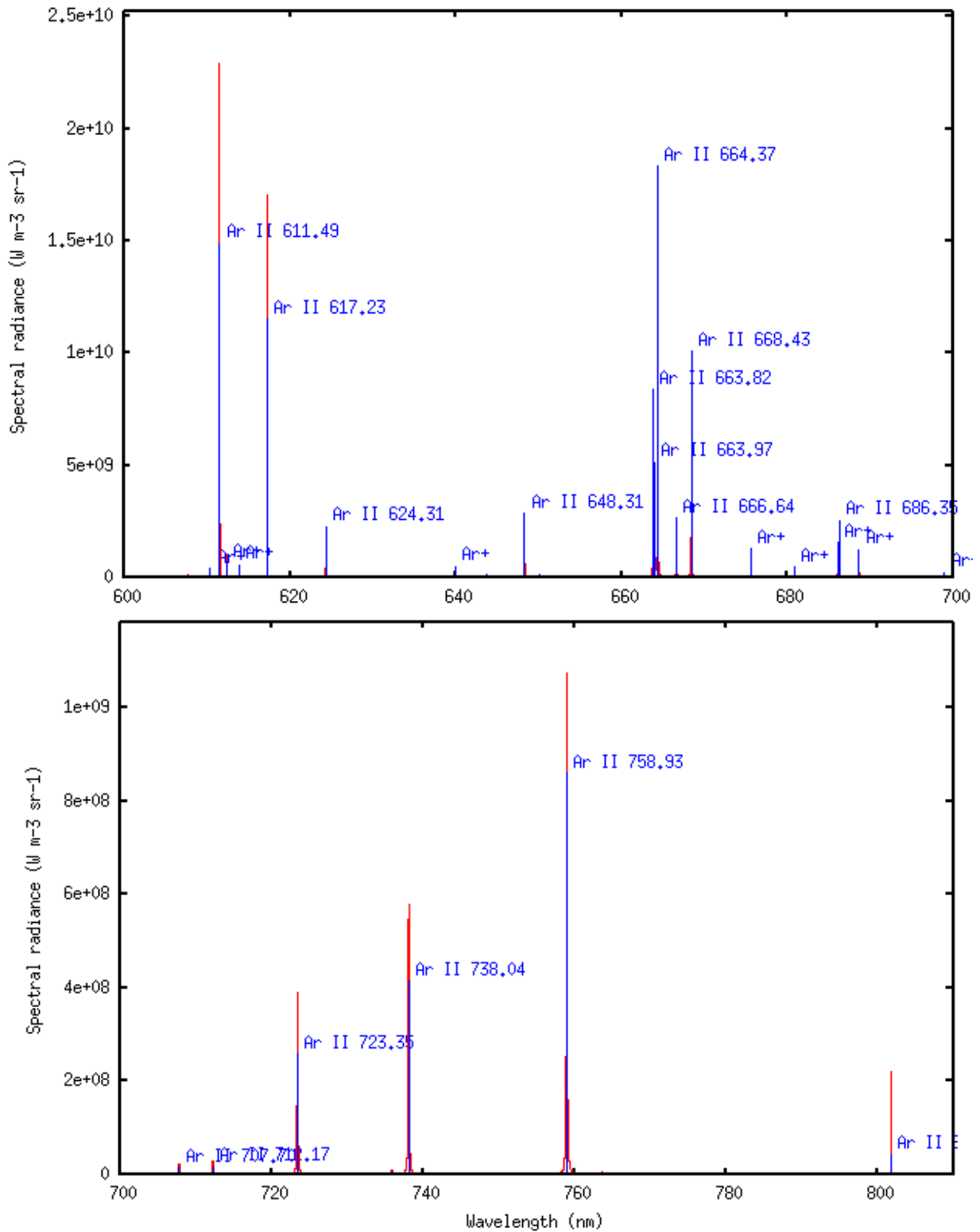


2) Spectre d'émission simulé pour  $T_e^{TS} = 68000$  K et  $N_e^{TS} = 5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$



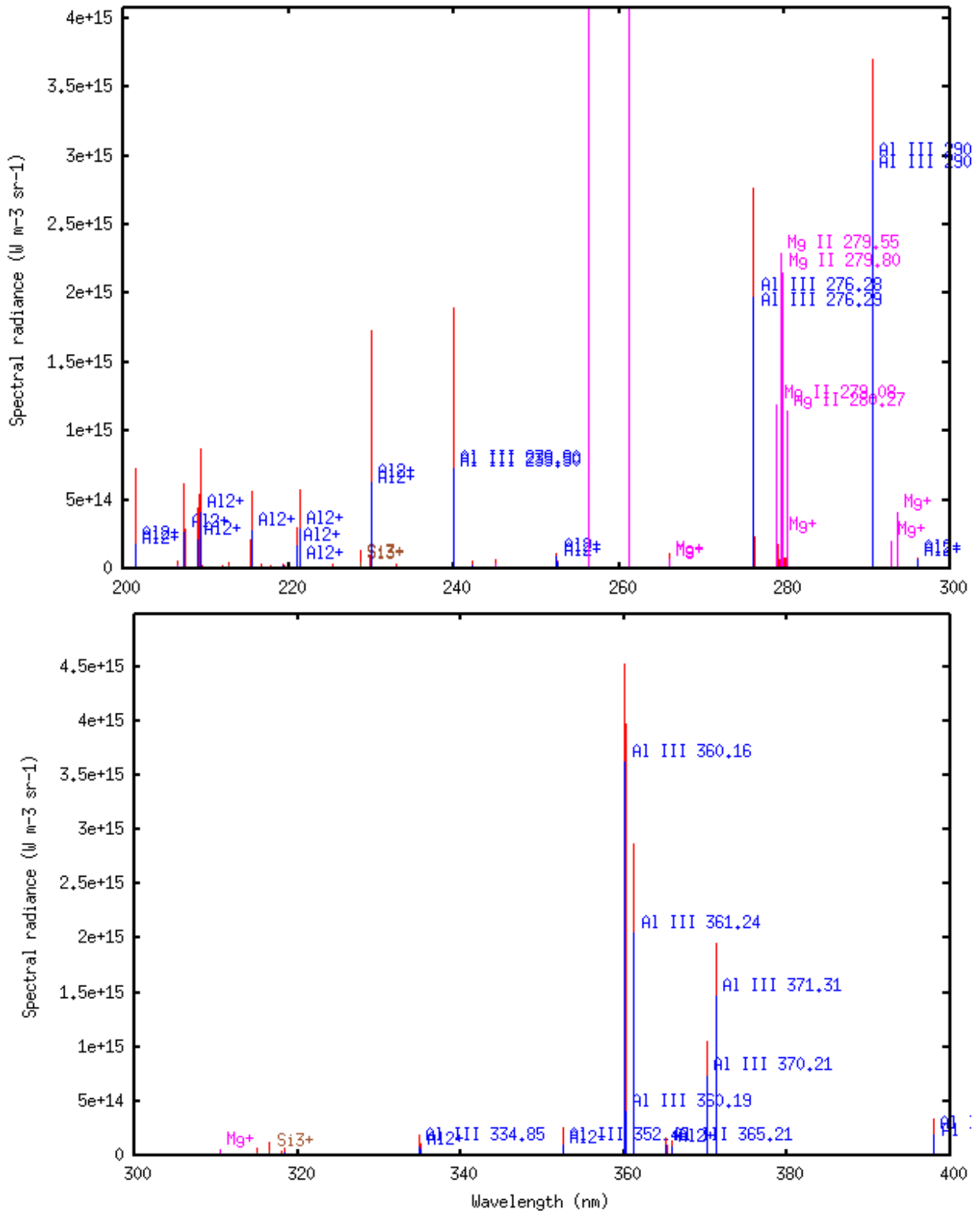


3) Spectre d'émission simulé pour  $T_e^{TS} = 68000 \text{ K}$  et  $N_e^{TS} = 5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

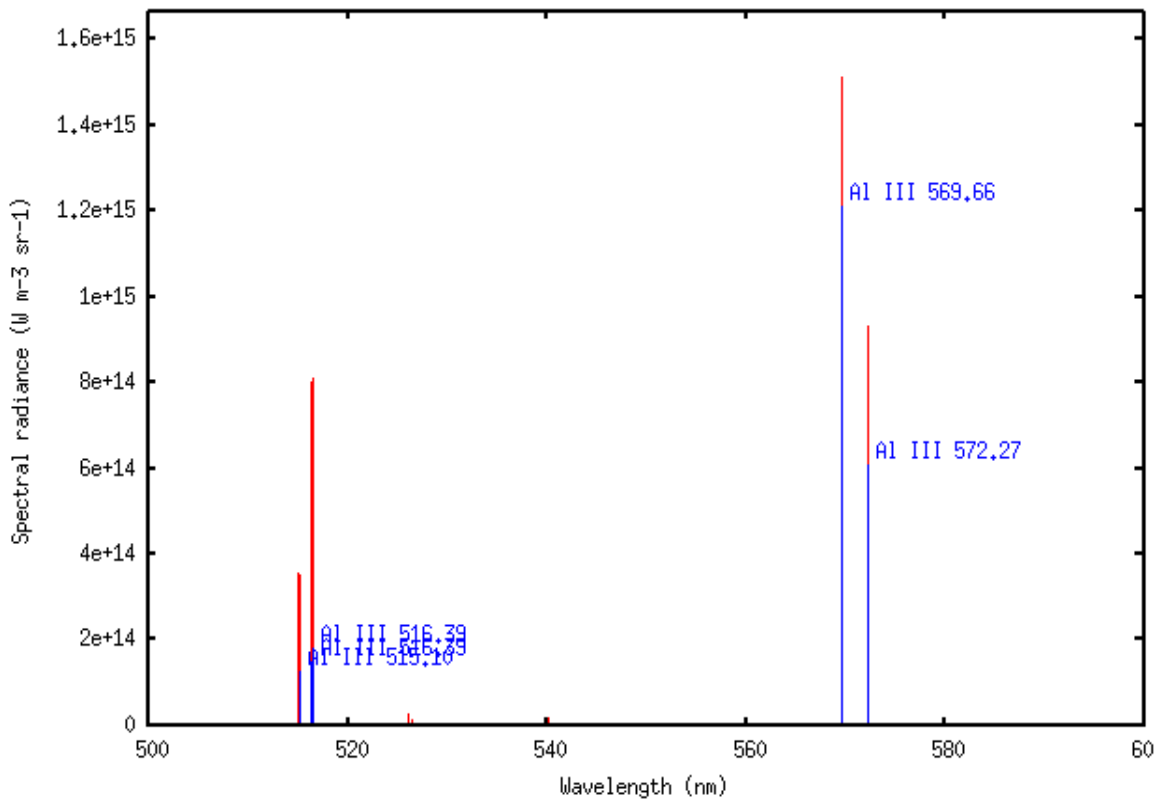
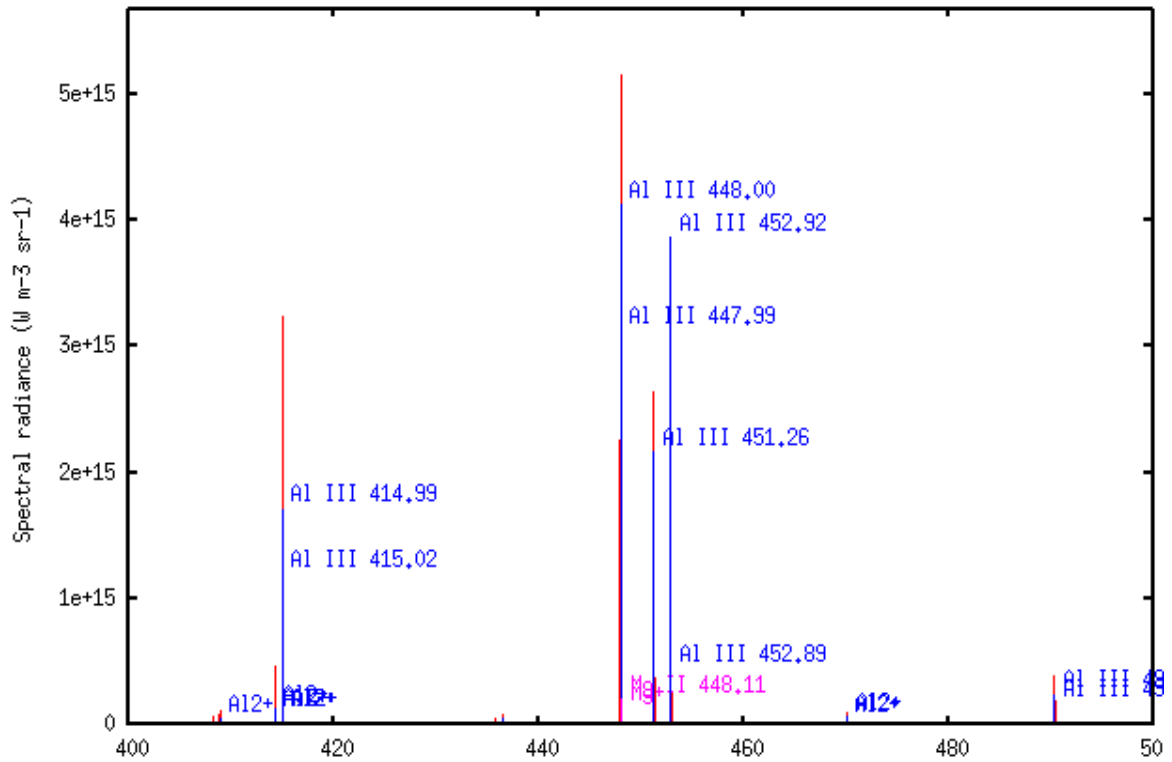


4) Spectre d'émission simulé pour  $T_e^{TS} = 68000$  K et  $N_e^{TS} = 5,4 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>

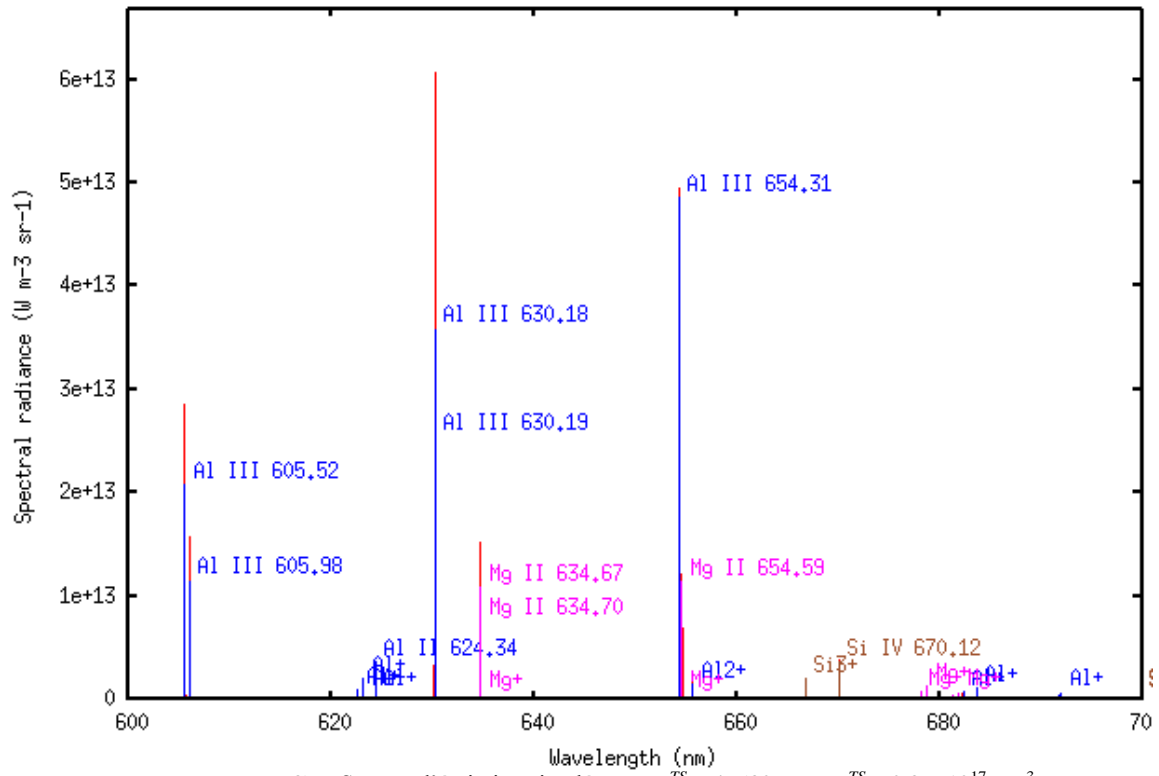
Annexe E : Spectres d'émission simulés à partir d'un plasma d'aluminium (Al : 88,66 %, Mg : 10,93 %, Si : 0,21 %, Mn : 0,2 %) pour  $T_e^{TS} = 47530$  K et  $N_e^{TS} = 2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$



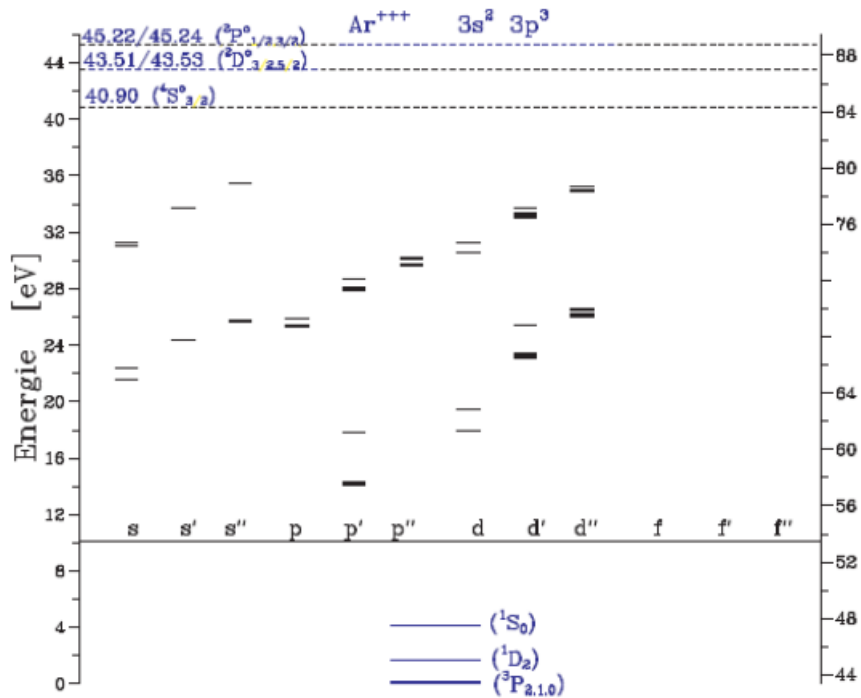
1) Spectre d'émission simulé pour  $T_e^{TS} = 47530$  K et  $N_e^{TS} = 2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$



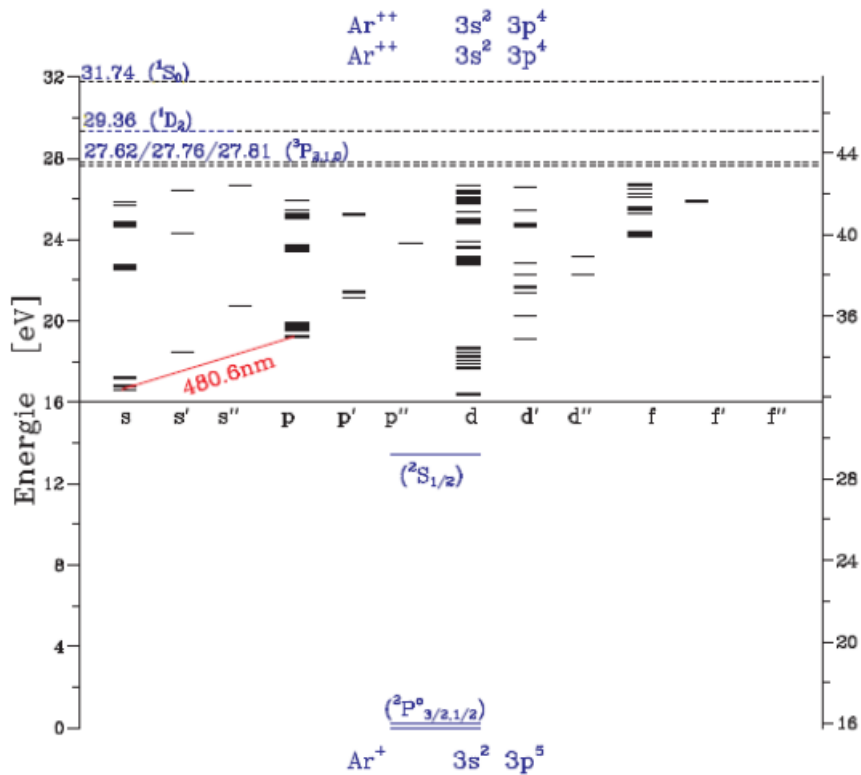
2) Spectre d'émission simulé pour  $T_e^{TS} = 47530 \text{ K}$  et  $N_e^{TS} = 2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$



Annexe F : Diagramme de Grottrian pour l'argon

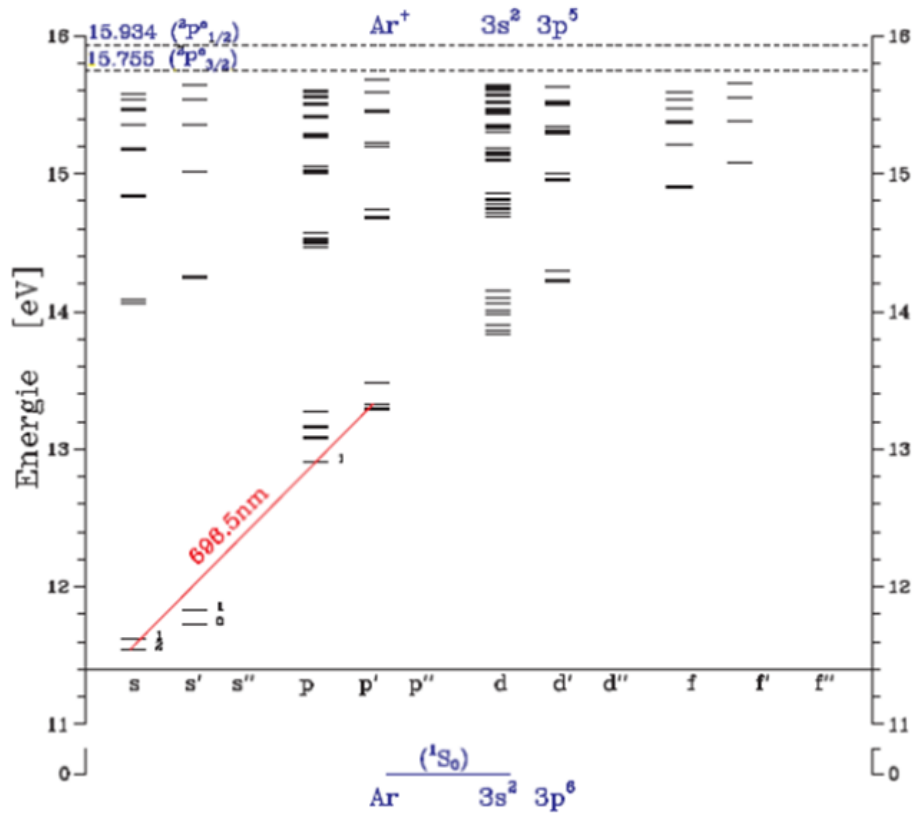


a)



b)

1) Diagramme de Grottrian pour Ar III (a) et Ar II (b)



2) Diagramme de Grottrian pour Ar I

Annexe G : Publications et communications durant la thèse

- «*Investigation of the local thermodynamic equilibrium of laser induced aluminium plasma by Thomson scattering* », A. Mendys, M. Kanski, **A. Farah-Sougueh**, S. Pellerin, B. Pokrzywka, K. Dzierzega. *Spectrochimica Acta B* **96** (2014) 61-68
- «*Investigation of Aluminum Laser-Induced Plasma by Thomson Scattering and Rayleigh Scattering Methods* », A. Mendys, **A. Farah-Sougueh**, M. Kanski, K. Dzierzega, S. Pellerin, 7th Euro Mediterranean symposium on laser induced spectroscopy (7th EMSLIBS), Bari (Italy) - 16-20 Septembre 2013 [Oral O16, session 'LIBS fundamentals III']
- «*Comparative study of laser induced plasma in argon using optical emission spectroscopy and Thomson scattering* », **A. Farah-Sougueh**, A. Mendys, T. Pieta, K. Dzierzega, S. Pellerin, B. Pokrzywka, J. Hermann. 20th international conference on Gas Discharges and their applications, 6-11 July 2014, Orleans (France)
- «*Etude comparative d'un plasma d'argon induit par laser, par spectroscopie optique d'émission et diffusion laser Thomson* », **A. Farah-Sougueh**, A. Mendys, T. Pieta, K. Dzierzega, S. Pellerin, B. Pokrzywka, J. Hermann, Journées LIBS France, Paris (France) - 2 et 3 juin 2014 [Conférence invitée]
- «*Comparative studies of laser induced plasma using laser scattering and optical emission spectroscopy* », **A. Farah-Sougueh**, A. Mendys, T. Pieta, K. Dzierzega, S. Pellerin, B. Pokrzywka, 7th Euro Mediterranean symposium on laser induced spectroscopy (7th EMSLIBS), Bari (Italy) - 16-20 Septembre 2013 [Poster P025 - Prix du meilleur poster]
- «*Application de la diffusion laser Thomson au diagnostic des plasmas haute-pression: effet d'échauffement du milieu* », **A. Farah-Sougueh**, A. Mendys, K. Dzierzega, B. Pokrzywka, S. Pellerin, CAE-XI (Colloque sur les Arcs Electriques), Toulouse (France) - 18/19 mars 2013 [Poster]
- «*Simultaneous diagnostics of Air and Argon LIBS plasmas using Thomson Scattering and Optical Emission Spectroscopy* », **A. Farah-Sougueh**, A. Mendys, K. Dzierzega, B. Pokrzywka, S. Pellerin, T. Gibert, 1er CNR-IUT, 06-08/06/2012 - Tours (France) [Poster]
- «*Spectroscopie laser des plasmas thermiques* » **A. Farah-Sougueh**, A. Mendys, S. Pellerin, K. Dzierzega, B. Pokrzywka, CAE-XII (Colloque sur les Arcs Electriques), Clermont-Ferrand (France) - 16/17 mars 2015 [Presentation oral]
- «*Investigation of local thermodynamic equilibrium in laser induced argon plasma using optical emission spectroscopy and Thomson scattering* » **A. Farah-Sougueh**, A. Mendys, T. Pieta, K. Dzierzega, S. Pellerin, B. Pokrzywka, J. Hermann, 32<sup>nd</sup> ICPIG, du 26 au 31 Juillet 2015, Iasi, Roumanie [Présentation oral]



Annexe H: Distinctions



**7<sup>th</sup> Euro-Mediterranean Symposium on  
Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**  
16-20 September 2013, Bari - ITALY

This is to certify that

**Ali Farah-Sougueh**

GREMI Laboratory, Orleans University/CNRS  
France

has been awarded the TSI Student Poster Award

1<sup>st</sup> Prize

with the poster

"Comparative studies of laser-induced plasma using  
laser scattering and optical emission spectroscopy"

Bari, 20 September 2013

EMSLIBS 2013 - Chairman  
Alessandro De Giacomo

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Alessandro De Giacomo".



**Ali FARAH SOUGUEH**

## **Spectroscopie optique d'émission et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser**

### **Résumé**

Les plasmas induits par laser (PIL) ont depuis leurs apparitions dans les années soixante suscité un très grand intérêt notamment comme source de données spectroscopiques. Ils ont également acquis des nombreuses applications, comme sources des rayons X pour la lithographie, l'allumage plasma, la déposition par laser pulsé, ou sont devenues la base d'une technique d'analyse très populaire – la LIBS (laser induced breakdown spectroscopy). Cette dernière peut s'appliquer *in situ* à tout type d'échantillon et sans préparation. Toutefois, les mesures faites par cette méthode sont latéralement intégrées nécessitant des techniques d'inversion, mais dépendent également des conditions d'équilibre thermodynamique local (ETL) dans le plasma.

Afin de valider les mesures effectuées par LIBS, la diffusion Thomson qui est une méthode spatialement résolue et indépendante des hypothèses d'équilibre thermodynamique a été appliquée pour caractériser les PIL. Des plasmas d'ablation et de claquage ont donc été caractérisés à la fois par spectroscopie d'émission et par diffusion Thomson. La comparaison des paramètres température et densité électronique obtenues par les deux méthodes d'une part, et le critère de McWhirter ainsi que les temps de relaxation et les longueurs de diffusions des espèces contenues dans le plasma d'autre part, ont permis de statuer sur l'ETL.

Mots clés : plasma induit par laser, LIBS (laser induced breakdown spectroscopy), diffusion Thomson, spectroscopie optique d'émission, équilibre thermodynamique local (ETL).

## **Optical emission spectroscopy and laser scattering for laser induced plasmas diagnostic**

### **Abstract**

Laser induced plasma (LIP) which was first reported in the beginning of sixties, has achieved a great interest as a source of spectroscopic data. It has also many applications like X-ray sources for lithography, plasma igniters, pulsed laser deposition or it has become a basis of a very popular analytical technique – LIBS (laser induced breakdown spectroscopy). The latter is mainly due to its applicability to different kinds of samples, no sample preparation or in-situ and remote sensing capability. However, LIBS measurements are laterally integrated and Abel inversion must be performed. Also the method assumes the plasma to be in local thermodynamic equilibrium (LTE).

In order to validate LIBS measurements, Thomson scattering (TS) method which is spatially resolved and free from equilibrium assumption was applied. Thus, ablation and breakdown plasmas were characterized by both two methods. Comparison between plasma parameters (temperature and electron density) obtained by the two methods and McWhirter criterion as well as relaxation times and diffusion lengths of species in the plasma allowed to estimate LTE.

Keywords: laser induced plasma (LIP), LIBS (laser induced breakdown spectroscopy), Thomson scattering, local thermodynamic equilibrium (LTE).