



HAL
open science

Analyse élémentaire des matériaux par spectroscopie du plasma induit par laser couplée à la modélisation du spectre d'émission : évaluation de la performance analytique pour des verres et des alliages

Aya Taleb

► **To cite this version:**

Aya Taleb. Analyse élémentaire des matériaux par spectroscopie du plasma induit par laser couplée à la modélisation du spectre d'émission : évaluation de la performance analytique pour des verres et des alliages. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Aix-Marseille Université, 2022. Français. NNT : . tel-03578154

HAL Id: tel-03578154

<https://theses.hal.science/tel-03578154v1>

Submitted on 17 Feb 2022

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.

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
Le 25 janvier 2022 par

Aya Taleb

Analyse élémentaire des matériaux par spectroscopie du plasma induit par laser couplée à la modélisation du spectre d'émission : évaluation de la performance analytique pour des verres et des alliages

Discipline

Physique et sciences de la matière

Spécialité

Énergie, Rayonnement et plasma

École doctorale

ED 352

Laboratoire/Partenaires de recherche

LP3

Cetim Grand Est



Composition du jury

Cécile ARNAS	Présidente du jury
Directrice de recherche, Université Aix-Marseille	
Bruno BOUSQUET	Rapporteur
Professeur, Université de Bordeaux	
Arnaud BULTEL	Rapporteur
Maître de conférences, Université de Rouen	
Daniela BANARU	Examinatrice
Maître de conférences, Université Aix-Marseille	
Tatiana ITINA	Examinatrice
Directrice de recherche, Université de St-Etienne	
Vincent MOTTO-ROS	Examineur
Maître de conférences, Université de Lyon 1	
Jörg HERMANN	Directeur de thèse
Directeur de recherche, Université Aix-Marseille	
Frédéric PELASCINI	Co-encadrant de thèse
Ingénieur, Cetim Grand Est	

Affidavit

Je soussigné, Aya TALEB, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Jörg HERMANN, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat. Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Liste de publications et participation aux conférences

Publications réalisées dans le cadre du projet de thèse

1. A. Taleb, V. Motto-Ros, V. Craciun, E. Axente, F. Pelascini, J. Hermann, Measurement error due to self-absorption in calibration free laser-induced breakdown spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 1185 :1–7, 2021.
2. A. Taleb, C. Shen, D. Mory, K. Cieslik, S. Merk, M. R. Aziz, A. P. Caricato, C. Gerhard, F. Pelascini, J. Hermann, Echelle spectrometer calibration by means of laser plasma, *Spectrochimica Acta Part B*, 178 :106144, 2021.
3. C. Gerhard, A. Taleb, F. Pelascini, J. Hermann, Quantification of surface contamination on optical glass via sensitivity-improved calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Surface Science*, 537 :147984 1–7, 2021.
4. J. Hermann, C. Shen, A. Hermann, F. Pelascini, O. Aleixo da Luz, A. Taleb, Analyse élémentaire des matériaux sans étalonnage, *Photoniques*, 103 :46–49, 2020.
5. J. Hermann, E. Axente, V. Craciun, A. Taleb, F. Pelascini, Evaluation of pressure in a plasma produced by laser ablation of steel, *Spectrochimica Acta Part B*, 143 :63–70, 2018.

Participation aux conférences

1. A. Taleb, J. Hermann, F. Pelascini, Diagnostic d'un plasma produit par ablation laser : Évaluation des erreurs associées aux propriétés du plasma, Premières rencontres scientifiques plasmas froids et lasers, Présentation orale, Toulouse, France, 25-27 Novembre 2019.
2. A. Taleb, J. Hermann, F. Pelascini, Diagnostic d'un plasma produit par ablation laser : Évaluation des erreurs associées aux propriétés du plasma, International conference on Renewable Energy and Energy Conversion ICREEC, Présentation de poster, Oran, Algérie, 11-13 Novembre 2019.
3. A. Taleb, Diagnostic d'un plasma produit par ablation laser : Évaluation des erreurs associées aux propriétés du plasma, Conférence internationale sur l'ablation laser COLA, Présentation de poster, Marseille, France, 3-8 Septembre 2017.

4. J. Hermann, A. Taleb, F. Pelascini, Source de rayonnement idéale créée par laser pour une révolution dans le domaine analytique, 25e Congrès général de la Société Française de Physique, Présentation orale, Nantes, France, 8-12 Juillet 2019.
5. J. Hermann, C.D Constantinescu, A. Taleb, F. Pelascini, Probe volume and energy balance in laser-induced breakdown spectroscopy, SciX 2019 : The 46th Annual North American Meeting of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (FACSS), Présentation orale, Palm Springs, USA, 13-18 Octobre 2019.
6. J. Hermann, E. Axente, V. Craciun, A.Taleb, F. Pelescini, Evolution of pressure in a plasma produced by laser ablation of steel, LIBS 2018, Présentation de poster, Atlanta, USA, 21-26 Octobre 2018.

Résumé

L'analyse élémentaire des matériaux nécessite habituellement un étalonnage à l'aide d'échantillons de composition connue et proche de celle de l'échantillon à analyser. L'analyse LIBS autocalibrée permet de s'affranchir de cette étape d'étalonnage longue et coûteuse, offrant la possibilité d'une mesure directe et rapide par la simple comparaison du spectre d'émission du plasma induit par irradiation laser de l'échantillon avec un spectre calculé. Cette approche présente un outil unique en chimie analytique, ouvrant de nouvelles perspectives pour de nombreuses applications nécessitant des mesures rapides et en grand nombre telles que la surveillance de l'environnement, la sécurité alimentaire, le recyclage et traitement des déchets et le contrôle de qualité dans l'industrie.

Cependant, l'analyse LIBS autocalibrée est encore considérée comme une technique d'analyse qualitative ou au mieux semi-quantitative en raison de ses performances analytiques qui ne sont pas clairement établies. Cette étude, réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire LP3 et le Cetim Grand Est, avait alors comme objectif d'évaluer les performances analytiques de l'analyse LIBS autocalibrée pour deux types de matériaux présentant un fort intérêt pour l'industrie : les verres et les alliages. Pour cela, toutes les erreurs associées aux mesures compositionnelles sont prises en compte, et un calcul rigoureux de la propagation des erreurs est appliqué afin d'établir des expressions de l'incertitude analytique. On montre ainsi que les principales sources d'erreur de l'analyse LIBS autocalibrée sont les incertitudes associées aux probabilités de transition et l'incertitude due à la réponse d'appareil. Lorsque des raies autoabsorbées sont utilisées pour la mesure, plusieurs sources d'erreur supplémentaires apparaissent. L'incertitude due à l'autoabsorption, qui dépend du profil spectral de la raie et de la manière dont l'intensité de raie est mesurée, s'ajoute à l'incertitude de largeur de raie ainsi que l'incertitude de la dimension du plasma. Toutes ces sources d'erreur sont étudiées pour minimiser l'incertitude de la mesure analytique par le choix de la raie spectrale appropriée. La mise en place d'une procédure de correction de l'étalonnage du spectromètre basée sur l'exploitation du plasma laser lui-même, permet aussi d'améliorer la précision de la mesure analytique. Lorsque l'analyse LIBS autocalibrée est effectuée en utilisant un dispositif expérimental industriel avec des mesures sous air et un spectromètre de faible résolution, une amplification des erreurs sur les mesures analytiques est observée en raison de la perte de l'étalonnage du spectromètre et l'incapacité d'effectuer la procédure de correction de l'étalonnage.

L'identification des principales sources d'erreur dans le cadre de cette étude ouvre des pistes à explorer afin d'améliorer les performances analytiques des mesures LIBS autocalibrées, dans les conditions expérimentales les plus favorables et dans les conditions d'analyse industrielle.

Mots clés : LIBS, plasma laser, spectroscopie, calcul du spectre, analyse élémentaire, calculs d'erreurs, autoabsorption.

Abstract

Elemental analyses of materials usually require calibration with standard samples of composition close to that of the material to be analyzed. The so-called calibration-free LIBS analysis eliminates this long and expensive calibration step, offering the possibility of a direct and rapid measurement via the simple comparison of the emission spectrum of the plasma induced by laser irradiation of the sample with a calculated spectrum. This approach presents a unique tool in analytical chemistry, opening new perspectives for many applications requiring rapid and low-cost measurements, such as environmental monitoring, food safety, materials recycling and quality control in the industry.

However, calibration-free LIBS is still considered a qualitative or at best semi-quantitative analysis technique due to its analytical performance that was not clearly established. This study, carried out in the frame of a collaboration between the LP3 laboratory and Cetim Grand Est, aimed to assess the analytical performance of calibration-free LIBS for two types of materials of great interest in industry : glasses and alloys. Therefore, all the errors associated to compositional measurements are taken into account, and a rigorous calculation of the error propagation is performed to establish expressions of the analytical error. We show in particular that the main error sources in calibration-free LIBS analysis are the uncertainties associated to the transition probabilities and the error due to the apparatus response. When self-absorbed lines are used for the measurement, several additional error sources appear. They concern the error growth due to the intensity lowering, that depends on the spectral shape of the analytical transition and on the intensity measurement method, and errors associated to the line width and the plasma size. Finally, the evaluation of all these errors allows us to minimize the uncertainty of the analytical measurement via the selection of most appropriate analytical lines. The implementation of a procedure for checking and correcting the spectrometer calibration, based on the exploitation of the laser plasma itself, also improves the precision of the analytical measurement.

When the calibration-free LIBS analysis is performed using an industrial experimental set-up with measurements in air using a spectrometer of reduced resolving power, a lowering of the analytical performance is observed due to the loss of the spectrometer calibration and the inability to perform the calibration correction procedure.

The identification of the main error sources in the context of this study opens new perspectives to be explored in order to improve the analytical performance of calibration-free LIBS measurements, under the most favorable experimental conditions and under industrial analysis conditions.

Keywords : LIBS, laser plasma, spectroscopy, spectrum calculation, elementary analysis, error calculations, self-absorption.

Remerciements

Je voudrais avant tout remercier chacun des membres du Jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait à s'intéresser à ce travail et d'avoir accepté de l'évaluer.

Mes remerciements s'adressent :

A mon directeur de thèse, Monsieur Jörg HERMANN. Ce travail n'aurait pu être fait sans son aide constante. Je suis très reconnaissante pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de l'élaboration de ce travail de recherche. Ses conseils et suggestions ont amplement contribué à l'aboutissement de cette thèse et à la publication des résultats.

A mon co-encadrant de thèse, Monsieur Frédéric PELASCINI. Je suis très heureuse d'avoir pu découvrir la recherche dans le monde industriel avec lui. Merci pour tous les conseils, suggestions et corrections de rédactions.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire LP3 pour leur accueil et leur disponibilité. Merci Max et Olivier d'avoir été disponibles à chaque demande administrative. Merci Alex pour tous les conseils scientifiques et discussions enrichissantes. Merci David et Amélie d'avoir fait partie de mon comité de suivi de thèse. Je remercie aussi Maxime, Thomas et Olga pour tous les moments passés ensemble.

Je remercie également tous les membres du Cetim Grand Est avec qui j'ai passé cette dernière année décisive. Particulièrement Damien, pour toute son aide précieuse dans la manipulation de nouveaux dispositifs expérimentaux.

Je remercie Madame FRANCIA et Monsieur BECKER pour leur disponibilité et leur aide dans les démarches administratives.

Je tiens à remercier mes parents, sans qui je n'aurais pas pu effectuer toutes ces années d'études. Merci grand-père de m'avoir toujours accompagné et encouragé malgré la distance. Merci Maya de m'avoir supporté pendant les derniers mois de ma thèse. Merci à toute ma famille.

Table des matières

I	Introduction	13
1	Introduction générale	14
2	Description de l'analyse LIBS	16
3	Contexte historique de l'analyse LIBS autocalibrée	19
4	Contexte et motivation de la thèse	22
II	Cadre théorique et méthodologie	24
5	Propriétés du plasma induit par laser	25
5.1	Le laser	25
5.2	Ablation laser et génération du plasma	25
5.2.1	Le plasma	26
5.2.2	Processus élémentaires d'échange d'énergie	26
5.2.3	Effet d'avalanche	27
5.2.4	Seuil d'initiation du plasma	27
5.2.5	Expansion du plasma jusqu'à extinction	27
5.3	Lois d'équilibre décrivant l'état du plasma	28
5.3.1	Plasma en équilibre thermodynamique	28
5.3.2	Plasma en équilibre thermodynamique local (ETL)	29
5.4	Spectre d'émission du plasma	29
5.4.1	Profil de raie	30
5.4.2	Profil de raie émis par le plasma	31
5.4.3	Profil de raie observé	32
6	Diagnostic du plasma	34
6.1	Caractérisation de la dynamique d'expansion par imagerie	34
6.2	Mesure de la densité électronique	36
6.3	Mesure de la température	36
6.4	Évolution temporelle des propriétés du plasma	38
7	Analyse LIBS autocalibrée	40
7.1	Modèle de la LIBS autocalibrée	40
7.1.1	Calcul de la composition d'un plasma en ETL	40
7.2	Algorithme de l'analyse LIBS autocalibrée	42

8	Évaluation des erreurs	45
8.1	Évaluation des erreurs dans la littérature	45
8.2	Propagation des incertitudes	46
8.3	Calcul d'erreurs de l'analyse LIBS autocalibrée	47
8.3.1	Incertitude de la fraction massique	47
8.3.2	Incertitude due à l'autoabsorption	50
8.3.3	Incertitude de la largeur de raie	53
8.3.4	Incertitudes associées à la densité électronique et à la température	55
8.3.5	Influence de l'incertitude due aux données spectroscopiques	57
8.4	Conclusion sur le calcul d'erreurs	58
III	Description de l'expérience et outils d'analyse	60
9	Dispositif expérimental au LP3	61
9.1	Choix des conditions expérimentales	61
9.1.1	Source laser	61
9.1.2	Gaz environnant	62
9.2	Description du dispositif expérimental	62
9.3	Spectromètres	63
9.4	Acquisition de l'émission plasma	65
9.4.1	Synchronisation de la porte d'observation avec l'impulsion laser	65
9.4.2	Imagerie rapide	66
9.4.3	Spectroscopie d'émission	67
9.5	Caractérisation des cratères d'ablation	68
9.5.1	Profondeur de cratères	69
10	Dispositif expérimental au Cetim Grand Est	72
10.1	Description générale du dispositif expérimental	72
10.1.1	Porte échantillon	73
10.1.2	Ligne d'injection du laser	73
10.1.3	Collection de l'émission du plasma	73
10.1.4	Éclairage de l'échantillon et pointeur laser	74
10.1.5	Fonctionnement automatisé du dispositif expérimental	74
10.2	Condition atmosphérique	75
11	Étalonnage des spectromètres	76
11.1	Étalonnage spectral	76
11.1.1	Étalonnage spectral préliminaire	76
11.1.2	Correction de l'étalonnage spectral	77
11.1.3	Comportement des différents spectromètres	80
11.2	Étalonnage en intensité	81
11.2.1	Préparation des spectres pour l'analyse	83
11.2.2	Vérification et correction de l'étalonnage en intensité par plasma laser	85
12	Échantillons et éléments d'intérêt	90
12.1	Intérêt de l'analyse des verres	90
12.2	Description des échantillons analysés	91
12.2.1	Échantillons de verres	91
12.2.2	Alliage d'aluminium	91

IV	Résultats et discussion	92
13	Validation de la procédure d'étalonnage des spectromètres	93
14	Validation de l'incertitude de mesure due à l'autoabsorption	95
14.1	Échantillons d'intérêt	95
14.1.1	Diagnostic du plasma	96
14.1.2	Mesure des paramètres d'élargissement Stark	97
14.1.3	Composition élémentaire	98
14.2	Évaluation de l'incertitude due à l'autoabsorption	100
15	Analyse élémentaire dans les conditions idéales	104
15.1	Procédure de mesure à deux délais	104
15.2	Analyses LIBS autocalibrées des échantillons de verres	105
15.2.1	Dimension du plasma	105
15.2.2	Analyse des verres SF5 et NBaK4	106
15.2.3	Analyse des étalons NIST	119
15.3	Analyse LIBS autocalibrée de l'alliage d'aluminium	127
15.3.1	Fractions élémentaires	129
15.4	Évaluation de la précision de la mesure	133
15.4.1	Estimation des incertitudes	133
15.4.2	Performance de la CF-LIBS avec différents spectromètres	135
15.5	Conclusion	136
16	Analyse élémentaire dans des conditions industrielles	137
16.1	Analyse des verres sous air et sous argon	137
16.1.1	Concentration de l'oxygène	138
16.1.2	Diagnostic du plasma	139
16.1.3	Fractions élémentaires	142
16.2	Estimation des incertitudes	145
16.3	Conclusion	147
V	Conclusion générale	148
VI	Annexes	152
17	Détails des calculs d'erreurs	153
17.1	Incertitude sur la mesure de la fraction massique	153
17.1.1	Incertitude de la fraction massique pour matériaux composés de deux éléments	153
17.1.2	Incertitude de la fraction massique pour matériaux composés de trois éléments	153
17.1.3	Généralisation du calcul d'erreurs à M éléments	154
17.2	Incertitude de la densité atomique	155
17.2.1	Cas optiquement mince	155
17.2.2	Cas général	155
17.3	Incertitude de l'épaisseur optique	155
17.4	Incertitude de la largeur spectrale de la raie	156
17.4.1	Incertitude de la largeur calculée du profil de Voigt	156
17.4.2	Incertitude de la largeur de raie déduite de la mesure	157
18	Données spectroscopiques	158

Première partie

Introduction

1 Introduction générale

Le contexte industriel mondial actuel pousse les scientifiques à développer des techniques d'analyse de plus en plus fiables, rapides, efficaces et respectueuses de l'environnement. Le Cetim Grand Est étant un organisme ayant pour objectif principal d'apporter un soutien et des solutions technologiques en prestations industrielles, s'intéresse naturellement aux techniques d'analyse chimique élémentaires les plus innovantes. Le but est de proposer des analyses *quantitatives* de la composition élémentaire de tous types de matériaux, offrant aux entreprises des savoir-faire et des expertises rapides pour les aider à relever les défis de l'industrie de demain.

Par définition, l'analyse élémentaire est le processus dans lequel sont mesurées les fractions atomiques ou massiques des éléments composant un échantillon. Elle est appelée *qualitative* quand seule la présence des éléments dans le matériau est évaluée, ou *quantitative* quand la fraction massique ou atomique de chaque élément est mesurée. On peut trouver beaucoup d'applications qui nécessitent l'analyse élémentaire avec des techniques rapides et in-situ dans divers domaines tels que la surveillance de l'environnement, le recyclage et le traitement des déchets, l'analyse en milieu hostile et le contrôle de qualité dans l'industrie.

La mesure de la composition élémentaire est réalisée par des techniques nécessitant la préparation des échantillons et un étalonnage avec des étalons de composition proche du matériau à analyser. Parmi ces techniques d'analyse, on retrouve au Cetim Grand Est la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) et la spectrométrie de fluorescence des rayons X, connue sous l'acronyme XRF. Chaque application nécessite une technique d'analyse appropriée pour mesurer la composition élémentaire des échantillons. Ainsi, selon l'application visée et les résultats attendus, l'analyse XRF ou ICP sera privilégiée. Ces méthodes d'analyse sont reconnues pour leurs performances analytiques et couramment utilisées au Cetim Grand Est, notamment pour l'analyse des verres, des alliages ou des céramiques, où elles permettent la quantification d'éléments majeurs, mineurs et de trace. Cependant, elles peuvent être longues et destructives, ce qui limite leur champ d'application. Un autre inconvénient que l'on peut rencontrer est la difficulté dans certains cas à détecter les éléments légers tels que le bore, le lithium, et des éléments volatils tels que le soufre, le chlore et l'arsenic. Les faiblesses de ces techniques d'analyse traditionnelles ont suscité au Cetim Grand Est un intérêt pour une technique alternative qui est en plein essor depuis ces dernières années : la spectroscopie du plasma induit par laser, connue sous l'acronyme LIBS pour « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy ». Cette technique est rapide, peu destructive, nécessite peu voir pas de préparation de l'échantillon et permet la détection de tous les éléments du tableau périodique.

Si le Cetim Grand Est investit depuis plusieurs années dans l'analyse LIBS, c'est que cette technique d'analyse a de sérieux atouts qui lui ont permis d'être utilisée dans de nombreux domaines tels que le biomédical, l'environnement, le patrimoine culturel, la sécurité, la médecine légale, la géologie, l'agroalimentaire et la sécurité. Par exemple, dans le secteur du biomédical, l'analyse LIBS est utilisée pour détecter certains éléments comme le phosphore et le calcium dans l'émail des dents humaines, et sur des tissus cutanés pour détecter des cellules cancéreuses [1]. D'autres analyses qui concernent l'évaluation des minéraux dans le corps humain et la détection d'éléments toxiques dans les organes sont faites afin d'étudier l'influence de l'environnement auquel les personnes étaient exposées [2]. Il existe également un fort intérêt pour l'analyse LIBS dans le domaine de l'environnement où l'on cherche, par exemple, à distinguer les déchets afin de les recycler [3].

Dans leur article de revue, Fortes et al. [4] résument d'autres applications émergentes de l'analyse

LIBS. Ils la décrivent comme étant devenue un outil d'analyse précieux pour le patrimoine culturel. Les performances analytiques recherchées par les spécialistes de ce domaine sont principalement la réponse analytique rapide et la non-destruction des matériaux archéologiques et des œuvres d'art. Dans le domaine de la sécurité, une quantité considérable de travaux concerne l'application de l'analyse LIBS à la détection des résidus d'explosifs [5]. Ici, le principal objectif est de trouver les conditions permettant d'améliorer la sensibilité de l'analyse. Plus récemment, des applications forensiques utilisant l'analyse LIBS ont également été développées. Elles englobent l'analyse des tissus biologiques, des verres, des résidus de coups de feu, des papiers et des encres.

Enfin, l'analyse LIBS est aussi exploitée dans l'analyse des roches, par exemple pour l'estimation des éléments majeurs et mineurs composant des météorites [6]. L'exemple le plus populaire reste le déploiement de cette technique sur la planète Mars à bord du Mars Science Laboratory Rover Curiosity depuis août 2012. L'instrument LIBS, nommé *ChemCam*, est composé de plusieurs modules intégrés contenant tous les instruments optiques pour effectuer l'analyse : un laser pulsé, trois spectromètres dédiés à couvrir différentes gammes spectrales de 240 à 906 nm, des détecteurs CDD, des systèmes de refroidissement et les systèmes électroniques essentiels au traitement des données. *ChemCam* a été conçu pour effectuer une analyse élémentaire rapide des roches et des sols sur Mars à une distance nominale de 7 mètres autour du rover [7]. Il a connu un énorme succès en enregistrant près de 200 000 spectres à partir d'environ 1500 emplacements cibles différents permettant la quantification d'éléments majeurs et mineurs des conglomérats, qui sont des dépôts sédimentaires avec des galets sur Mars. Les analyses LIBS sur Mars ont ainsi permis la détection et la quantification du sodium, du potassium, du silicium et de l'aluminium ainsi que certains éléments de traces dans les roches comme celles du lithium, du baryum, du rubidium et du strontium.

Ainsi, depuis la première démonstration d'un plasma induit par laser sur une surface [8], puis de la faisabilité de l'analyse élémentaire par LIBS [9], la technique a beaucoup progressé. Aujourd'hui, grâce à des sources laser fiables et des spectromètres performants, la LIBS est devenue une technique d'analyse élémentaire de routine pour une large gamme de matériaux tels que les métaux, les plastiques et autres matériaux organiques, les sols, les couches minces et les matériaux nucléaires.

Cependant, malgré tous les avantages de l'analyse LIBS, il faut noter plusieurs phénomènes qui peuvent affecter ses performances analytiques, parmi lesquels la nécessité de l'étalonnage à l'aide d'échantillons de référence, l'autoabsorption et les effets de matrice. Ces différentes observations ont conduit le Cetim Grand Est à s'intéresser à l'analyse LIBS autocalibrée, qui représente une méthode alternative permettant de s'affranchir de la préparation d'échantillons, de l'étalonnage avec des échantillons standards et des effets de matrice. C'est ainsi que nous avons défini le cadre du travail doctoral présenté ici et intitulé « Analyse élémentaire des matériaux par spectroscopie du plasma induit par laser couplée à la modélisation du spectre d'émission : évaluation des performances analytiques pour des verres et des alliages ». L'objectif étant l'évaluation des performances analytiques de l'analyse LIBS autocalibrée de manière précise à travers une étude approfondie de toutes les sources d'erreurs de l'analyse quantitative.

2 Description de l'analyse LIBS

Le principe de l'analyse LIBS est basé sur la vaporisation de la matière sous l'effet d'irradiation par un faisceau laser pulsé qui est focalisé sur la surface du matériau comme présenté sur la figure 2.1. Le rayonnement laser chauffe la vapeur qui est ainsi transformée en plasma de température élevée. Les atomes, les ions et les molécules sont excités par collisions et émettent des photons dont le spectre énergétique est caractéristique de leur structure atomique [10]. Le rayonnement du plasma est collecté par un système optique et analysé à l'aide d'un spectromètre. L'enjeu de l'analyse LIBS consiste à remonter aux fractions élémentaires à partir de l'intensité d'émission des raies spectrales associées.

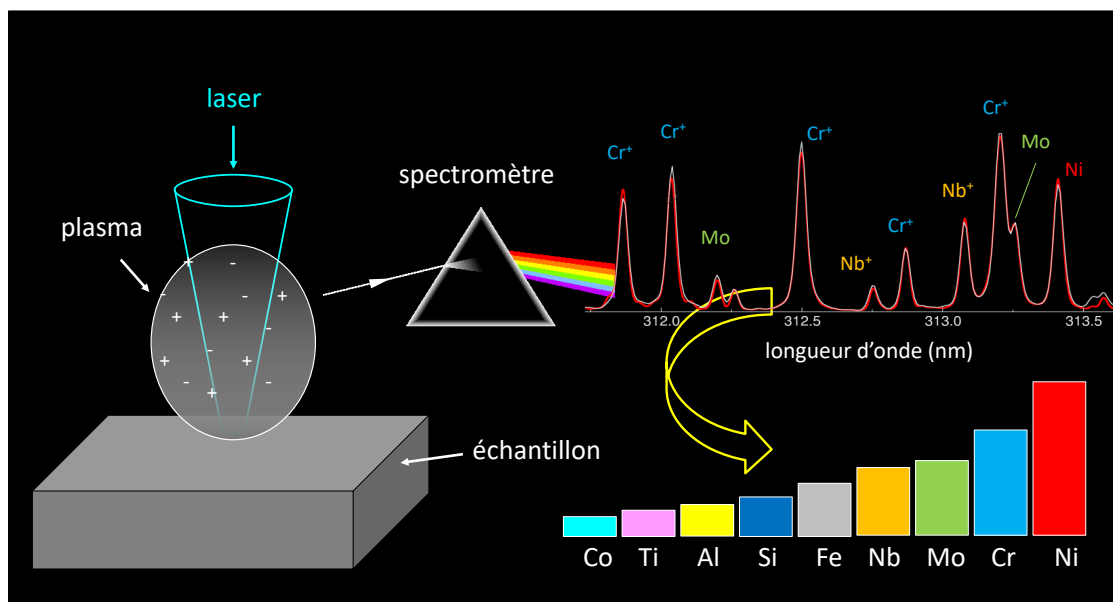


FIGURE 2.1 – Schéma du principe de l'analyse LIBS.

Avantages et inconvénients de la LIBS

Par rapport aux techniques d'analyse traditionnelles, l'analyse LIBS présente des avantages et des inconvénients.

Avantages

Les avantages de cette méthode par rapport à d'autres techniques d'analyse élémentaire sont multiples :

- L'analyse est directe et ne nécessite pas de préparation des échantillons sur un grand nombre de matériaux solides tels que les verres, les céramiques et les alliages.
- L'analyse se fait à distance en utilisant un système optique pour la focalisation du faisceau laser et la capture de l'émission du plasma. Ainsi, l'échantillon peut être distancé de plusieurs mètres de l'analyseur.
- L'analyse est rapide et l'acquisition des spectres peut s'effectuer en temps réel.

- L'analyse peut être faite in situ sous air ambiant. Elle ne nécessite pas de transporter l'échantillon au laboratoire.
- L'analyse est polyvalente et peut s'effectuer sur tous types d'échantillons (solides, liquides ou gaz).
- L'analyse est quasi non-destructive. En effet, l'endommagement des échantillons analysés est très faible et le volume de matière ablatée varie entre quelques μm^3 et $10^4 \mu\text{m}^3$ selon l'énergie laser et le type d'échantillon.
- L'analyse est multi-élémentaire et permet la détection de tous les éléments composant le matériau. Comme les espèces (atomes, ions) de tous les éléments émettent des photons, ils peuvent tous être observés. Plus la plage spectrale observée est large, plus le nombre d'éléments pouvant être observés est grand .

Inconvénients

Les inconvénients associés à l'analyse LIBS sont :

- L'analyse a une limite de détection élevée pour certains éléments.
- La reproductibilité du plasma induit par laser est difficile. Cela est dû aux conditions d'irradiation et à la manière d'effectuer les mesures. Par exemple si la mesure est faite sur un matériau homogène avec 10 tirs sur le même site d'irradiation, la reproductibilité est bien meilleure que si la mesure est faite avec un seul tir sur un matériau hétérogène. La reproductibilité du plasma d'ablation dépend aussi de la maîtrise de la focalisation du faisceau laser (variation de la distance focale ou de l'angle d'incidence).
- Les effets de matrice sont particulièrement sévères dans l'analyse LIBS. Ils induisent des fluctuations sur l'intensité des raies qui rendent l'interprétation des spectres difficile.

Au Cetim Grand Est, les atouts majeurs recherchés dans l'analyse LIBS sont la mesure rapide et peu destructive, permettant d'enregistrer des spectres de différents types de matériaux avec le même dispositif expérimental.

Comme toute autre technique analytique, la LIBS permet de faire des mesures quantitatives après étalonnage à l'aide d'échantillons standards. L'étalonnage consiste à mesurer l'intensité d'émission d'une raie spectrale pour plusieurs échantillons de référence ayant différentes concentrations de l'élément d'intérêt pour tracer l'intensité en fonction de la fraction élémentaire. Idéalement, l'intensité de raie augmente linéairement avec la fraction élémentaire comme illustrée pour la transition Mg I 517,27 nm sur la figure 5.4. Cependant, cette linéarité n'est souvent pas vérifiée comme le montre le comportement de la saturation de l'intensité observée pour la raie Mg I 285,21 nm. L'effet à l'origine de la non-linéarité est communément appelé « autoabsorption ». A cela se rajoute « l'effet de matrice » qui engendre également des modifications lors de la réalisation des courbes d'étalonnage lorsque, pour une valeur de concentration donnée, l'intensité du signal LIBS n'est pas la même dans deux matrices différentes. Cela provient du fait que les matériaux n'ont pas le même comportement vis-à-vis de l'impulsion laser et la génération du plasma, car leurs propriétés physiques sont très différentes.

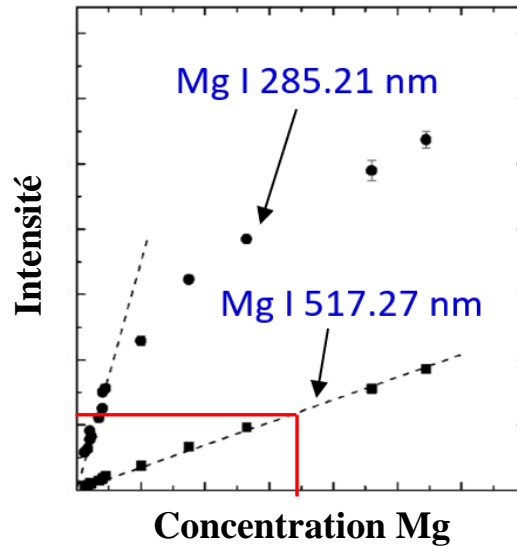


FIGURE 2.2 – Courbes d'étalonnage du magnésium pour deux raies spectrales (Reproduit de [11]).

Pour mieux comprendre la saturation de l'intensité des raies, le tracé des courbes de croissance (ou courbes d'étalonnages) a été étudié [12], [13]. Les courbes de croissance renseignent sur les caractéristiques analytiques des raies spectrales, telles que les limites de linéarité de l'étalonnage et le comportement de saturation dû à l'autoabsorption. Leur simulation donne accès à plusieurs grandeurs caractérisant la transition comme les densités des espèces et l'épaisseur optique.

Cependant, la précision de l'analyse quantitative par LIBS reste limitée par les difficultés d'étalonnage pour beaucoup de matériaux. En effet, l'étalonnage doit être effectué en utilisant des étalons dont la composition est très proche de celle de l'échantillon à analyser. Il faut rajouter à cela la nécessité de connaître préalablement la composition élémentaire et l'étape de préparation des étalons qui présente un coût et un temps non négligeables. Ces difficultés ont motivé le développement des analyses LIBS autocalibrées (Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – CF-LIBS) qui permettent de s'affranchir des courbes d'étalonnage, gagner en rapidité en évitant la préparation d'étalons, et surmonter les difficultés de quantification dues aux effets de matrice.

La CF-LIBS est donc attendue comme une méthode innovante dont les atouts peuvent être mis en avant selon l'application. Dans le domaine industriel, elle peut s'avérer utile si les principaux besoins sont la rapidité des analyses et le moindre coût.

3 Contexte historique de l'analyse LIBS autocalibrée

L'analyse LIBS autocalibrée a été introduite pour la première fois par Ciucci et al. [14] en 1999. Elle repose sur un modèle capable de relier les intensités des raies spectrales émises par le plasma aux concentrations élémentaires du matériau irradié par le laser. Cette approche est basée sur les hypothèses suivantes :

- Le transfert de matière de l'échantillon vers le plasma est stœchiométrique.
- Le plasma est homogène et uniforme.
- Le plasma est en équilibre thermodynamique local.
- L'autoabsorption des raies spectrales est négligeable.

En partant de ces hypothèses, Ciucci et al. [14] ont mis en place un algorithme qui permet de tracer un diagramme de Boltzmann multi-élémentaire à partir des intensités des raies et d'en déduire la composition élémentaire. L'analyse CF-LIBS proposée par Ciucci et al. a suscité un grand intérêt, et de nombreux groupes de recherche ont appliqué la méthode pour mesurer la composition élémentaire de divers types de matériaux solides, liquides et gazeux [15], [16], [17], [18], [19]. Cet enthousiasme a été favorisé par la simplicité de la mise en œuvre de l'analyse CF-LIBS qui l'a rendue accessible à tous les groupes de recherche ayant un système LIBS avec un spectromètre étalonné en intensité.

Cependant, de nombreux résultats obtenus ont rapidement montré les limites de cette méthode. En effet, la médiocre précision obtenue dans de nombreux cas est principalement due à l'approche très simple qui ignore l'autoabsorption et la possible non-uniformité spatiale du plasma. En effet, l'autoabsorption abaisse l'intensité spectrale des raies et conduit ainsi à une sur-évaluation de la fraction élémentaire. Par conséquent, de nombreux groupes de recherche ont proposé des amendements pour améliorer les performances analytiques de l'analyse LIBS autocalibrée.

Lazic et al. [20] ont étudié les raies de calcium et de sodium lors de l'analyse des sols, où l'approximation d'un plasma optiquement mince n'est pas applicable. Aragon et al. ont investigué des raies de fer fortement autoabsorbées pour évaluer l'influence de l'épaisseur optique sur l'intensité des raies [13]. Des calculs de spectres d'émission prenant en compte le transfert radiatif dans les plasmas ont été développés [20], [13] afin de prédire l'intensité des raies spectrales autoabsorbées en fonction des concentrations élémentaires.

Bulajic et al. [21] ont calculé l'abaissement de l'intensité des raies dû à l'autoabsorption pour corriger les courbes de croissance [12]. Avec cette correction, la méthode CF-LIBS a pu être étendue aux plasmas optiquement épais et a conduit à une amélioration significative des résultats d'analyse.

Par la suite, une méthode simplifiée pour quantifier l'effet de l'autoabsorption des raies spectrales a été proposée par El Sherbini et al. [22]. La simplification se situe dans le profil spectral qui est supposé Lorentzien en raison de l'effet Stark qui domine l'élargissement de la plupart des raies émises par le plasma induit par laser. Les corrections étant difficiles à mettre en œuvre, elles sont rarement appliquées et les analyses CF-LIBS sont opérées dans la plupart des cas avec la méthode de Ciucci basée sur le tracé des diagrammes de Boltzmann.

D'autres approches permettant la simulation du spectre d'émission ont été proposées ultérieurement [23], [24], [17]. Basées sur le calcul de la luminance spectrale, ces approches prennent intrinsèquement l'autoabsorption en compte. La plupart d'entre elles reposent sur des solutions analytiques de l'équation

de transfert de rayonnement proposées par Hermann et al. [25].

Toutes les approches de la CF-LIBS mentionnées ci-dessus reposent sur l'hypothèse d'un plasma uniforme à l'équilibre thermodynamique local (ETL). La validité de cette hypothèse pour les plasmas LIBS a été évaluée dans de nombreux travaux. En raison de la variation spatio-temporelle des propriétés du plasma, la vérification des conditions de l'ETL constitue une tâche difficile. De ce fait, la plupart des études sur l'ETL ont été limitées à la comparaison de la densité électronique mesurée à la valeur minimum requise pour l'établissement de l'ETL selon le critère de McWhirter [26]. Ce critère est basé sur l'hypothèse que l'état d'équilibre est établi lorsque les taux d'excitation et de désexcitation collisionnels sont nettement supérieurs aux taux radiatifs. Du critère de McWhirter, il est déduit que la validité de l'état d'équilibre dépend des éléments, et des distributions d'équilibre de Boltzmann peuvent être établies pour certains atomes et ions tandis que d'autres espèces sont dans un état hors équilibre.

Cristoforetti et al. [27],[28] décrivent les principales causes de déviation de l'ETL dans les plasmas LIBS, à savoir les processus radiatifs, transitoires et diffusifs, et les discutent d'un point de vue théorique et expérimental [29]. Ainsi, ils arrivent à la conclusion que les courts délais après l'impulsion laser sont plus favorables à l'établissement de l'ETL que les grands délais.

La validité de l'ETL a également été étudiée numériquement à l'aide de la modélisation collision radiative. Les calculs effectués pour les métaux montrent que l'état d'équilibre est atteint rapidement après l'impulsion laser, et perdu après un temps qui dépend de l'énergie de l'impulsion laser et du gaz environnant. De plus, les calculs confirment que la validité de l'ETL dépend des éléments. Ceci est illustré par la dépendance du critère de McWhirter du plus grand gap d'énergie entre les états électroniques. Ainsi, les atomes avec de grands gaps d'énergie tels que C, H, N et O ont besoin d'une densité électronique plus élevée pour établir l'équilibre que les atomes métalliques ayant de nombreux états électroniques proches les uns des autres.

L'hypothèse sur l'uniformité du plasma est également souvent mise en cause. Par exemple, l'influence d'une distribution spatiale non uniforme de la température du plasma sur la détermination des concentrations élémentaires a été étudiée par Gornushkin et al [30].

Un modèle de plasma à deux zones, représentant le cœur chaud et le volume périphérique froid, a été proposé par Hermann et al. pour décrire le plasma laser non uniforme [25]. Plusieurs travaux ont démontré que la description du plasma à deux zones, chacune caractérisée par son propre état thermodynamique, correspondait bien à la physique du plasma induit par laser sous air ambiant [23], [31].

Hermann et al. [32] montrent que le gaz ambiant a une forte influence sur les distributions spatiales de température et de densités du plasma. En effet, l'ablation laser dans l'argon conduit à un panache d'ablation presque uniforme, alors que des gradients de température et de densité électronique sont mis en évidence sous air ambiant. L'écart est attribué aux propriétés physiques différentes des deux gaz, conduisant à un échange d'énergie entre le panache d'ablation et le gaz environnant plus fort dans le cas de l'air. Ces gradients n'apparaissent cependant que dans une fine zone périphérique. Le cœur de plasma quant à lui semble quasiment uniforme. Dans de nombreux cas, la zone périphérique à basse température contribue principalement au spectre du plasma par absorption, et le caractère non uniforme du plasma peut être ignoré dans l'analyse CF-LIBS si seules des raies de faible épaisseur optique sont utilisées pour les mesures. Néanmoins, pour certains éléments à très faible potentiel d'ionisation, le plasma contient essentiellement les ions de ces éléments dans son cœur chaud, et l'émission des atomes de la zone périphérique contribue de façon significative au spectre d'émission. Ainsi, la description par une seule zone provoque une surestimation de ces éléments.

La question sur le caractère stœchiométrique du transfert de la matière de l'échantillon vers le plasma est cruciale dans l'analyse LIBS autocalibrée. La plupart des approches reposent sur l'hypothèse que la composition élémentaire du plasma est égale à celle de l'échantillon. Seuls quelques auteurs remettent en question le transfert stœchiométrique de la matière en proposant des corrections

pour la vaporisation non stœchiométrique du matériau [33], [34].

En cas d'évaporation thermique, lorsque les phases liquide et gazeuse sont en équilibre thermodynamique, les pressions de vapeur des éléments individuels diffèrent selon l'équation de Clausius-Clapeyron. Par conséquent, les phases liquide et gazeuse ont des compositions élémentaires inégales. Néanmoins, à des taux de vaporisation élevés, il n'y a pas de temps pour la ségrégation, et tous les éléments sont transférés simultanément de la phase solide au plasma. Comme l'analyse des matériaux via CF-LIBS est généralement effectuée avec une fluence laser élevée, dépassant le seuil d'ablation du matériau d'un ou deux ordres de grandeur au moins, le processus de vaporisation peut être considéré en toute sécurité comme étant stœchiométrique [24].

Pour résumer, l'ablation laser est un processus extrêmement complexe qui fait intervenir de nombreux phénomènes physiques qui rendent la prédiction quantitative de la dynamique d'expansion du plasma par la modélisation impossible. Par conséquent, la connaissance des propriétés du plasma pour des matériaux et des conditions d'irradiation laser données nécessitent toujours des études expérimentales. Toutefois, il est possible de décrire l'état du plasma à un instant donné par le modèle d'ETL afin de déduire la composition élémentaire de l'analyse du spectre d'émission. Ainsi, de nombreux travaux ont été réalisés pour étudier la dynamique d'expansion du plasma induit par laser [35] et pour déterminer les conditions expérimentales appropriées pour l'analyse LIBS.

Des études visant à améliorer les analyses LIBS autocalibrées ont abouti à des propositions de correction de différentes possibles défaillances. Nous pouvons les classer en trois catégories : (i) les corrections non requises dans des conditions CF-LIBS typiques, qui comprennent la correction de la vaporisation non stœchiométrique des échantillons et la correction de l'échec de l'équilibre du plasma ; (ii) les corrections requises dans des cas particuliers, comme la modélisation du plasma en prenant en compte sa non-uniformité ; (iii) les corrections obligatoires dont celle de l'autoabsorption est la principale. Tognoni et al. [36] résument les difficultés majeures rencontrées lors de l'application de la CF-LIBS et les nombreux aspects sur lesquels des modifications doivent encore être collectées. Les mêmes auteurs proposent des critères de sélection des raies spectrales appropriées pour les mesures LIBS autocalibrées [37].

Actuellement, toutes les études effectuées ainsi que les corrections réalisées ne donnent pas une idée claire des performances analytiques de l'analyse CF-LIBS. De nombreux types de matériaux ont été analysés sous différentes conditions expérimentales pour quantifier les éléments majeurs, mineurs et les traces. Les résultats obtenus ne permettent pas encore une qualification rigoureuse de l'analyse, et les sources de dégradations des mesures quantitatives ont été réduites aux erreurs expérimentales et aux incertitudes dues aux données spectroscopiques. Ainsi, une étude approfondie des sources d'erreurs et une estimation rigoureuse des incertitudes restent nécessaires.

Certaines publications que l'on peut retrouver dans la littérature s'y sont intéressées depuis le début de l'exploitation de la CF-LIBS comme méthode d'analyse élémentaire. Par exemple, Tognoni et al. [38] ont étudié les sources d'erreurs affectant les calculs dans le traitement des spectres. Les erreurs y sont classées selon leur nature et on peut y retrouver celles dues aux aberrations expérimentales et celles dues aux imprécisions des données spectroscopiques utilisées pour les calculs . Les mêmes auteurs expliquent les conséquences de la mauvaise répétabilité du signal des spectres LIBS, en raison du bruit enregistré simultanément avec le spectre du plasma d'ablation [39]. Les sources du bruit y sont énumérées avec les modifications expérimentales pour les atténuer. De leur côté, Maali et Shabanov [40] proposent une procédure qui permet d'estimer les erreurs dues à l'autoabsorption des raies, mais sans prendre en compte toutes les sources d'erreurs associées à l'épaisseur optique et leur influence sur l'estimation de la fraction massique.

En raison de la diversité de ces approches CF-LIBS et des conditions expérimentales utilisées, il est difficile de faire le bilan des performances analytiques de l'analyse LIBS autocalibrée. Cette absence de qualification a conduit à une méfiance dans le milieu académique et industriel, et la CF-LIBS est considérée par un grand nombre d'acteurs du domaine analytique comme une technique d'analyse qualitative ou au mieux semi-quantitative.

4 Contexte et motivation de la thèse

L'analyse LIBS autocalibrée développée au LP3 [41] a été validée dans de nombreux travaux pour l'analyse d'aciers [42], [43], de verres [44], d'aérosols [16], de couches minces [45] et de certains matériaux organiques [17], [46]. Elle est basée sur le calcul de la luminance spectrale du plasma et la comparaison du spectre calculé au spectre mesuré.

Récemment, les conditions expérimentales ont été trouvées pour lesquelles les conditions de validité du modèle sont particulièrement bien satisfaites [42]. Lorsque l'ablation est produite par laser UV sous atmosphère d'argon, il existe une fenêtre temporelle dans laquelle le plasma est spatialement uniforme et en équilibre thermodynamique local. Ces conditions permettent donc une modélisation simple et précise du spectre d'émission plasma, minimisant ainsi les erreurs de mesure dues à l'invalidité du modèle. Ainsi, il a été possible de rendre les analyses CF-LIBS plus fiables et d'identifier plus précisément les autres sources d'erreur.

Pour le Cetim Grand Est, l'analyse LIBS autocalibrée présente un intérêt double : (i) les analyses certifiées, réalisées au Cetim par technique ICP, nécessitent généralement une première étape qui consiste à préparer des étalons ayant une composition proche du matériau à analyser. La composition du matériau obtenue par analyse LIBS autocalibrée permettrait donc de mieux cibler la préparation des étalons et ainsi gagner du temps ; (ii) le Cetim pourrait élargir sa gamme de services en proposant, en plus des analyses ICP très précises ($\leq 1\%$), des analyses de précision inférieure, mais plus rapides et moins coûteuses.

Mais pour réaliser des mesures quantitatives fiables par CF-LIBS, le Cetim Grand Est a besoin de connaître les performances analytiques associées à la technique. L'évaluation des erreurs sur les mesures des fractions élémentaires a donc été au centre de ce travail de thèse qui s'est déroulé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (LP3) à Marseille et le Cetim-Grand-Est dans le but d'évaluer les performances analytiques de l'analyse LIBS autocalibrée de manière rigoureuse. Une étude approfondie des sources d'erreurs est faite en prenant en compte toutes les erreurs dues au calcul et à la mesure. En utilisant le formalisme mathématique de propagation des incertitudes, l'influence des diverses sources d'erreur sur le résultat analytique est évaluée.

L'évaluation des erreurs analytiques en fonction des propriétés du plasma et des données spectroscopiques permet de réduire les incertitudes en choisissant les bonnes raies spectrales et les conditions expérimentales appropriées. Cela permet de faire progresser la méthodologie de l'analyse CF-LIBS et de faire évoluer cette technique vers son application dans le monde industriel.

Les matériaux considérés durant cette thèse sont principalement des verres et des alliages. La validation de l'analyse LIBS autocalibrée et l'évaluation de ses performances analytiques sont d'abord faites dans les conditions de fonctionnement optimisées en laboratoire, et ensuite réalisées dans les conditions industrielles afin de conclure sur l'apport de cette technique pour les besoins du Cetim Grand Est.

Les résultats des travaux menés au cours de cette thèse sont présentés dans les quatre prochaines parties de ce manuscrit.

— La partie II est consacrée au cadre théorique. Les propriétés du plasma induit par laser y

sont rappelées, et les moyens mis en œuvre pour son diagnostic sont décrits. Le modèle à la base des mesures LIBS autocalibrées est rappelé, et l'algorithme de calcul itératif présenté. Le formalisme d'évaluation des erreurs - qui est la partie théorique du travail de thèse - est détaillé par la suite. Toutes les sources d'erreurs de mesures y sont énumérées et estimées pour les matériaux d'intérêt. L'influence de l'autoabsorption y est discutée de manière particulière, la considérant comme étant un point important dans l'estimation des erreurs.

- Dans la partie III sont présentés les dispositifs expérimentaux servant à l'analyse du plasma produit par laser. Les conditions expérimentales appliquées au LP3 et au Cetim Grand Est y sont détaillées et la procédure d'enregistrement qui précède le traitement des spectres obtenus y est présentée. Dans cette partie est expliquée aussi la méthode d'étalonnage des spectromètres utilisés pour l'acquisition des spectres. Les échantillons analysés par LIBS autocalibrée sont également décrits ainsi que la motivation du choix des verres et alliages pour évaluer les performances analytiques de la CF-LIBS.
- Les résultats sont présentés et discutés dans la partie IV. Ils concernent principalement l'analyse élémentaire à l'aide des spectres enregistrés au LP3 dans les conditions expérimentales les plus appropriées, mais également des analyses complémentaires réalisées à l'aide de spectres obtenus dans des conditions industrielles au Cetim Grand Est. Une étude comparative avec différents spectromètres est présentée afin d'évaluer l'influence du pouvoir de résolution spectrale sur la performance de l'analyse CF-LIBS. Puis la performance analytique de la CF-LIBS est discutée de façon générale sur la base de l'évaluation de toutes les sources d'erreur présentées dans la partie II. Cette discussion nous amène à proposer des moyens à mettre en œuvre pour minimiser ces erreurs.
- La conclusion générale de la thèse est présentée dans la partie V, où sont d'abord rappelés les principaux résultats de l'évaluation des erreurs de l'analyse LIBS autocalibrée. Des recommandations sur les conditions expérimentales sont ensuite données, afin de permettre le choix du dispositif approprié pour une analyse CF-LIBS performante. Puis, une conclusion sur le choix des raies spectrales sur la base de l'évaluation des erreurs est présentée. Enfin, les perspectives de recherche et les améliorations attendues de l'analyse LIBS autocalibrée sont discutées.

Deuxième partie

Cadre théorique et méthodologie

5 Propriétés du plasma induit par laser

L'ablation d'un matériau par un laser impulsif en régime nanoseconde conduit à la formation d'un plasma de haute température qui interagit avec l'impulsion laser. Dans le but de décrire les phénomènes mis en jeu, ce chapitre est consacré aux rappels théoriques des processus physiques entrants en action pendant l'interaction laser-matière ainsi qu'à la description des grandeurs caractéristiques du laser et du plasma d'ablation. Le chauffage du plasma et son expansion dans le gaz environnant sont présentés, et les relations d'équilibre qui régissent les distributions d'espèces au sein du plasma sont rappelées. Un exemple de spectre d'émission d'un plasma induit par laser est présenté puis les différents processus d'élargissement des raies spectrales sont décrits.

5.1 Le laser

Les expériences sont menées à l'aide d'un laser impulsif dont les grandeurs caractéristiques sont

- la durée de l'impulsion laser τ_{las} ,
- l'énergie de l'impulsion laser E_{las} ,
- la puissance crête P_c de l'impulsion laser $P_c = E_{las}/\tau_{las}$,
- la fluence F_{las} qui est la densité surfacique d'énergie incidente sur la surface du matériau irradié,
- et l'intensité I_{las} qui est la puissance par unité de surface, obtenue en divisant la fluence par la durée de l'impulsion laser $I_{las} = F/\tau_{las} = P_c/S$.

Pour un laser d'une durée d'impulsion de quelques nanosecondes, la fluence laser minimum nécessaire pour l'ablation est située entre 1 et 10 J.cm⁻² pour la majorité des matériaux.

5.2 Ablation laser et génération du plasma

Le faisceau laser est absorbé par les électrons. Comme le temps de relaxation électron-réseau est nettement inférieur à la durée d'impulsion, le rayonnement laser absorbé peut être considéré comme une source de chaleur [47]. Lorsqu'un matériau est irradié par un faisceau laser suffisamment intense, un plasma est généré sur la surface du matériau. L'ablation est caractérisée par un transfert de masse stoechiométrique de l'échantillon solide vers le plasma. La composition élémentaire du plasma correspond donc à celle de l'échantillon [24], [48].

On peut distinguer six étapes successives dans la formation du plasma [49] :

1. L'énergie laser absorbée chauffe la matière dans un volume caractérisé par la longueur de pénétration optique.
2. L'élévation de la température conduit à la diffusion de la chaleur vers l'intérieur du matériau.
3. Lorsque la température atteint le point d'ébullition, une partie du matériau est éjectée sous forme de vapeur ou de particules. L'expansion rapide de la matière génère une onde de choc qui se propage dans le milieu environnant.
4. Le faisceau laser interagit avec le panache d'ablation partiellement ionisé qui est ainsi chauffé et transformé en un plasma fortement ionisé.

5. Après l'impulsion laser, le plasma se refroidit au cours de son expansion, et les ions se recombinaient en atomes neutres. La phase de recombinaison est également caractérisée par des réactions chimiques et la formation de molécules et d'agrégats dont l'importance dépend de la nature du matériau vaporisé.
6. Une fraction de la matière ablatée est redéposée sur la surface de l'échantillon au voisinage du cratère induit par le laser.

5.2.1 Le plasma

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé. Il est caractérisé par son degré d'ionisation $\alpha = n_e/(n_e + n_n)$ où n_e est la densité électronique, et n_n la densité de particules neutres. Le plasma est globalement neutre, mais un écart de la neutralité peut être observé au sein du plasma dans un petit volume, caractérisé par la longueur de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}}. \quad (5.1)$$

Ici ϵ_0 désigne la permittivité diélectrique du vide, k_B la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire et T_e la température des électrons. Pour un plasma d'ablation laser ayant une densité électronique de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} et une température de 10^4 K , la longueur de Debye est de 20 nm.

Lorsqu'un champ électromagnétique perturbe le plasma, il engendre localement un écart à la neutralité. Le champ électrique associé à cet écart génère une force de rappel qui pousse les électrons à rétablir la neutralité. Les oscillations des électrons ainsi engendrées sont caractérisées par leur fréquence appelée la pulsation plasma

$$\omega_p = \frac{v_e}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad (5.2)$$

où v_e et m_e désignent respectivement la vitesse thermique et la masse de l'électron. Pour un plasma de densité électronique de 10^{17} cm^{-3} , la pulsation plasma est de $2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Considérant une impulsion laser de pulsation ω_L , la densité électronique pour laquelle la pulsation plasma égale la pulsation laser est appelée densité critique. Quand la densité électronique atteint la densité critique $n_c = \omega_L^2 m_e \epsilon_0 / e^2$, le plasma devient opaque pour le rayonnement laser.

5.2.2 Processus élémentaires d'échange d'énergie

Les particules au sein du plasma échangent de l'énergie par différents processus collisionnels et radiatifs [11]. Parmi les processus collisionnels, on retrouve l'excitation et la désexcitation collisionnelle, au cours desquelles un électron libre entre en collision avec une particule lourde (atome ou ion), induisant un changement de son état électronique vers un état énergétiquement supérieur ou inférieur. La collision peut également provoquer l'ionisation de la particule lourde, ou la recombinaison avec un électron. Lors de la recombinaison à trois corps, l'excès d'énergie est dissipé par l'accélération d'une troisième particule se trouvant à proximité. Ce processus collisionnel dépend de la densité électronique.

Lors des processus radiatifs, l'énergie est échangée par l'émission ou l'absorption d'un photon. On retrouve l'émission spontanée et stimulée au cours desquelles une particule lourde dans un état excité transit nécessairement vers un état de plus basse énergie en émettant un photon, et l'absorption au cours de laquelle une particule lourde transit d'un état inférieur vers un état supérieur dont le gain d'énergie correspond à l'énergie du photon.

Une particule chargée freinée émet un rayonnement appelé *bremstrahlung*. Lors du processus radiatif appelé absorption par effet de *bremstrahlung inverse* (BI), une particule chargée absorbe du rayonnement lors d'une collision. On retrouve aussi dans les processus radiatifs deux phénomènes inverses d'échange d'énergie qui sont l'ionisation radiative, où un atome ou une molécule est ionisé par absorption d'un photon, et la recombinaison radiative qui correspond à la capture d'un électron par un ion.

5.2.3 Effet d'avalanche

Dans le cas de l'ablation laser nanoseconde, le plasma est généré essentiellement dû au chauffage des électrons par effet de *bremstrahlung inverse*. Les électrons primaires qui provoquent l'initiation du plasma sont dus à l'ionisation thermique de la matière ablatée. Un électron est accéléré par effet *BI* jusqu'à ce que son énergie cinétique soit supérieure au potentiel d'ionisation des particules environnantes. Il effectue alors une collision ionisante générant ainsi un second électron libre. Les deux électrons sont ensuite accélérés par effet *BI* pour effectuer à leur tour des collisions ionisantes. La même procédure se répète provoquant ainsi une avalanche électronique qui conduit à la formation du plasma.

Le gain d'énergie d'un électron est proportionnel à l'intensité du laser et l'efficacité du chauffage par *BI* dépend de la longueur d'onde du rayonnement [50].

5.2.4 Seuil d'initiation du plasma

L'avalanche électronique et la formation du plasma nécessitent une intensité laser dépassant une certaine valeur minimum, appelée *seuil d'initiation* ou *seuil de claquage* [51], [52]. Le seuil de claquage est conditionné par la nécessité que le gain d'énergie par *BI* doit être supérieur aux pertes d'énergie. Dans le cas d'un plasma pré-ionisé tel que le plasma d'ablation laser, les pertes d'énergie des électrons sont dominées par les collisions élastiques avec les atomes et les ions.

Pour les impulsions laser nanoseconde, le seuil de claquage est généralement inférieur au seuil d'ablation. Par conséquent, l'ablation est accompagnée de la formation d'un plasma pour la plupart des matériaux.

5.2.5 Expansion du plasma jusqu'à extinction

Le panache d'ablation est caractérisé par des valeurs initiales de densité, de température et donc de pression très élevées. Il s'expand rapidement dans le gaz ambiant, et sa température ainsi que sa densité diminuent. En raison de cette dynamique, le spectre d'émission du plasma évolue comme illustré sur la figure 5.1.

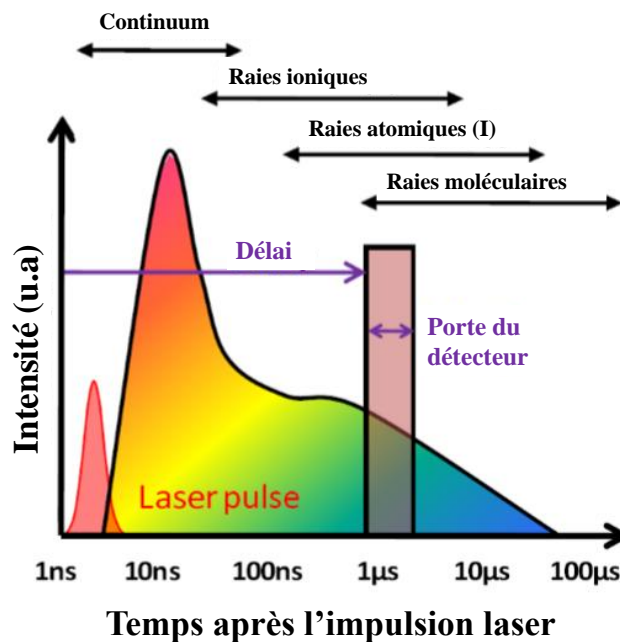


FIGURE 5.1 – Évolution temporelle de l'émission d'un plasma induit par laser (Reproduit de [10]).

On peut y distinguer deux types d'émission plasma dont le rapport d'intensité change en fonction du temps. Aux premiers instants après l'impulsion laser, la densité électronique du plasma est élevée. Ainsi, le spectre émis est dominé par un continuum, souvent appelé *fond continu*, composé par le rayonnement de recombinaison et par le bremsstrahlung (voir §5.2.2). Au cours de l'expansion du plasma, la densité électronique décroît et les atomes se désexcitent par des processus d'émission et de désexcitation collisionnelle, en émettant un spectre de raies caractéristique des espèces ioniques, atomiques et moléculaires. Au début, l'émission des raies est dominée par des raies ioniques. Avec le temps, le plasma se recombine et l'émission est dominée par des raies atomiques.

5.3 Lois d'équilibre décrivant l'état du plasma

5.3.1 Plasma en équilibre thermodynamique

Le plasma est dit en équilibre thermodynamique complet (ETC), si tous les processus collisionnels et radiatifs sont contrebalancés par leurs processus inverses : c'est le principe de micro-réversibilité. Le plasma est alors caractérisé par une seule température T , et décrit de façon simplifiée par des lois statistiques d'équilibre : les lois de Maxwell, de Boltzmann, de Saha et de Planck.

La loi de Maxwell donne la répartition des vitesses des particules.

La loi de Boltzmann prédit la statistique de peuplement des niveaux d'énergie des espèces dans le plasma. Ainsi, la densité de population d'un état électronique n_i s'écrit

$$n_i = n^z \frac{g_i}{U^z(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \quad (5.3)$$

où n^z est la densité de l'espèce de charge z , E_i et g_i sont respectivement l'énergie et le degré de dégénérescence du niveau i et $U^z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}$ la fonction de partition. A faible température, les densités de population des niveaux excités sont négligeables par rapport à celle de l'état fondamental et la fonction de partition est donnée par le poids statistique de l'état fondamental.

La loi de Saha décrit l'équilibre d'ionisation en donnant le rapport entre les densités de deux espèces d'états d'ionisation successifs. Elle est donnée par

$$\frac{n^{z+1} n_e}{n^z} = 2 \frac{U^{z+1}(T)}{U^z(T)} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_z^*}{k_B T}}, \quad (5.4)$$

où $E_z^* = E_z - \Delta E_{api}$ avec E_z le potentiel d'ionisation de l'espèce de charge z , ΔE_{api} l'abaissement du potentiel d'ionisation dans le plasma et h la constante de Planck.

Par rapport à un atome ou un ion isolé, l'espèce dans un plasma voit son énergie d'ionisation réduite due à l'interaction avec des particules chargées. Cet abaissement doit également être pris en compte dans le calcul de la fonction de partition où la somme inclut seulement les niveaux pour lesquels l'énergie est inférieure à E_z^* . Selon Griem [53], l'abaissement du potentiel d'ionisation peut être calculé par

$$\Delta E_{api} = \frac{(z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda_D} = 2,95 \times 10^{-8} z \sqrt{\frac{n_e (cm^{-3})}{T(K)}} eV. \quad (5.5)$$

L'équilibre du rayonnement incluant les processus d'émission et d'absorption au sein du plasma est décrit par la loi de Planck. Cette loi donne la luminance spectrale du corps noir en fonction de la température suivant la relation

$$B_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}, \quad (5.6)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

5.3.2 Plasma en équilibre thermodynamique local (ETL)

Le plasma de laboratoire n'est généralement pas en équilibre thermodynamique complet, car sa taille est inférieure à la longueur caractéristique d'absorption, au moins pour une partie du spectre. Il n'y a donc pas d'équilibre entre les processus d'émission et d'absorption. Néanmoins, si les taux radiatifs sont négligeables devant les taux collisionnels, le principe de micro-réversibilité est conservé pour les processus collisionnels et le plasma peut être en « équilibre thermodynamique local » (ETL). Les lois de Maxwell, de Boltzmann et de Saha sont alors valables, mais le rayonnement n'est plus décrit par la loi de Planck.

Les processus collisionnels étant dominés par les collisions avec les électrons, l'établissement de l'état d'ETL est conditionné par une valeur minimale de la densité électronique. Selon le critère de McWhirter [26] un plasma homogène et stationnaire est en ETL si

$$n_e(\text{cm}^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3, \quad (5.7)$$

où T est la température exprimée en Kelvin, et ΔE le plus grand écart d'énergie entre niveaux adjacents d'une espèce, exprimé en eV. Le critère de McWhirter dépend donc de l'élément considéré dans le plasma. Pour de nombreux éléments, une densité électronique de 10^{16} cm^{-3} est suffisante pour assurer l'ETL. Mais d'autres éléments tels que le carbone et l'hydrogène nécessitent $n_e \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La validité de l'équilibre thermodynamique local est conditionnée par des critères supplémentaires sur l'évolution spatio-temporelle du plasma [54], [55]. Les gradients doivent être suffisamment faibles et l'évolution temporelle suffisamment lente pour que l'état d'équilibre puisse être atteint. Ces conditions sont généralement satisfaites pour des plasmas produits par laser dans des conditions typiques des expériences LIBS.

5.4 Spectre d'émission du plasma

L'intensité et la forme spectrale des raies d'émission peuvent être reliées aux densités des espèces, à la température et à la densité électronique (voir §5.2.5). Une partie d'un spectre d'acier enregistré à plusieurs délais est illustrée sur la figure 5.2 (a). On peut y observer les raies atomiques du fer dans la gamme spectrale 423-426,5 nm. Chaque raie a une intensité qui diffère d'une transition à une autre. On y observe aussi le changement du rapport d'intensité entre les raies dû à la variation de la température pour chaque temps de mesure. Une partie d'un spectre de verre enregistré à plusieurs délais est illustrée sur la figure 5.2 (b). On peut y observer une raie atomique de calcium et une raie ionique de plomb dans la gamme spectrale 422-426 nm. Le changement de la largeur de raie en fonction du temps est bien illustré pour la raie du plomb. On verra par la suite que cette variation est due à la diminution de la densité électronique avec le temps.

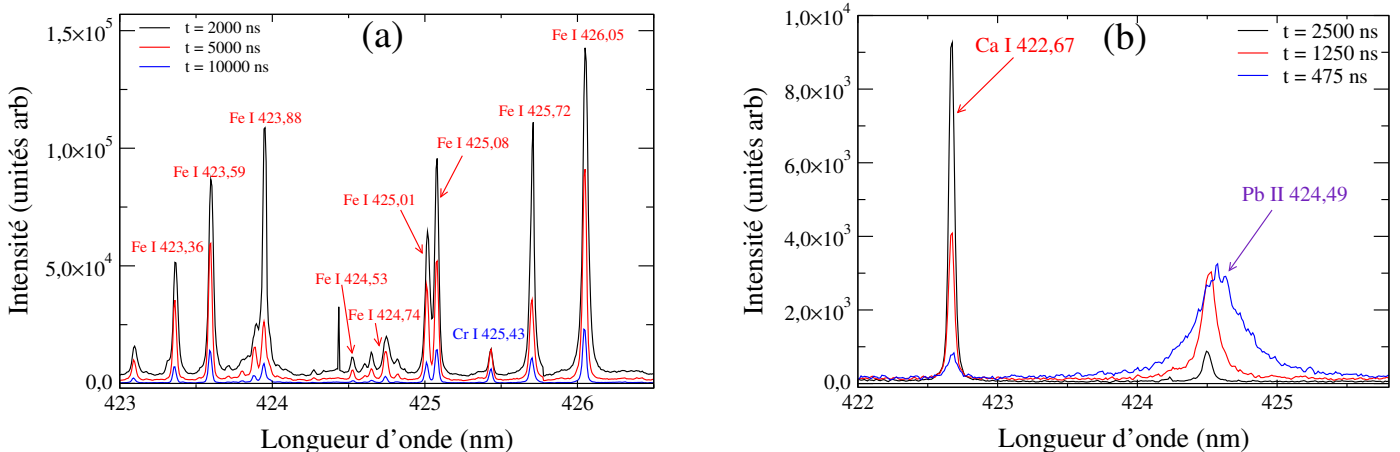


FIGURE 5.2 – Spectres d'acier (a) et de verre (b) enregistrés à différents délais.

5.4.1 Profil de raie

Élargissement de raie dans le plasma

Dans un plasma de température et de densité électronique élevées, les raies spectrales sont élargies essentiellement par effets Doppler et Stark.

Élargissement Doppler

L'élargissement Doppler est provoqué par l'agitation thermique des particules émettrices au sein du plasma. La pulsation de la radiation émise par une particule appartenant à une classe de vitesse donnée est décalée selon l'effet Doppler. Dans un plasma en ETL, les particules en mouvement possèdent une distribution maxwellienne des vitesses. Cela conduit à un élargissement gaussien du profil spectral de la raie. Le profil de Gauss centré sur la longueur d'onde λ_0 s'écrit

$$P_G(\lambda) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\sigma\sqrt{2}}\right)^2}, \quad (5.8)$$

où $\sigma = \Delta\lambda/2\sqrt{2\ln 2}$ avec $\Delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur. La largeur à mi-hauteur du profil due à l'effet Doppler est donnée par

$$w_d = \lambda_0 \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{Mc^2}}, \quad (5.9)$$

où M et T sont respectivement la masse atomique et la température cinétique de la particule émettrice.

Élargissement Stark

Les particules chargées perturbent les niveaux électroniques des particules émettrices lors des collisions. Cette perturbation entraîne un élargissement et un déplacement spectral des raies, appelés effet Stark. Depuis sa découverte en 1913, d'innombrables études ont été menées pour mesurer l'élargissement Stark de nombreuses raies, et pour développer la description théorique de l'effet [56], [57], [58], [59]. Ces études se poursuivent toujours, comme l'illustrent de nombreuses publications récentes sur le sujet. Malgré tous ces efforts, des paramètres d'élargissement Stark sont inconnus ou connus avec une faible précision pour de nombreuses raies. Cela est dû principalement à deux causes : (i) les calculs sont extrêmement complexes, notamment pour des atomes de nombre atomique élevé, et les incertitudes associées aux paramètres d'élargissement Stark calculés sont élevées ; (ii) la mesure des paramètres d'élargissement Stark est difficile en raison des variations spatio-temporelle des plasmas et de l'absence d'une méthode de référence pour la mesure de la densité électronique des plasmas atmosphériques fortement ionisés.

Pour les raies non-hydrogénoïdes, la largeur Stark est proportionnelle à la densité électronique. En négligeant la dépendance de la température, on peut calculer la largeur Stark par

$$w_s = 2\omega_s \frac{n_e}{n_e^{ref}}, \quad (5.10)$$

où ω_s est la mi-largeur due à l'effet Stark correspondant à la densité électronique de référence n_e^{ref} , appelé paramètre d'élargissement Stark.

L'élargissement de raie par effet Stark est caractérisé par le profil de Lorentz

$$P_L(\lambda) = \frac{\frac{2}{\pi\Delta\lambda}}{1 + \left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\Delta\lambda/2}\right)^2}. \quad (5.11)$$

Le profil résultant de la combinaison des deux processus d'élargissement Doppler et Stark est un profil de Voigt, obtenu par la convolution des profils de Gauss et de Lorentz. Il est possible de calculer le profil de Voigt numériquement ou utiliser une fonction pseudo-Voigt qui est une expression analytique permettant une description très proche du profil de Voigt.

5.4.2 Profil de raie émis par le plasma

Les photons émis par les espèces ont une probabilité non-négligeable d'être réabsorbés en raison de la densité élevée du plasma produit par ablation laser. Dans ce cas, les raies spectrales des espèces sont dites autoabsorbées et leur épaisseur optique n'est plus négligeable. L'autoabsorption provoque l'élargissement des raies d'émission et la diminution de leur intensité [60], [61].

Transfert de rayonnement

Considérons un milieu d'indice de réfraction n , traversé par un flux lumineux $I(z)$ suivant l'axe z . La variation de l'intensité du flux lumineux $dI(z)$ sur un petit volume d'épaisseur dz est décrite par l'équation de transfert de rayonnement

$$n(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{I_\lambda(z)}{n^2(z)} \right) = \epsilon_\lambda(\lambda, z) - \alpha(\lambda, z) I_\lambda(z), \quad (5.12)$$

où ϵ_λ est le coefficient d'émission spectrale et α le coefficient d'absorption du milieu [62]. Pour un plasma $n \approx 1$, l'équation du transfert de rayonnement 5.12 devient

$$\frac{dI_\lambda(z)}{dz} = \epsilon_\lambda(\lambda, z) - \alpha(\lambda, z) I_\lambda(z). \quad (5.13)$$

En intégrant l'équation de transfert de rayonnement 5.13 pour un plasma uniforme et en ETL, nous obtenons sa luminance spectrale [63]

$$B_\lambda(\lambda) = B_\lambda^0(1 - e^{-\alpha(\lambda)L}), \quad (5.14)$$

où L est la taille du plasma le long de l'axe d'observation, et B_λ^0 est la luminance spectrale du corps noir qui est liée aux coefficients d'émission et d'absorption par la relation de Kirchhoff $\epsilon_\lambda(\lambda)/\alpha(\lambda) = B_\lambda^0$. L'absorption est caractérisée par l'épaisseur optique $\tau = \int_0^L \alpha dz = \alpha(\lambda)L$. Le coefficient d'absorption est donné par

$$\alpha(\lambda) = \pi r_e \lambda_0^2 f_{lu} n_l P(\lambda) [1 - e^{\frac{-hc}{\lambda_0 k_B T}}], \quad (5.15)$$

où r_e est le rayon classique de l'électron, n_l la densité de population du niveau d'énergie l [64] et f_{lu} la force de l'oscillateur d'absorption de la raie.

Le profil de raie normalisé $P(\lambda)$ est calculé en tenant compte des effets d'élargissement Doppler et Stark [65]. Selon leurs contributions, le profil de raie est décrit par une fonction gaussienne, lorentzienne ou par un profil de Voigt. Dans un plasma atmosphérique fortement ionisé, l'élargissement de raie par effet Stark est souvent dominant.

Calcul du spectre

Le calcul de la luminance spectrale selon l'équation 5.14, permet de distinguer deux cas limites :

Cas optiquement mince ($\tau \ll 1$) où l'autoabsorption est négligeable, l'équation 5.14 devient

$$B_\lambda(\lambda) = \epsilon_\lambda(\lambda)L = \epsilon_{ul}P(\lambda)L, \quad (5.16)$$

où ϵ_{ul} est le coefficient d'émission de la raie donné par

$$\epsilon_{ul} = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ul} n_u. \quad (5.17)$$

Ici A_{ul} est la probabilité de transition et n_u la densité de population du niveau u .

Cas optiquement épais ($\tau \gg 1$), dans lequel l'équation 5.14 devient

$$B_\lambda(\lambda) = B_\lambda^0. \quad (5.18)$$

La luminance spectrale est dans ce cas indépendante de la taille du plasma et ne dépend que de la température [66].

A titre d'exemple, les spectres enregistrés pour l'ablation laser de l'acier sont présentés sur la figure 5.3 (a) à deux temps différents. Ils sont comparés à des spectres calculés dans trois fenêtres spectrales contenant des raies de forte intensité (b). Il est montré que les raies les plus intenses saturent à la luminance spectrale du corps noir en accord avec l'équation 5.18.

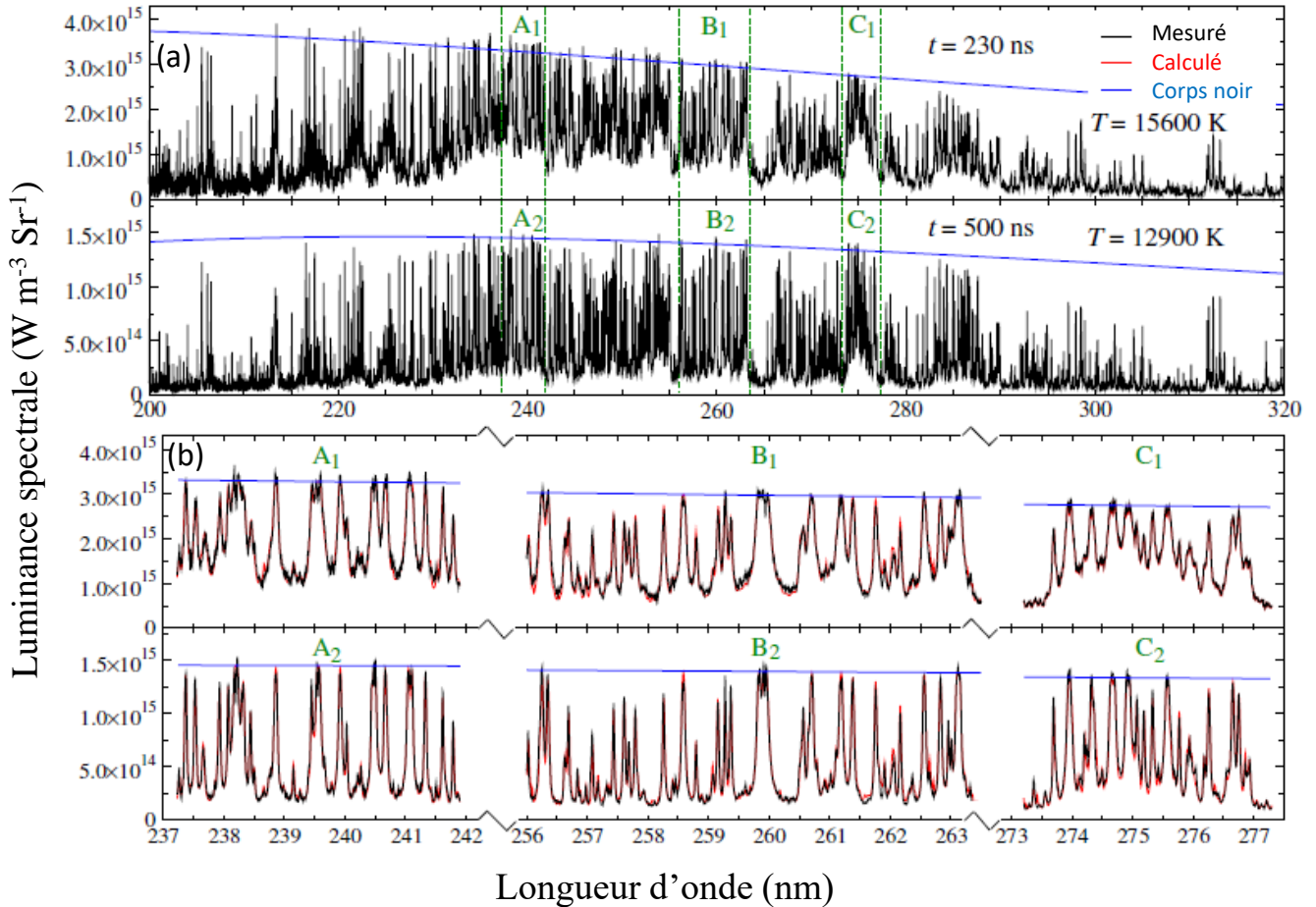


FIGURE 5.3 – Spectres enregistrés lors de l'ablation laser de l'acier sous argon à différents temps (en noir). Les raies les plus intenses saturent au niveau du rayonnement spectral du corps noir (en bleu). L'excellent accord avec la luminance spectrale calculée (en rouge) en utilisant la relation 5.14 démontre la validité du modèle basé sur l'hypothèse d'un plasma uniforme en ETL (Reproduit de Hermann et al. [42]).

5.4.3 Profil de raie observé

Un spectromètre est utilisé pour disperser le rayonnement suivant l'énergie des photons afin de séparer spatialement les différents composants spectraux sur le détecteur. On obtient ainsi un spectre qui est caractérisé par le pouvoir de résolution de l'appareil qui dépend de la largeur de la fente ou du trou d'entrée du spectromètre, des propriétés du réseau de diffraction et de son éclairage, de la taille des pixels du détecteur, et des aberrations du système optique. L'appareil induit donc un élargissement spectral qui est souvent modélisé par une fonction gaussienne. Le spectre mesuré est alors la convolution du spectre émis par le plasma avec le profil spectral de l'appareil.

Afin de comparer le spectre calculé au spectre mesuré, la luminance spectrale calculée selon l'équation 5.14 est convoluée avec le profil spectral de l'appareil $P_{ap}(\lambda)$. L'intensité du spectre calculé est donnée

par

$$B'_\lambda(\lambda) = \int_0^\infty P_{ap}(\lambda - \lambda') B_\lambda(\lambda') d\lambda'. \quad (5.19)$$

A titre d'exemple, le profil de la raie Si I 263,13 nm observé lors de l'ablation laser d'un verre est présenté sur la figure 5.4.

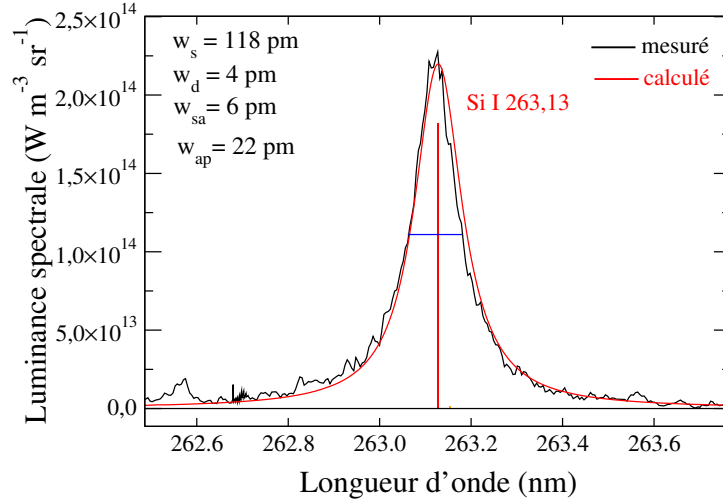


FIGURE 5.4 – Profil de raie Si I 263,13 nm observé à $t = 475$ ns pour l'ablation d'un verre. La simulation est obtenue pour des valeurs de largeur Stark w_s , de largeur Doppler w_d , de largeur due à l'autoabsorption w_{sa} et d'élargissement d'appareil w_{ap} données sur la figure.

6 Diagnostic du plasma

Ce chapitre est consacré aux mesures des propriétés du plasma qui sont nécessaires pour la mise en œuvre de l'analyse LIBS autocalibrée. Dans un premier temps, la caractérisation de la dynamique d'expansion du plasma par imagerie rapide, permettant l'estimation de sa dimension, est décrite. Ensuite, les mesures de la densité électronique et de la température du plasma sont présentées.

6.1 Caractérisation de la dynamique d'expansion par imagerie

La dynamique d'expansion du panache d'ablation est caractérisée par imagerie rapide à l'aide d'une caméra intensifiée couplée à un objectif. Les images du plasma sont enregistrées en variant le délai entre la porte d'observation et l'impulsion laser. L'évolution temporelle du panache d'ablation d'un verre est présentée sur la figure 6.1 pour l'expansion sous argon à deux pressions différentes.

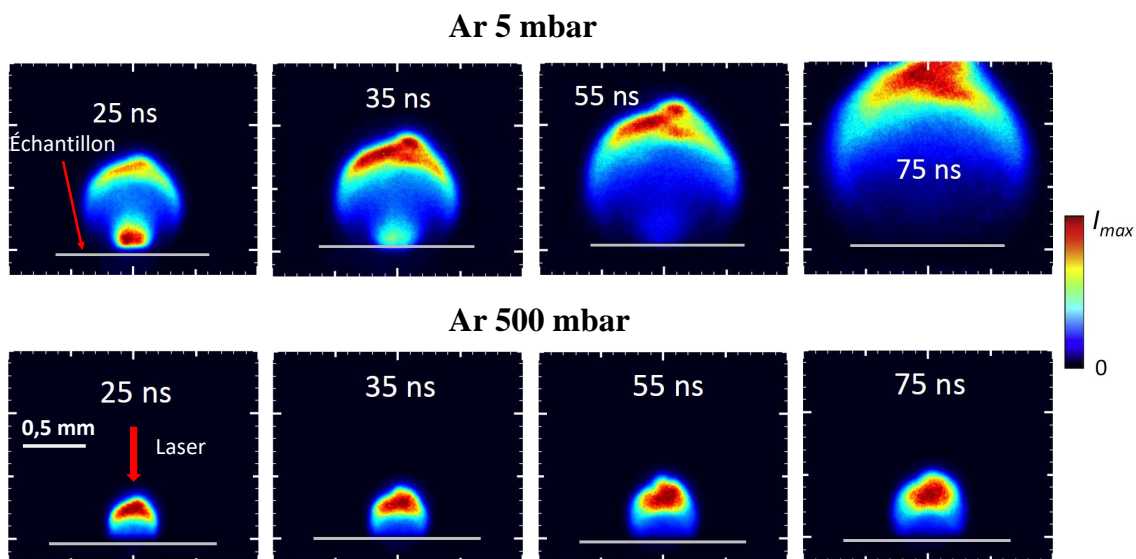


FIGURE 6.1 – Images du plasma enregistrées pour différents délais lors de l'ablation du verre SF5 sous 5 et 500 mbar d'argon. L'échelle en fausses couleurs est adaptée à l'intensité maximale pour chaque image.

A faible pression, le panache d'ablation s'expand dans un volume plus grand et le maximum de l'intensité est observé dans le front de propagation. Sous pression élevée, le panache est plus confiné et garde sa forme quasiment hémisphérique avec une expansion lente. La présence du point lumineux dans le front d'expansion près de l'axe de symétrie du plasma est attribuée à un point chaud dans la distribution spatiale du faisceau laser.

La taille du plasma le long de l'axe optique des observations spectroscopiques est déterminée à l'aide du profil d'intensité extrait de l'image sur l'axe de symétrie du plasma, comme illustré sur la figure 6.2. La position du front du plasma Z_{front} est caractérisée en prenant l'intensité à mi-hauteur de la valeur maximale. Le diamètre du plasma est caractérisé par la distance entre les deux traits en pointillés rouges.

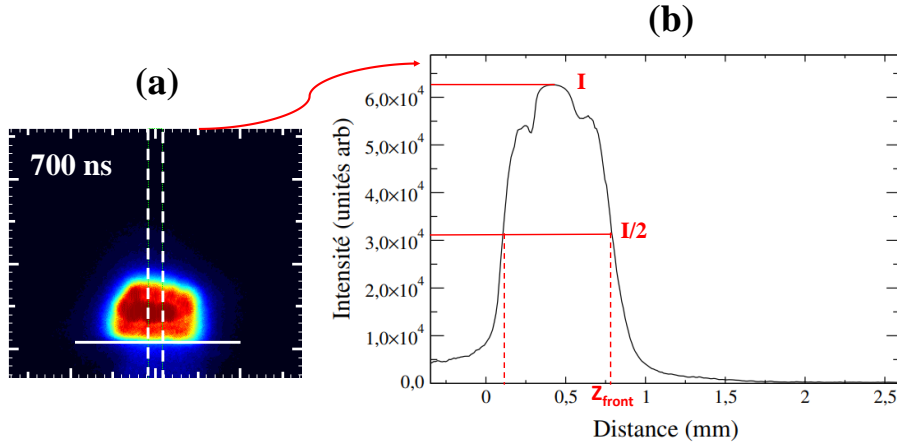


FIGURE 6.2 – Détermination de la position du front de propagation et du diamètre le long l'axe de symétrie d'un plasma de verre à partir du profil d'intensité (b) extrait de l'image sur la zone indiquée par les traits blancs discontinus (a). Le diamètre du plasma est de 0,66 mm.

L'évolution temporelle de la position de front d'un plasma d'acier est comparée sur la figure 6.3 à la propagation de l'onde de choc prédite par le modèle de Sedov-Taylor [67]. Selon ce modèle, la position du front est donnée par

$$Z_{front} = \gamma \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{1/2} t^{2/5}, \quad (6.1)$$

où E_0 est l'énergie initiale déposée par le laser, ρ_0 est la densité massique du gaz environnant et γ est une constante numérique.

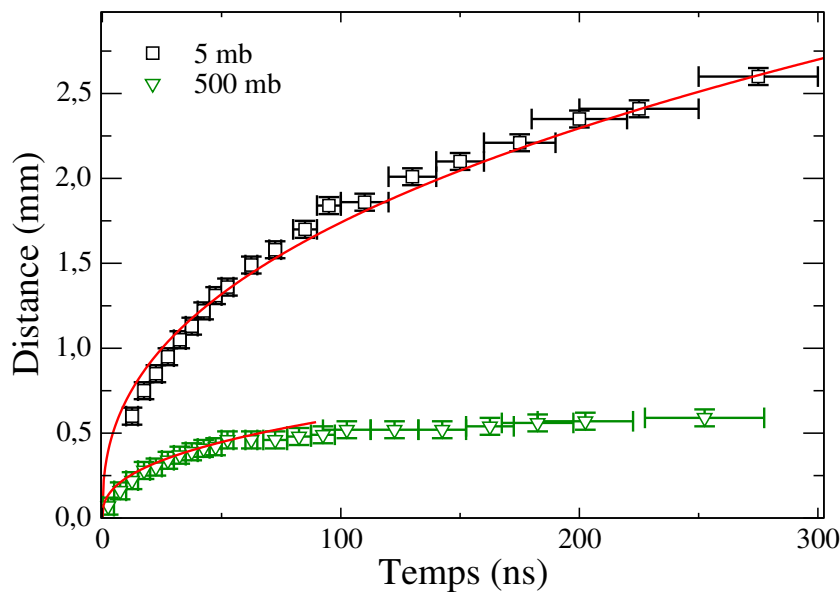


FIGURE 6.3 – Position du front de propagation d'un plasma d'acier en fonction du temps pour l'ablation sous argon à deux pressions différentes. Comparaison avec la position de l'onde de choc calculée à l'aide de l'équation 6.1 représentée par les lignes continues en rouge.

6.2 Mesure de la densité électronique

La densité électronique du plasma est déterminée à partir de l'élargissement Stark des raies spectrales. Pour une raie non-hydrogénoïde, la densité électronique est déduite de la relation 5.10

$$n_e = w_s \frac{n_e^{ref}}{2\omega_s}. \quad (6.2)$$

La mesure de la densité électronique du plasma d'ablation d'un alliage de laiton est illustrée sur la figure 6.4 pour une raie du cuivre. Les valeurs de densité électronique mesurées pour différents délais sont illustrées dans le tableau 6.1 avec les différentes largeurs entrant en jeu.

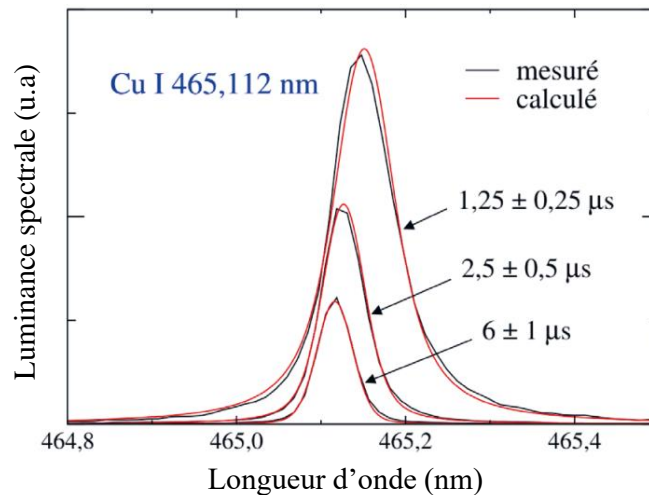


FIGURE 6.4 – Raie de cuivre Cu I 465,11 nm observée à différents temps. L'élargissement et le déplacement vers le rouge observés pour les temps tôt sont dus à l'effet Stark et permettent de mesurer la densité électronique (Reproduit de [68]).

TABLE 6.1 – Densité électronique mesurée à partir de la largeur de la raie Cu I 465,11 nm à différents temps de mesure d'un plasma produit par ablation laser d'une pièce de 20 centimes d'euros.

t (ns)	n_e (10^{16} cm^{-3})	w (pm)	w_s (pm)	w_d (pm)	w_{ap} (pm)
850	19 ± 4	120	98	4,7	46
1250	10 ± 2	88	57	4,5	46
2500	$4,5 \pm 1,2$	62	36	4,2	46
6000	$(1,1 \pm 0,3)$	53	27	3,9	46

Les paramètres Stark nécessaires pour la mesure de la densité électronique sont pris dans la littérature. Pour certaines raies, les paramètres Stark ne sont pas reportés. Il est alors possible de les déterminer à partir d'enregistrements de spectres d'émission d'un plasma spatialement uniforme produit par ablation laser dans des conditions expérimentales appropriées [32], [42], [69], [70].

6.3 Mesure de la température

Le coefficient d'émission d'une raie spectrale (équation 5.17) dépend de la température du plasma via la loi de Boltzmann (équation 5.3)

$$\epsilon_{ul} = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ul} n^z \frac{g_u}{U^z(T)} e^{-\frac{E_u}{k_B T}}, \quad (6.3)$$

où E_u est l'énergie du niveau excité supérieur.

En considérant deux raies d'une même espèce ayant des énergies d'excitation différentes, le rapport de leurs coefficients d'émission est donné par

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2} e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}}, \quad (6.4)$$

où les indices 1 et 2 indiquent l'appartenance aux deux transitions. La température est donc donnée par le rapport des coefficients d'émission des deux raies

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k_B \ln\left(\frac{\epsilon_1 \lambda_1 A_2 g_2}{\epsilon_2 \lambda_2 A_1 g_1}\right)}. \quad (6.5)$$

Dans le cas où l'autoabsorption est négligeable, l'intensité des raies mesurée est proportionnelle au coefficient d'émission et la température peut être déduite de l'équation 6.5 en remplaçant ϵ_1 et ϵ_2 par les intensités. Dans cette thèse, l'autoabsorption est prise en compte en comparant l'intensité mesurée à la luminance spectrale calculée (voir §5.4.2), et le coefficient d'émission est déduit du calcul lorsque le meilleur accord avec le spectre mesuré est obtenu [71].

En pratique, l'intensité du spectre calculé est ajustée à celle du spectre mesuré pour la raie de plus faible énergie d'excitation. Ensuite, la température est variée jusqu'à l'obtention du meilleur accord entre spectres calculé et mesuré pour la raie de plus grande énergie d'excitation comme illustré pour un plasma de verre sur la figure 6.5. Ici, les raies n'appartiennent pas à la même espèce mais à deux espèces de charges successives. Le calcul du rapport d'intensité fait alors intervenir la loi de Saha, et la mesure de T nécessite donc de connaître la densité électronique. La température dérivée du rapport des coefficients d'émission de ces deux raies est $T = 11500 \pm 200$ K.

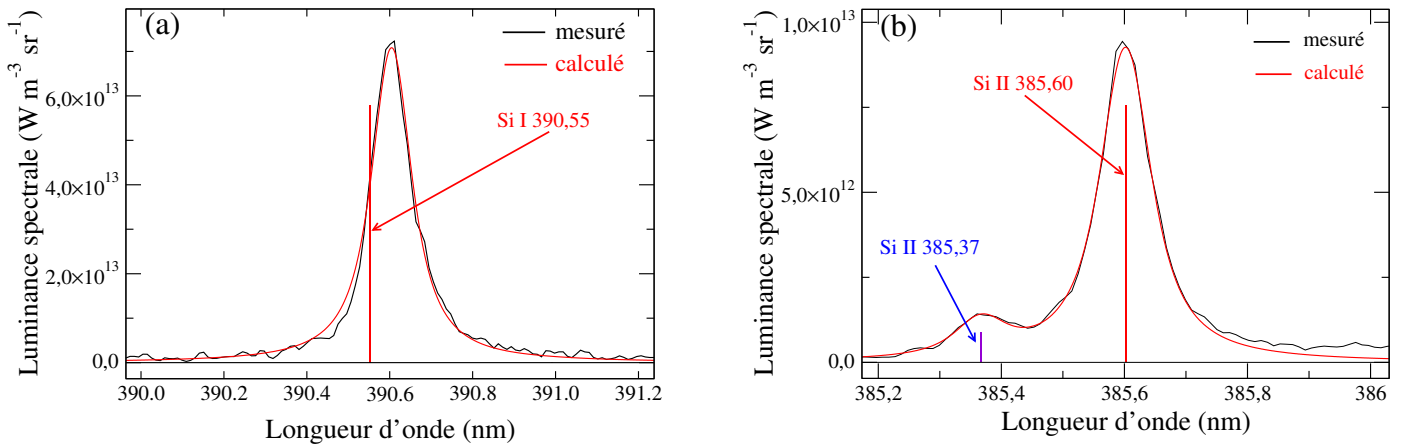


FIGURE 6.5 – Raies de silicium sélectionnées pour la mesure de T dans un spectre de verre SF5 enregistré à un délai de 850 ns.

Diagramme de Boltzmann

En écrivant la relation 6.3 sous forme logarithmique nous obtenons la droite

$$\ln\left(\frac{\epsilon_{ul} \lambda_{ul}}{A_{ul} g_u}\right) = -\frac{1}{k_B T} E_u + \ln \frac{hc n^z}{4\pi U(T)}, \quad (6.6)$$

dont le tracé est appelé le diagramme de Boltzmann [72], [73]. Il permet de déduire la température à partir des mesures d'intensité de multiples raies spectrales, et de vérifier si l'équilibre de Boltzmann existe. Le tracé de Boltzmann peut être étendu à deux ou plusieurs espèces de charges différentes en utilisant la loi de Saha [74]. Un exemple de diagramme de Saha-Boltzmann obtenu à partir de plusieurs raies atomiques et ioniques du fer est présenté pour différents temps sur la figure 6.6. La description précise par une pente unique soutient l'hypothèse d'un plasma en ETL et spatialement

uniforme.

Par rapport à la mesure de température avec deux raies spectrales (équation 6.5), le diagramme de Boltzmann a l'avantage de minimiser l'incertitude de mesure par l'approche statistique basée sur la mesure d'intensité de multiples raies.

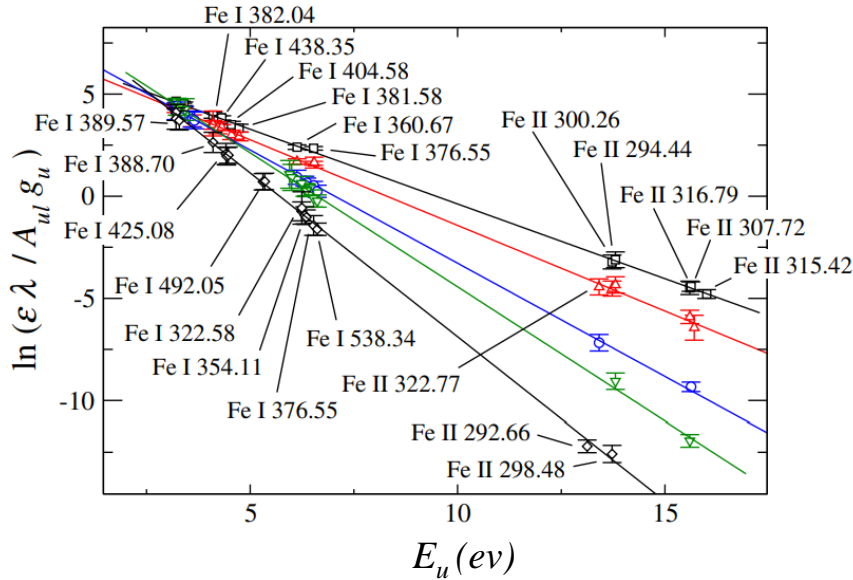


FIGURE 6.6 – Diagramme de Boltzmann des raies de Fe et Fe⁺ pour $t = 0,23 \mu\text{s}$ (carrées), $0,33 \mu\text{s}$ (triangles), $1,25 \mu\text{s}$ (cercles), $2,5 \mu\text{s}$ (triangles inversés) et $6 \mu\text{s}$ (diamants).

6.4 Évolution temporelle des propriétés du plasma

Pour connaître la durée de validité de l'état d'ETL, les évolutions temporelles de la densité électronique et de la température sont étudiées pour chaque échantillon à partir des spectres enregistrés à différents temps. Elles sont présentées sur la figure 6.7 pour les plasmas d'ablation de différents verres. Dans l'intervalle de temps de 200 ns à 10 μs , la densité électronique diminue de près de deux ordres de grandeur à partir d'une valeur proche de 10^{18} cm^{-3} à $n_e \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. En même temps, la température diminue d'environ 16000 K à 8000 K. La valeur minimale de la densité électronique requise pour la validité de l'ETL selon le critère de McWhirter permet de déduire que l'équilibre est établi pour un temps maximal de 1 μs seulement.

On remarque que les valeurs de n_e et T sont presque indépendantes du type de verre, indiquant que les propriétés du plasma produit par laser ne dépendent que faiblement des propriétés du matériau (voir §9.5.1). En effet, la quantité de matière ablatée transformée en plasma chaud est similaire pour les échantillons de verre, et donc indépendante du volume ablaté [44].

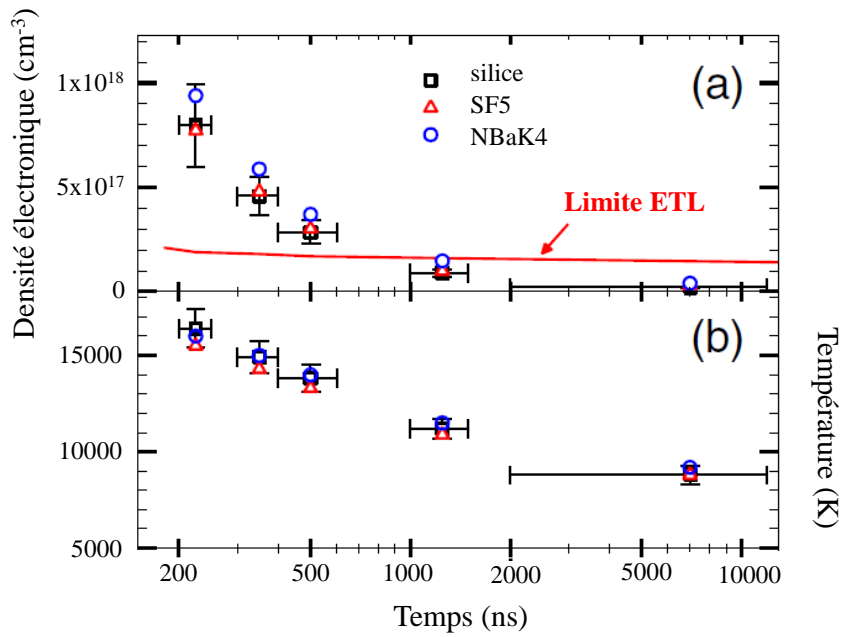


FIGURE 6.7 – Évolution de la densité électronique (a) et de la température (b) en fonction du temps pour les plasmas induits sur des verres SiO₂ (noir), SF5 (rouge), et NBaK4 (bleu). Les incertitudes de mesure de la densité électronique et de la température sont indiquées par les barres d'erreur verticales. Les barres d'erreur horizontales représentent la largeur de la porte temporelle de l'enregistrement des spectres. La courbe en rouge dans (a), représente la valeur minimale de la densité électronique requise pour la validité de l'ETL selon le critère de McWhirter.

7 Analyse LIBS autocalibrée

Nous abordons dans ce chapitre la mise en œuvre des mesures LIBS autocalibrées permettant de déduire la composition élémentaire du matériau à partir du spectre d'émission du plasma induit par laser. Dans un premier temps, les calculs de la composition d'un plasma homogène et en ETL sont présentés. Ensuite, l'algorithme de l'analyse LIBS autocalibrée est décrit en détail.

7.1 Modèle de la LIBS autocalibrée

L'analyse LIBS autocalibrée est basée sur la comparaison du spectre à la luminance spectrale calculée pour un plasma en ETL spatialement uniforme. Le calcul est quasi instantané grâce à l'utilisation d'une solution analytique de l'équation de transfert de rayonnement (équation 5.12) [25]. L'implémentation dans une boucle de calcul itératif permet ainsi d'effectuer en une durée de l'ordre d'une minute le diagnostic du plasma ou la mesure de la composition élémentaire pour des échantillons complexes.

7.1.1 Calcul de la composition d'un plasma en ETL

Un plasma en ETL composé de M éléments dépend de $M + 1$ paramètres qui sont la température et les densités atomiques des M éléments. Dans la gamme de température typique des plasmas LIBS ≥ 5000 K, les molécules polyatomiques ont une abondance négligeable et la densité atomique d'un élément A est donnée par

$$n_A = \sum_{z=0}^{z_{max}} n_A^z + 2 \sum_{z=0}^1 n_{A_2}^z + \sum_{B \neq A} \sum_{z=0}^1 n_{AB}^z, \quad (7.1)$$

où n_A^z et $n_{A_2}^z$ sont respectivement les densités des espèces atomiques et diatomiques homonucléaires de charges z et, n_{AB}^z les densités des espèces diatomiques hétéronucléaires de charge z formées par réactions chimiques avec un autre élément B . La somme comprend toutes les espèces qui ont une abondance significative jusqu'à la charge maximale z_{max} .

Les densités des molécules diatomiques formées par des réactions chimiques entre les éléments A et B sont obtenues à partir de la loi d'action de masse de Guldberg-Waage [75]

$$\frac{n_A^0 n_B^0}{n_{AB}^0} = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} \frac{U_A^0 U_B^0}{U_{AB}^0} e^{-D_0/kT}, \quad (7.2)$$

où U_A^0 et U_B^0 sont les fonctions de partitions des atomes neutres des éléments A et B . U_{AB}^0 est la fonction de partition des molécules diatomiques issues de la réaction chimique entre les deux éléments, D_0 l'énergie de dissociation de la molécule AB dans l'état fondamental et $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ la masse réduite calculée à partir des masses atomiques m_A et m_B des deux éléments.

En résolvant numériquement les équations qui régissent le plasma en ETL [76] (voir le système d'équations de Saha, §5.3), les densités de population de toutes les espèces sont obtenues à partir de la température et des densités atomiques n_A des M éléments. Une fois les densités de toutes les espèces calculées, la densité électronique est obtenue à partir de l'équation de neutralité en additionnant les

densités de toutes les particules chargées

$$n_e = \sum_A^M \sum_{z=1}^{z_{max}} z n_A^z. \quad (7.3)$$

Pour des fins d'application pratique, les densités atomiques n_A des M éléments données par la relation 7.1, peuvent être remplacées par un nombre équivalent de paramètres d'entrée : la densité électronique et les fractions atomiques ou massiques des $M - 1$ éléments. La fraction atomique de chaque élément est obtenue en divisant sa densité atomique par la somme des densités atomiques de tous les éléments. Elle est donnée par la relation

$$C_A = \frac{n_A}{n_{tot}} \quad \text{avec} \quad n_{tot} = \sum_A n_A. \quad (7.4)$$

Ainsi, le plasma en ETL composé de M éléments, est entièrement décrit par $M + 1$ paramètres : la température T , la densité électronique n_e , et les $M - 1$ fractions élémentaires C_A . Le calcul du spectre nécessite en plus la connaissance du diamètre du plasma le long l'axe d'observation qui peut être déduit des images du plasma (voir §6.1). Par conséquent, les mesures LIBS autocalibrées nécessitent au moins $M + 1$ mesures, impliquant au minimum $M + 1$ raies spectrales. Au moins une raie est utilisée pour chacun des éléments M afin de déterminer leurs fractions élémentaires. Au moins une raie supplémentaire est nécessaire pour mesurer la température à partir des intensités relatives de deux raies appartenant au même élément. La densité électronique peut être déduite de l'élargissement Stark d'une des raies déjà utilisées pour la mesure de la fraction élémentaire ou de la température à condition que les paramètres d'élargissement Stark soient connus avec une bonne précision et la largeur de la raie soit mesurable.

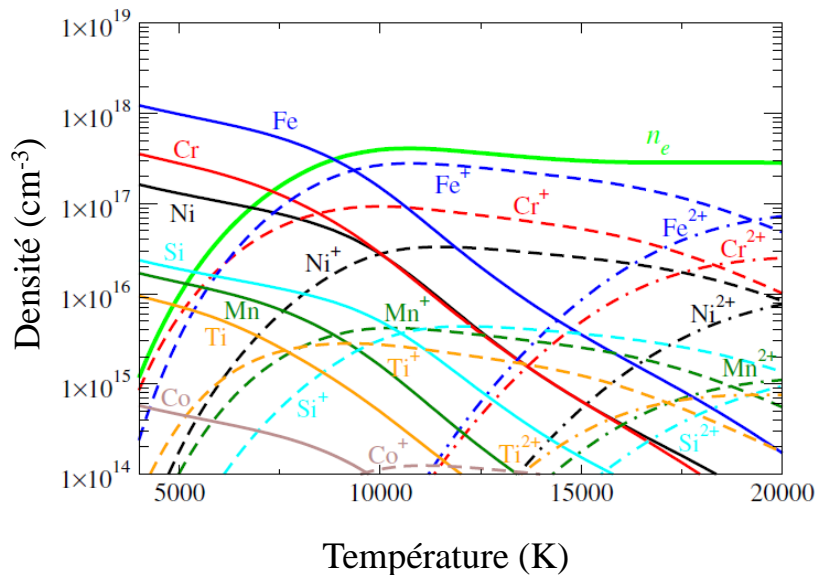


FIGURE 7.1 – Densités des espèces d'un plasma d'acier en fonction de la température, calculées pour l'ETL à pression atmosphérique. La courbe en vert illustre la densité électronique en fonction de la température.

Les densités des espèces les plus abondantes calculées pour un plasma d'acier, sont présentées sur la figure 7.1 en fonction de la température. Les calculs ont été effectués en supposant le plasma à la pression atmosphérique. Les densités d'atomes neutres sont caractérisées par une décroissance monotone avec T . Les densités des ions simplement chargés augmentent jusqu'à $T \approx 10\,000$ K. Pour $T > 10\,000$ K, les espèces ioniques dominent la composition du plasma mais leurs densités diminuent pour satisfaire la condition de pression. Les ions doublement chargés ont des densités négligeables pour $T < 15\,000$ K. Ils dominent la composition du plasma pour $T > 20\,000$ K.

7.2 Algorithme de l'analyse LIBS autocalibrée

Les calculs de la luminance spectrale du plasma et de sa composition présentés dans les paragraphes §5.4.2 et §7.1.1 sont implémentés dans un algorithme itératif permettant de déterminer les propriétés du plasma par l'ajustement du spectre calculé au spectre mesuré [41]. L'algorithme est basé sur deux boucles d'itération, comme le montre le schéma présenté sur la figure 7.2.

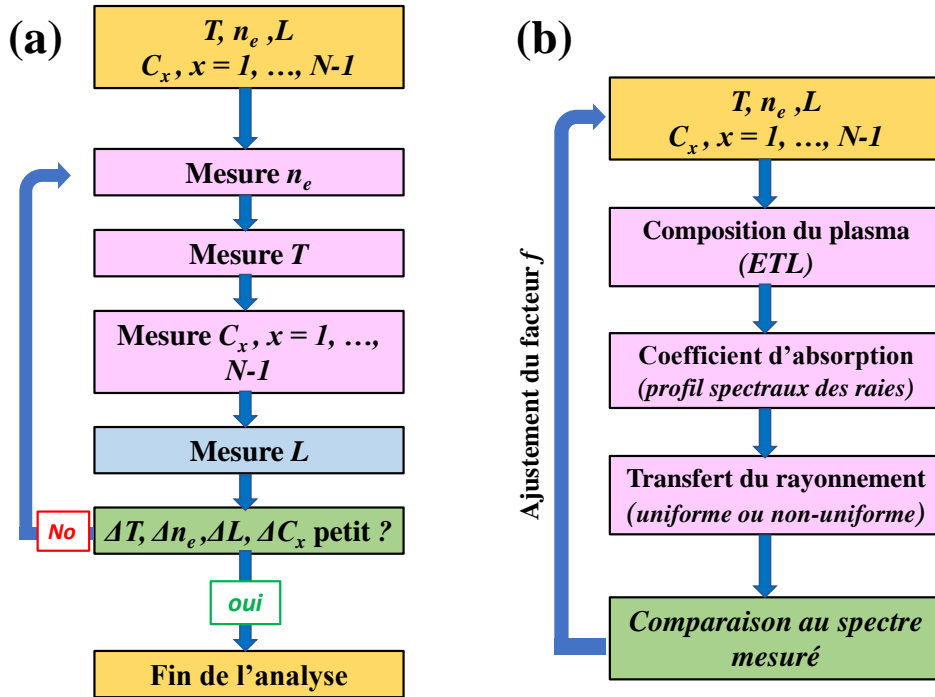


FIGURE 7.2 – Schéma de l'algorithme d'analyse LIBS autocalibrée : (a) boucle principale incluant les mesures successives de la densité électronique, de la température, des fractions élémentaires et du diamètre du plasma. Chaque mesure est effectuée à l'aide de la boucle de calcul (b) en variant seulement le paramètre à déduire [44].

Dans la boucle principale (a), les paramètres caractérisant le plasma, la densité électronique, la température, les fractions élémentaires et la taille du plasma le long de la direction d'observation, sont mesurés successivement. Chaque mesure est réalisée à l'aide de la boucle de calcul (b) en comparant le spectre calculé à celui mesuré et en faisant varier le paramètre d'intérêt. Le paramètre correspondant est déduit du meilleur accord entre les spectres mesuré et calculé en minimisant

$$\chi^2 = \sum_i \frac{[f_p B'_i - I_i]^2}{I_i}, \quad (7.5)$$

où B'_i et I_i sont respectivement les valeurs d'intensité calculée et mesurée au point i du spectre, correspondant à la longueur d'onde λ_i . f_p est un facteur utilisé pour ajuster le spectre calculé au spectre mesuré dans un intervalle prédéterminé pour chaque mesure où l'indice p représente le paramètre mesuré. La somme de l'équation 7.5 prend en compte tous les points qui caractérisent la forme spectrale de la raie considérée pour lesquels $I_i > I_{noise}$, où I_{noise} est un seuil d'intensité déterminé à partir du bruit. Nous prenons $I_{noise} = 3 \sigma$, où σ est l'écart type du bruit.

Le spectre d'émission d'un plasma composé de M éléments dépend de $M + 2$ paramètres : les concentrations relatives de $M - 1$ éléments, la température, la densité électronique et la dimension du

plasma dans la direction d'observation [41].

La boucle principale (a) démarre en partant de valeurs arbitraires de $n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 10^4 \text{ K}$, $L = 0,5 \text{ mm}$, et de concentrations élémentaires égales. Tout d'abord, la densité électronique est déduite de l'élargissement Stark d'une raie appropriée (voir §6.2). Pour cela, le spectre théorique est calculé en variant n_e . Le facteur f_{n_e} est déterminé pour chaque valeur de la densité électronique en ajustant l'intensité calculée et l'intensité mesurée au centre de la raie. La valeur de n_e est alors obtenue du minimum de χ^2 (équation 7.5).

Par la suite, la température du plasma est déduite du rapport des coefficients d'émission de raies spectrales émises par des espèces appartenant au même élément, ayant un écart suffisamment important entre leurs énergies de niveau supérieur (voir §6.3). Comme pour la détermination de n_e , le spectre calculé est ajusté en variant systématiquement T . Le facteur d'ajustement f_T est obtenu en ajustant l'intensité calculée à l'intensité mesurée pour la transition ayant la plus faible énergie d'excitation.

Après la mesure de la température, les fractions relatives des éléments majeurs, mineurs et traces sont ajustées. Le facteur f_{C_x} ici est déterminé en ajustant l'intensité calculée à celle mesurée pour la raie appartenant à l'élément majeur. Pour les $M - 1$ éléments restants, les fractions élémentaires sont obtenues successivement en ajustant l'intensité calculée à l'intensité mesurée pour les raies de chaque élément.

Le dernier paramètre à mesurer est la dimension du plasma dans la direction d'observation L . Elle est déduite du rapport d'intensité entre deux raies d'une même espèce ayant différentes épaisseurs optiques et de préférence des valeurs similaires d'énergies de niveau supérieur et inférieur, comme illustré sur la figure 7.3. Dans cet exemple, la mesure de la dimension du plasma est déduite du rapport d'intensité entre les raies Na I 588,99 et 589,59 nm. Ces raies sont fortement autoabsorbées lorsque la fraction élémentaire atteint une valeur $\geq 1\%$. Leurs épaisseurs optiques diffèrent d'un facteur deux et le rapport d'intensité des raies dépend de la dimension du plasma [figure 7.3 (a)]. Ici, le facteur f_L est obtenu en ajustant l'intensité calculée à l'intensité mesurée pour la raie Na I 589,59 nm dans la plage spectrale indiquée par les traits bleus en pointillés. La valeur de L est déduite du meilleur accord entre spectre mesuré et calculé pour la raie Na I 588,99 nm obtenu par la valeur minimum de χ^2 [figure 7.3(b)].

Une nouvelle itération [figure 7.2 (a)] est ensuite lancée avec les nouvelles valeurs de la densité électronique, de la température, des concentrations élémentaires relatives et de la dimension du plasma. Dans cette seconde boucle d'itération, la précision de la mesure de la densité électronique est améliorée. En effet, le calcul de la luminance spectrale est effectué avec des valeurs plus précises de la température et des concentrations, et donc avec une épaisseur optique calculée plus précisément. L'itération est poursuivie jusqu'à ce que le changement des paramètres Δn_e , ΔT , ΔC_x et ΔL soient petits par rapport à leurs valeurs absolues.

La mesure du diamètre du plasma le long de l'axe d'observation nécessite l'observation de deux raies ayant des épaisseurs optiques significativement différentes pour lesquelles des probabilités de transition et les paramètres d'élargissement Stark sont précisément connus. En pratique, ces conditions sont difficiles à remplir et la valeur de L n'est donc souvent pas mesuré dans la boucle, mais déduit de l'observation du plasma par l'imagerie rapide (voir §6.1).

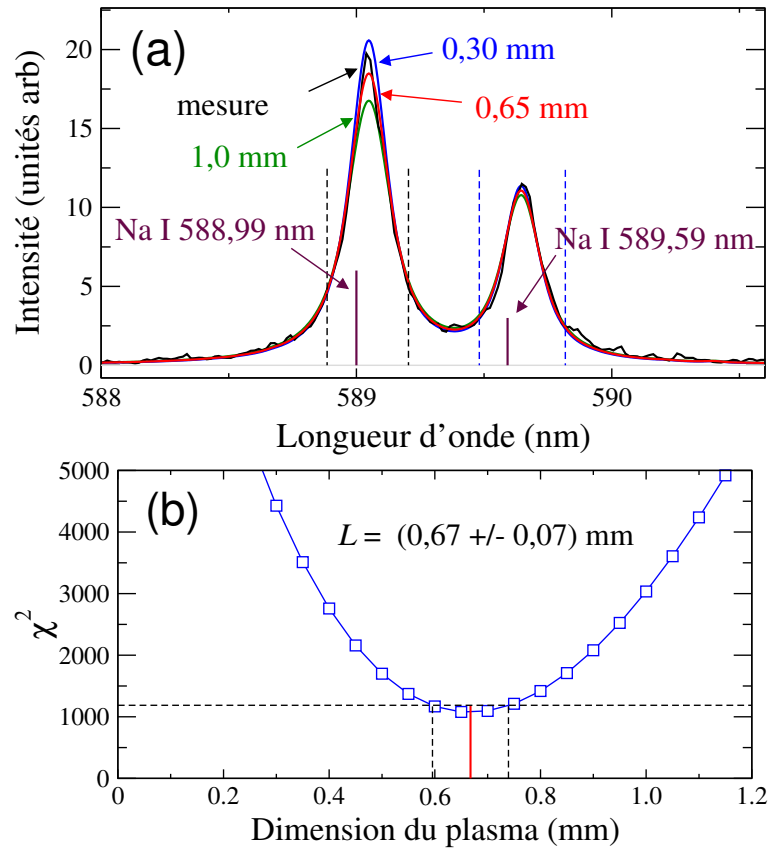


FIGURE 7.3 – (a) Spectre mesuré et spectre calculé pour différentes valeurs de la dimension du plasma. (b) Valeur de χ^2 , caractérisant l'accord entre le spectre mesuré et calculé, en fonction du diamètre du plasma. Le diamètre du plasma déduit est $L = 0,67 \pm 0,07$ mm.

8 Évaluation des erreurs

L'évaluation de la performance analytique des mesures LIBS autocalibrées repose sur l'estimation de l'erreur des fractions élémentaires. Celle-ci peut être obtenue par comparaison avec des valeurs de référence ou par une évaluation détaillée de toutes les sources d'erreurs couplée au calcul de propagation des incertitudes. C'est cette seconde option qui permet d'identifier les principales sources d'erreur et d'améliorer la performance analytique en minimisant ces erreurs. Notons ici que dans la littérature, l'erreur est la représentation de la différence entre une valeur mesurée d'une grandeur et une valeur de référence. L'incertitude quant à elle, évalue quantitativement la qualité d'un résultat de mesure par un écart type. C'est la quantification de la qualité du résultat absolu de la mesure d'une grandeur. Ainsi, le terme « erreur » peut être utilisé lors d'une comparaison entre la fraction élémentaire mesurée et la fraction élémentaire de référence, et le terme « incertitude » pour les valeurs d'erreurs calculées en %.

Ce chapitre est consacré au formalisme de calcul des erreurs afin de pouvoir évaluer l'incertitude analytique des mesures par méthode LIBS autocalibrée. L'objectif est donc de trouver des expressions analytiques de l'incertitude de la concentration élémentaire en fonction des diverses sources d'erreur.

8.1 Évaluation des erreurs dans la littérature

L'évaluation des performances analytiques de l'analyse LIBS autocalibrée s'est avérée être une tâche difficile dans les nombreux résultats rapportés dans la littérature sur deux décennies. La raison est que les analyses sont réalisées sous diverses conditions expérimentales et en utilisant différentes méthodes CF-LIBS. L'analyse LIBS autocalibrée semble donc souffrir d'une performance analytique qui ne permet pas de satisfaire de nombreux utilisateurs. Ceci est illustré par la tendance récente à combiner la CF-LIBS avec un étalonnage en utilisant un seul échantillon standard [77], [78], [79]. D'après les auteurs, l'étape d'étalonnage permet de compenser les incertitudes dues aux données spectroscopiques et à la mesure imprécise de la réponse de l'appareil.

Dans la littérature, l'analyse LIBS autocalibrée est souvent considérée précise pour la quantification des éléments majeurs, et moins précise pour celle des éléments mineurs et des traces. Cette tendance n'est pas attribuée à un manque de validité du modèle. En effet, le caractère stœchiométrique de l'ablation ou l'établissement de l'état d'équilibre dépendent des propriétés physiques de l'élément, et non de son abondance. La faible précision de la quantification des éléments mineurs et des traces est plutôt due à la nécessité de l'ETL qui impose une mesure à court délai pour satisfaire le critère de McWhirter. A ce délai, l'émission continue due à la présence de charges libres empêche la mesure précise des raies de faible intensité provenant des éléments mineurs ou des traces. Malgré ces déductions, plusieurs résultats rapportés souffrent quand même d'une large erreur sur la composition élémentaire en raison d'un manque de validité du modèle, causé par le choix de conditions expérimentales inappropriées. Par exemple, de nombreuses expériences reposent sur des enregistrements de spectres avec un grand délai pour obtenir un rapport signal-sur-bruit élevé [80], [77], [6], [81], [82]. Dans ce cas, l'erreur est due à de faibles valeurs de densité électronique qui ne peuvent pas garantir la validité de l'ETL. D'autres travaux ont donc été réalisés pour évaluer les différentes erreurs dues au faible rapport signal-sur-bruit et au choix du délai d'acquisition des spectres [39], [38], [40], [83].

L'autoabsorption est significative dans les plasmas de grande taille ou de haute densité, lorsque

la longueur caractéristique d'absorption est comparable à la taille du plasma, ou inférieure. C'est typiquement le cas pour les raies émises par les plasmas induits par laser, en raison de la densité élevée du plasma [25]. L'autoabsorption est donc un problème majeur dans l'analyse des matériaux par LIBS autocalibrée, où l'effet est considéré comme la principale source d'erreur de la mesure analytique [84]. Ainsi, des méthodes d'évaluation et de compensation ont été proposées [20], [21]. Plusieurs auteurs rapportent des résultats d'analyses LIBS autocalibrée obtenus dans des conditions optiquement minces, choisissant des raies pour lesquelles l'autoabsorption est négligeable [85], [86]. D'autres auteurs proposent des méthodes de correction qui permettent des mesures analytiques même avec des raies fortement autoabsorbées [87], [40]. Ces approches semblent en opposition avec la «règle d'or» du diagnostic des plasmas, qui préconise de n'utiliser que des raies d'épaisseur optique modérée ($\tau \leq 1$), pour lesquelles des corrections des mesures d'intensité ou de largeur de raie sont possibles avec une bonne précision [88]. Malgré les nombreuses recherches sur les erreurs de mesure dans l'analyse LIBS autocalibrée [39], et le grand intérêt récent pour le rôle de l'autoabsorption [89], [90], [91], [92], l'erreur due à cet effet n'est pas clairement évaluée et le choix des raies de mesures les plus appropriées reste encore arbitraire.

Durant cette thèse, la plupart des expériences LIBS ont été réalisées dans des conditions expérimentales pour lesquelles une modélisation simple et précise du spectre d'émission par le plasma uniforme en ETL est possible, minimisant ainsi les erreurs de mesure dues à l'invalidité du modèle. Elles sont donc négligées tandis que toutes les autres sources d'erreurs sont considérées pour aboutir à l'évaluation de la performance analytique des mesures LIBS autocalibrées.

8.2 Propagation des incertitudes

L'évaluation des erreurs s'appuie sur la propagation des incertitudes décrites en détail dans le livre de Mathieu Rouaud [93]. La fraction élémentaire obtenue par CF-LIBS dépend de plusieurs grandeurs mesurées et calculées, et l'incertitude attribuée à chaque source doit être évaluée pour obtenir l'incertitude analytique. Pour cela, on doit identifier parmi les grandeurs entrant en jeu les variables corrélées et les variables non corrélées. Deux variables sont dites corrélées s'il y a une relation linéaire entre elles. Elles sont donc nécessairement dépendantes l'une de l'autre. Deux variables sont dites non corrélées si elles n'ont pas de relation linéaire entre elles. Il est important de ne pas confondre corrélation et dépendance, car il y a une possibilité où des variables sont dépendantes sans être corrélées.

Supposons une fonction f qui dépend de plusieurs variables $f(X_1, X_2, X_3, \dots)$. Si les variables X_i sont corrélées, l'incertitude de f est donnée par

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial X_1} \right| \Delta X_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial X_2} \right| \Delta X_2 + \left| \frac{\partial f}{\partial X_3} \right| \Delta X_3 + \dots \quad (8.1)$$

Si les variables X_i sont non corrélées, l'incertitude de f est donnée par

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial X_1} \right)^2 \Delta X_1^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial X_2} \right)^2 \Delta X_2^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial X_3} \right)^2 \Delta X_3^2 + \dots} \quad (8.2)$$

8.3 Calcul d'erreurs de l'analyse LIBS autocalibrée

8.3.1 Incertitude de la fraction massique

La fraction massique de l'élément A est donnée par

$$C_A = \frac{n_A m_A}{\rho_{tot}}, \quad (8.3)$$

où n_A est la densité atomique de l'élément dans le plasma (équation 7.1), m_A sa masse atomique et ρ_{tot} la densité massique du plasma donnée par

$$\rho_{tot} = \sum_A n_A m_A. \quad (8.4)$$

L'équation 8.3 montre que la fraction massique d'un élément ne dépend pas seulement de la densité de cet élément, mais également des densités de tous les autres éléments. En pratique, nous mesurons les fractions massiques C_A de $n-1$ éléments, et la fraction du n -ième élément est obtenu par la relation de clôture qui impose que la somme de toutes les fractions élémentaires est égale à 100% : $C_n = 1 - \sum_{i \neq n}^n C_i$.

Pour l'illustration à l'aide d'un exemple simplifié, l'échantillon est considéré dans un premier temps composé seulement de deux éléments. Leurs fractions massiques déduites de l'équation 8.3 deviennent $C_A = m_A n_A / (m_A n_A + m_B n_B)$ et $C_B = m_B n_B / (m_A n_A + m_B n_B)$. En appliquant la procédure standard d'évaluation des erreurs, basée sur les dérivées partielles de la fraction massique par rapport aux densités atomiques n_A et n_B (voir §17.1.1), l'incertitude de la fraction massique de l'élément A est donnée par

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = (1 - C_A) \sqrt{\left(\frac{\Delta n_A}{n_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n_B}{n_B}\right)^2}. \quad (8.5)$$

Le facteur $(1 - C_A)$ illustre que l'incertitude augmente lorsque la fraction massique diminue. Quand la fraction massique s'approche de 100%, l'incertitude tend vers 0. Dans le cas contraire d'une très petite fraction élémentaire, on obtient $1 - C_A \cong 1$, et la contribution des incertitudes des densités atomiques, est pondérée par l'unité.

Ce comportement est illustré par l'analyse d'un échantillon de silicium pur qui contient des traces de bore de quelques ppm. La raie observée pour la mesure du bore est présentée sur la figure 8.1. En utilisant la relation 8.5, le calcul des incertitudes de la fraction massique des 2 éléments donne

$$\frac{\Delta C_{Si}}{C_{Si}} = 0,05\% \quad \text{et} \quad \frac{\Delta C_B}{C_B} = 27\%. \quad (8.6)$$

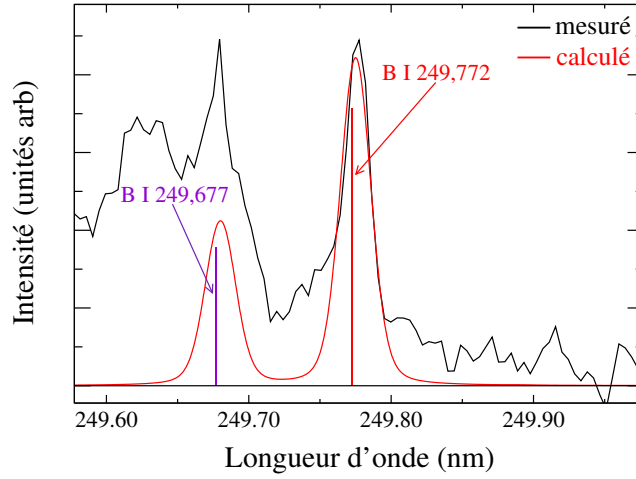


FIGURE 8.1 – Raie B I 249,77 nm utilisée pour la mesure de la fraction élémentaire du bore dans un échantillon de silicium pur. La transition B I 249,67 nm appartenant au même multiplet est interférée avec une raie fantôme provenant de la raie de résonance Si I 250,69 nm observée par l'ordre de diffraction voisin du spectromètre à échelle.

Pour un échantillon de M éléments, l'incertitude de la fraction massique obtenue par généralisation de l'équation 8.5 est (voir §17.1.3)

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \sqrt{(1 - C_A)^2 \left(\frac{\Delta n_A}{n_A}\right)^2 + \sum_{j \neq A}^M C_j^2 \left(\frac{\Delta n_j}{n_j}\right)^2}. \quad (8.7)$$

Le premier terme $\Delta n_A/n_A$ représente la contribution de l'incertitude de mesure associée à l'élément propre A . La pondération par le facteur $(1 - C_A)^2$ montre que cette contribution diminue avec l'augmentation de la concentration C_A . Au contraire, les contributions des incertitudes associées aux autres éléments augmentent avec les fractions massiques C_j correspondantes.

En supposant les incertitudes de densité atomique similaires pour tous les éléments, la contribution de l'incertitude de densité des autres éléments est inférieure à la contribution de l'incertitude de la densité de l'élément A . Ainsi, l'équation 8.7 montre bien que les éléments mineurs ou de trace sont affectés par des incertitudes plus grandes par rapport à celles des éléments majeurs. Cela est en concordance avec le postulat de Gornushkin et al. [87] qui, en partant de la relation de clôture, déduisent que les petites incertitudes associées aux concentrations des éléments majeurs sont supposées générer de grandes incertitudes sur les concentrations des éléments mineurs et des traces.

L'évaluation de l'incertitude de la fraction massique donnée par la relation 8.7 nécessite la connaissance de l'incertitude de la densité atomique en fonction des toutes les sources d'erreur associées à l'analyse LIBS autocalibrée. Nous considérons d'abord le cas simple où l'autoabsorption est négligeable.

Cas optiquement mince

Lorsque l'autoabsorption est négligeable, la luminance spectrale est donnée par la relation 5.16. D'après l'équation 5.4, les rapports entre les densités des espèces n^z sont constants pour des valeurs données de T et de n_e . Ainsi, selon l'équation 7.1, la densité n^z de chaque espèce est proportionnelle à la densité atomique associée à l'élément n_A et enfin, suivant l'équation de Boltzmann 5.3, la densité de population de l'état électronique n_i augmente linéairement avec n_A . En substituant n_u dans l'équation 5.17 par la densité atomique de l'élément n_A , on obtient des relations 5.17 et 5.19

$$n_A = \Theta_1(T, n_e) \frac{I_{line}}{A_{ul} L} \simeq \Theta_1(T, n_e) \frac{I_0 w_m}{A_{ul} L}, \quad (8.8)$$

où I_{line} est l'intensité de la raie intégrée sur le spectre, I_0 l'intensité au centre de la raie et w_m la largeur mesurée de la raie spectrale. $\Theta_1(T, n_e)$ est une fonction dépendant de la température et de la densité électronique qui comprend toutes les constantes, y compris un facteur de correction dépendant de la forme spectrale appliqué à $I_0 w_m$ pour obtenir l'intensité intégrée spectralement de la raie. Contrairement aux probabilités de transition A_{ul} , les données spectroscopiques dont dépend le calcul de $\Theta_1(T, n_e)$, qui sont les énergies d'excitation, d'ionisation et les poids statistiques, ont une grande précision.

En négligeant les incertitudes associées à $\Theta_1(T, n_e)$, l'incertitude de la densité atomique n_A s'écrit

$$\frac{\Delta n_A}{n_A} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}\right)^2}, \quad (8.9)$$

avec $\Delta I/I = \Delta I_{line}/I_{line}$ pour les mesures des intensités intégrées spectralement. Si l'intensité est mesurée au centre de la raie, nous avons

$$\frac{\Delta I}{I} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_0}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta w_m}{w_m}\right)^2}. \quad (8.10)$$

Selon l'équation 5.16, un changement de L modifie l'intensité de toutes les raies optiquement minces par le même facteur. Comme l'analyse LIBS autocalibrée est basée sur des mesures d'intensités relatives, l'incertitude de L n'a pas d'impact sur l'analyse et $\Delta L/L$ est ignorée dans l'équation 8.9. L'incertitude de l'intensité mesurée est

$$\frac{\Delta I}{I} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I^*}{I^*}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R_{ap}}{R_{ap}}\right)^2}, \quad (8.11)$$

où $\Delta I^*/I^*$ est l'incertitude due au rapport signal-sur-bruit et les interférences possibles avec d'autres raies et $\Delta R_{ap}/R_{ap}$ est l'incertitude due à la réponse de l'appareil donnée par

$$\frac{\Delta R_{ap}}{R_{ap}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_{lampe}}{I_{lampe}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_{lampe}}{B_{lampe}}\right)^2}, \quad (8.12)$$

où $\Delta I_{lampe}/I_{lampe}$ est l'incertitude sur l'intensité mesurée des lampes d'étalonnage du spectromètre et $\Delta B_{lampe}/B_{lampe}$ l'incertitude sur l'intensité théorique des lampes fournie par le fabricant. Cette estimation de l'incertitude due à la réponse de l'appareil a cependant une validité limitée pour des spectromètres échelle dont l'étalonnage est très sensible à la température. Ce problème et la solution pour y remédier sont discutés dans §11.

Ainsi, en négligeant les incertitudes associées à Θ_1 (incertitude des mesures de T et n_e et calculs du modèle ETL), la mesure analytique utilisant une raie optiquement mince a deux principales sources d'erreur : (i) L'incertitude de mesure d'intensité incluant l'incertitude de la fonction de réponse de l'appareil, et (ii) l'intervalle de confiance de la probabilité de transition.

Cas général

En multipliant l'expression du coefficient d'absorption 5.15 par le diamètre du plasma L , on obtient l'épaisseur optique

$$\tau(\lambda) = \pi r_e \lambda^2 f_{lu} n_l P(\lambda) [1 - e^{\frac{-hc}{\lambda k_B T}}] L. \quad (8.13)$$

En utilisant la relation entre f_{lu} et A_{ul} et après intégration sur le profil de la raie, l'équation 8.13 devient

$$\tau_0 w_{sd} = C^{st} A_{ul} [1 - e^{\frac{-hc}{\lambda k_B T}}] n_l L, \quad (8.14)$$

où τ_0 est l'épaisseur optique au centre de la raie et w_{sd} est la largeur spectrale de la raie due à l'élargissement Stark et Doppler. Toutes les constantes, y compris le facteur de correction dépendant

de la forme de la raie, sont représentées par C^{st} .

De la loi de Boltzmann (équation 5.3) et de l'équation de Saha (équation 7.1), on déduit que n_l augmente linéairement avec n_A . On peut donc écrire

$$n_A = \Theta_2(T, n_e) \frac{\tau_0 w_{sd}}{A_{ul} L}, \quad (8.15)$$

où $\Theta_2(T, n_e)$ est une fonction dépendant de T et n_e qui inclut toutes les constantes. En négligeant les incertitudes associées à Θ_2 , l'incertitude de la densité atomique n_A s'écrit

$$\frac{\Delta n_A}{n_A} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \tau_0}{\tau_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}\right)^2 + (1 - e^{-\tau_0}) \left[\left(\frac{\Delta w_{sd}}{w_{sd}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 \right]}. \quad (8.16)$$

Ici, le facteur $1 - e^{-\tau_0}$ est inséré empiriquement pour retrouver l'expression du cas optiquement mince (équation 8.9) où $\tau_0 \ll 1$. L'absorption dépendant de la largeur de la raie spectrale w_{sd} et de la dimension du plasma L , l'incertitude de mesure analytique illustrée par la relation 8.16 augmente avec les contributions de $\Delta L/L$ et $\Delta w_{sd}/w_{sd}$ lorsque des raies autoabsorbées sont utilisées pour la mesure. La dimension du plasma est estimée à partir de l'imagerie rapide du panache d'ablation [43] (voir §6.1) ou déduite du rapport d'intensité de deux raies ayant des épaisseurs optiques significativement différentes [44] (voir §7.2). Dans les deux cas, la précision de la mesure est modérée et une incertitude $\Delta L/L$ d'environ 10% est attendue dans le meilleur des cas.

Par rapport au cas optiquement mince (équation 8.9), nous observons deux changements. D'une part, l'incertitude $\Delta I/I$ est remplacée par $\Delta \tau_0/\tau_0$ pour tenir compte de la dépendance non-linéaire entre l'intensité et la densité atomique pour des raies autoabsorbées. D'autre part, des sources d'erreur supplémentaires apparaissent, car la largeur de la raie et la dimension du plasma ont une influence sur l'autoabsorption.

8.3.2 Incertitude due à l'autoabsorption

Dans le but d'évaluer l'influence de l'autoabsorption, on utilise une méthode d'évaluation de la croissance de l'incertitude de la mesure analytique due à l'autoabsorption, basée sur le modèle d'un plasma uniforme et en ETL [94]. Cette évaluation de l'incertitude est valide non seulement pour notre approche autocalibrée qui tient intrinsèquement compte de l'autoabsorption, mais pour toutes les approches basées sur le plasma uniforme et en ETL avec une correction appropriée de l'autoabsorption.

Influence de l'autoabsorption sur l'intensité et la forme spectrale de la raie

L'influence de l'autoabsorption sur la forme de la raie spectrale est illustrée sur la figure 8.2 pour différents profils spectraux. La luminance spectrale calculée selon l'équation 5.14 est présentée dans la rangée (a,b,c), tandis que l'intensité convoluée avec le profil spectral de l'appareil calculée selon l'équation 5.19 est présentée pour deux valeurs différentes de l'élargissement de l'appareil w_{ap} respectivement dans les rangées (d,e,f) et (g,h,i).

La luminance spectrale dans (a,b,c) au centre de la raie augmente avec τ_0 indépendamment du profil spectral de la raie, atteignant une valeur proche de la radiance spectrale du corps noir pour $\tau_0 \simeq 5$. En raison de la faible contribution des ailes du profil gaussien, l'élargissement dû à l'autoabsorption est limité à une étroite plage spectrale (a). Au contraire, un fort élargissement dû à l'autoabsorption se produit pour le profil lorentzien (c). Par conséquent, l'intensité d'émission intégrée spectralement de la raie I_{line} (aire du profil de la raie) du profil lorentzien est beaucoup moins impactée par l'autoabsorption que la valeur I_{line} du profil gaussien. Pour le profil Voigt dont la largeur de Lorentz est trois fois plus petite que la largeur de Gauss (b), l'élargissement dû à l'autoabsorption est caractérisé par deux régimes différents. Pour des petites valeurs de τ_0 , l'élargissement est faible et la forme de la raie suit le profil

gaussien autoabsorbé (a). Pour de grandes valeurs τ_0 , la contribution des ailes de la raie lorentzienne devient dominante et la forme de la raie évolue de manière similaire au profil lorentzien autoabsorbé (c).

Lorsque la luminance spectrale est convoluée avec un profil spectral d'appareil (supposé gaussien) qui a un élargissement égal à la largeur de la raie (d,e,f), l'intensité au centre de la raie est réduite et atteint la luminance spectrale du corps noir à des valeurs de τ_0 plus grandes par rapport à la luminance spectrale non convoluée (a,b,c). La forme de la raie apparaît aussi légèrement modifiée par rapport au cas non convolué. La situation est différente lorsque la luminance spectrale est convoluée avec un profil spectral d'appareil dont l'élargissement est 5 fois plus grand que l'élargissement de la raie (g,h,i). Dans ce cas, la forme de la raie est fortement modifiée par rapport au cas non convoluée. L'intensité au centre de la raie est maintenant corrélée à l'intensité intégrée spectralement qui dépend du profil de la raie. Pour un profil gaussien (g), l'intensité au centre de la raie n'atteint pas le niveau de la luminance spectrale du corps noir, et les deux intensités I_0 et I_{line} saturent alors que la largeur de la raie reste constante. Pour les profils Lorentzien (i) et de Voigt (h), l'intensité au centre de la raie atteint le niveau de la luminance spectrale du corps noir, mais pour des valeurs de τ_0 beaucoup plus grandes que celles qui caractérisent la saturation de I_0 du cas non convolué (a,b,c).

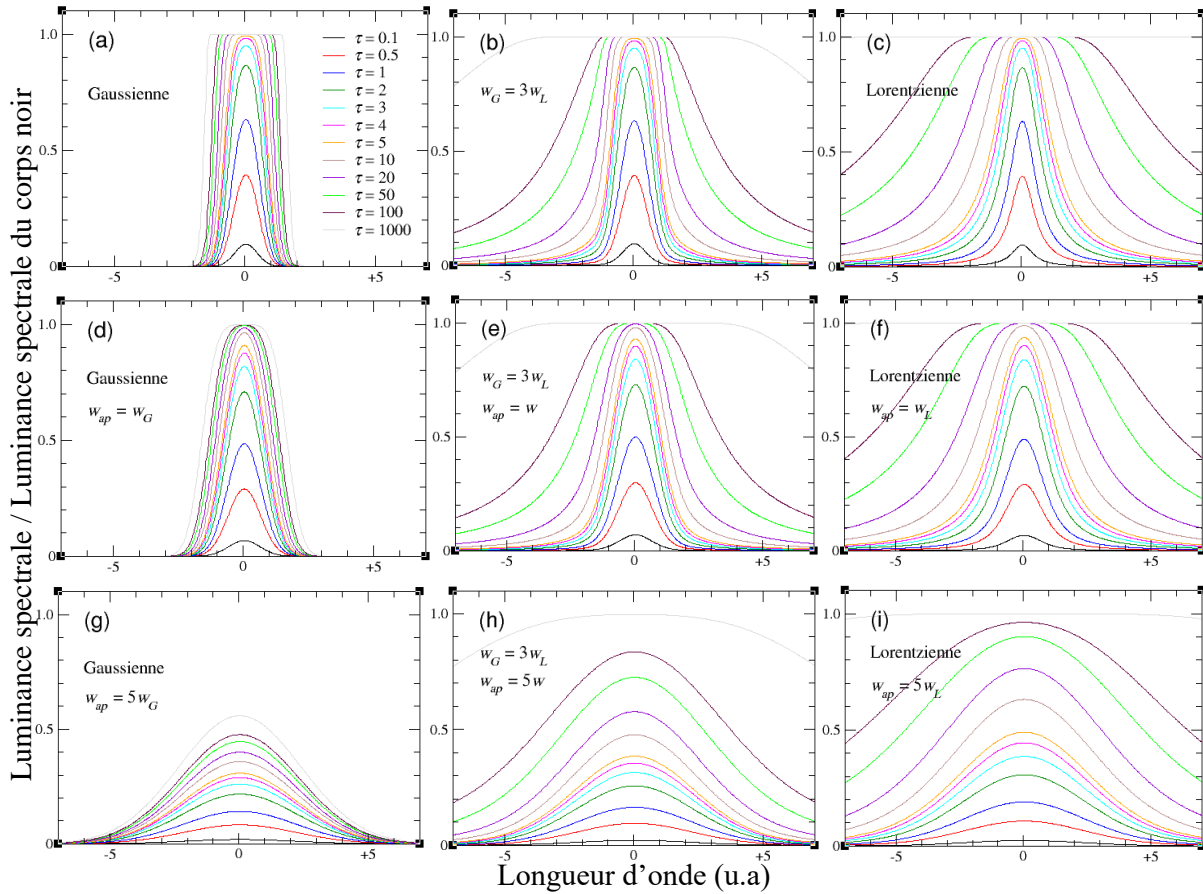


FIGURE 8.2 – Luminance spectrale calculée selon l'équation 5.14 (a,b,c) et intensité convoluée au profil spectral de l'appareil calculée selon l'équation 5.19 (d,e,f,g,h,i) pour différentes valeurs de l'épaisseur optique au centre de la raie τ_0 et pour différentes formes de raie : (a,d,g) profil Gaussien, (b,e,h) profil de Voigt avec $w_G = 3w_L$, (c,f,i) profil Laurentzien. L'intensité convoluée est tracée pour une largeur d'appareil égale à la largeur de la raie (d,e,f) et une largeur d'appareil 5 fois plus grande que la largeur de la raie (g,h,i). L'axe vertical est mis à l'échelle en divisant le rayonnement spectral par le rayonnement spectral du corps noir.

Dépendance entre l'intensité et l'épaisseur optique

En utilisant les équations 5.14 et 5.19, on peut calculer l'intensité en fonction de τ_0 , comme illustré sur la figure 8.3 pour l'intensité au centre de la raie I_0 et pour les intensités intégrées spectralement I_{line} sur différents profils de raie. Les courbes correspondantes à I_{line} sont indépendantes de la largeur spectrale de l'appareil w_{ap} . Au contraire, I_0 est égale à la luminance spectrale au centre de la raie seulement si w_{ap} est petit par rapport à la largeur de la raie w . La saturation de I_0 , observée pour $\tau_0 \simeq 3$, est donc décalée vers des valeurs τ_0 plus grandes, si la condition $w_{ap} \ll w$ n'est pas satisfaite (voir figure 8.2).

La plus faible et la plus forte influence de l'autoabsorption sur I_{line} sont respectivement observées pour les profils de raie lorentziens et gaussiens. Cette différence est due aux plus petites ailes du profil gaussien (voir figure 8.2). L'influence de l'autoabsorption sur I_{line} diminue progressivement avec l'augmentation de la contribution lorentzienne. Tous les profils de raie avec une contribution lorentzienne montrent une augmentation d'intensité $I_{line} \propto \sqrt{\tau_0}$ à la limite de forte autoabsorption, en accord avec les observations de Gornushkin et al. [12].

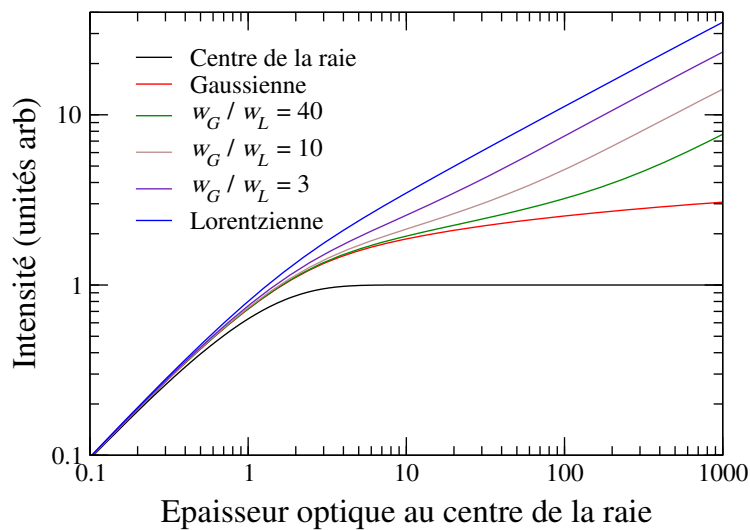


FIGURE 8.3 – Intensité en fonction de l'épaisseur optique au centre de la raie τ_0 calculée à l'aide de l'équation 5.14 : intensité au centre de la raie (courbe noire) et intensités de raie intégrées spectralement (courbes en couleurs) pour des profils de raie avec différents rapports entre largeurs gaussienne w_G et lorentzienne w_L .

Incertitude de l'épaisseur optique

Dans l'expression 8.16, $\Delta\tau_0/\tau_0$ représente l'incertitude associée à la mesure d'intensité d'une raie autoabsorbée pour laquelle la dépendance $I = f(\tau_0)$ est présentée sur la figure 8.3. En dérivant la fonction inverse on obtient [§17.3]

$$\frac{\Delta\tau_0}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_0} \frac{f(\tau_0)}{f'(\tau_0)} \frac{\Delta I}{I} \equiv g(\tau_0) \frac{\Delta I}{I}, \quad (8.17)$$

où $f'(\tau_0) = \partial I / \partial \tau_0$. Le facteur de croissance de l'incertitude $g(\tau_0)$ est introduit ici pour quantifier l'augmentation de l'incertitude de mesure due à l'autoabsorption. Pour les mesures d'intensité au centre de la raie I_0 , le facteur $g(\tau_0)$ est obtenu directement de la relation 5.14 si l'élargissement d'appareil est négligeable. Dans ce cas, nous avons

$$g_0 = \frac{1 - e^{-\tau_0}}{\tau_0 e^{-\tau_0}}. \quad (8.18)$$

Pour les mesures de l'intensité de raie intégrée spectralement, il n'y a pas d'expression analytique $I_{line} = f(\tau_0)$ pour les profils de raie communs représentés par le profil de Voigt. Le facteur de

croissance de l'incertitude est ainsi obtenu à partir de l'équation 8.17 en utilisant la dérivée calculée numériquement $f'(\tau_0) = \partial I_{\text{ligne}} / \partial \tau_0$.

D'après la dépendance $I_{\text{ligne}}(\tau_0)$, présentée sur la figure 8.3, une croissance de l'incertitude modérée par un facteur $g \leq 2$ est observée pour des raies ayant un profil lorentzien (voir figure 8.4). L'incertitude augmente avec la contribution gaussienne du profil de raie. Cependant, l'amplification de l'incertitude due à la contribution gaussienne diminue pour les très grandes valeurs de τ_0 jusqu'à ce qu'elle disparaisse, et nous retrouvons la valeur $g \simeq 2$ observée pour le profil lorentzien. Ce comportement est attribué aux petites ailes du profil gaussien (voir figure 8.2) qui limite sa portée à une gamme spectrale étroite autour de la longueur d'onde de résonance, où la saturation au rayonnement spectral du corps noir a lieu. La contribution lorentzienne domine alors à de très grandes valeurs de τ_0 en raison des grandes ailes de la raie lorentzienne.

La croissance exponentielle de l'incertitude associée à la mesure de l'intensité au centre de la raie (voir figure 8.4), n'est observée que pour $w_{ap} \ll w_{sd}$. Avec l'augmentation de l'élargissement de l'appareil, la saturation de I_0 , et donc la croissance exponentielle de l'incertitude, sont décalées vers des valeurs τ_0 plus grandes.

Dans les conditions typiques des expériences LIBS, les raies spectrales ont un élargissement Doppler de quelques pm et un élargissement Stark allant de quelques picomètres aux nanomètres. Ainsi, dans la plupart des cas, le facteur de croissance d'incertitude g se situe entre les valeurs observées pour le profil lorentzien pur, et celles observées pour le profil à contribution gaussienne $w_G/w_L = 3$ (voir figure 8.4). L'incertitude de l'intensité de la raie intégrée spectralement augmente donc modérément par un facteur $g \simeq 2$ pour $\tau_0 \gg 1$.

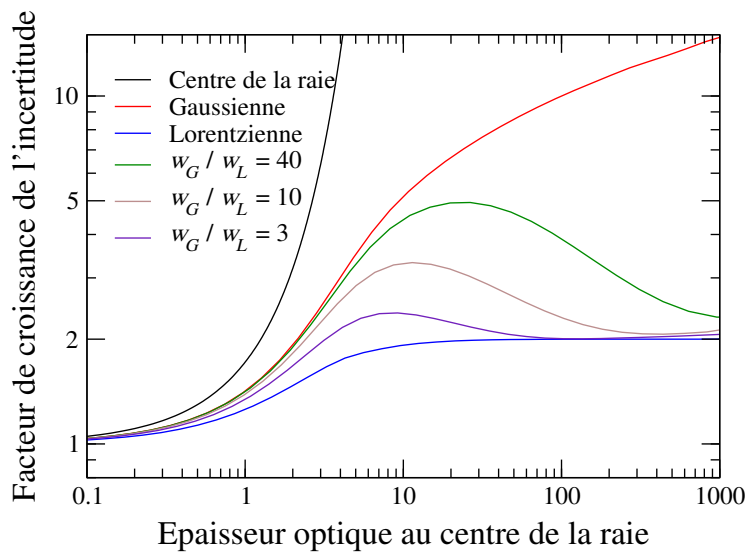


FIGURE 8.4 – Facteur de croissance de l'incertitude en fonction de τ_0 calculé selon l'équation 8.17 pour les mesures de I_0 (courbe noire) et les mesures de I_{ligne} pour les profils de raie avec différents rapports entre largeurs gaussienne w_G et lorentzienne w_L (courbes colorées).

8.3.3 Incertitude de la largeur de raie

La forme de la raie spectrale due aux élargissements Stark et Doppler est généralement décrite par un profil de Voigt où les contributions lorentziennes et gaussiennes correspondent respectivement aux largeurs Stark et Doppler. La largeur de raie correspondante w_{sd} peut être soit calculée en évaluant les contributions de la largeur Doppler w_d et de la largeur Stark w_s , soit déduite du profil de raie mesuré. Si Δw_{sd}^c et Δw_{sd}^m sont les incertitudes associées aux largeurs de raie calculée et mesurée, l'incertitude de la largeur de raie Δw_{sd} est donnée par la valeur la plus petite.

Incertitude de la largeur de raie calculée

Cas d'élargissement Doppler négligeable : Pour de nombreuses raies, l'élargissement Doppler est négligeable devant l'élargissement Stark, et $w_{sd} \simeq w_s$. D'après la relation 5.10, l'élargissement Stark est proportionnel à la densité électronique n_e et l'incertitude de la largeur de raie s'écrit

$$\frac{\Delta w_{sd}^c}{w_{sd}^c} \simeq \frac{\Delta w_s}{w_s} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \omega_s}{\omega_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n_e}{n_e}\right)^2}, \quad (8.19)$$

où $\Delta \omega_s/\omega_s$ et $\Delta n_e/n_e$ sont respectivement les incertitudes associées au paramètre d'élargissement Stark et à la mesure de la densité électronique. Les deux incertitudes sont d'environ 10% dans le meilleur des cas, et le plus souvent de l'ordre de 20% ou supérieur, car les paramètres d'élargissement Stark sont imprécis pour la plupart des raies.

Cas général : Lorsque les largeurs Doppler et Stark sont toutes les deux à prendre en compte, la raie est décrite par un profil de Voigt, et une estimation de sa largeur est donnée par

$$w_{sd}^c \approx \frac{w_s}{2} + \sqrt{\frac{w_s^2}{4} + w_d^2}. \quad (8.20)$$

L'incertitude associée à la largeur de raie calculée s'écrit donc [§17.4.1]

$$\frac{\Delta w_{sd}^c}{w_{sd}^c} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{w_d^2}{w_s^2}}} \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{\Delta w_s}{w_s}\right)^2 + \left(\frac{w_d^2}{w_{sd}^c \times w_s}\right)^2 \left(\frac{\Delta w_d}{w_d}\right)^2}, \quad (8.21)$$

où l'incertitude de l'élargissement Stark est donnée par l'équation 8.19 et l'incertitude de l'élargissement Doppler (équation 5.9) est énumérée par

$$\frac{\Delta w_d}{w_d} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T}. \quad (8.22)$$

Pour une température mesurée avec une précision de $\Delta T/T \simeq 2\%$, l'incertitude associée à l'élargissement Doppler est donc $\Delta w_d/w_d \simeq 1\%$ seulement.

Incertitude de la largeur de raie déduite de la mesure

Une estimation grossière de la largeur de raie mesurée est donnée par

$$w_m \simeq \sqrt{w_{ap}^2 + (g_w w_{sd}^m)^2}, \quad (8.23)$$

où w_{ap} est l'élargissement de l'appareil et g_w le facteur d'élargissement de la raie dû à l'autoabsorption. Pour le cas simplifié d'une forme de raie lorentzienne, g_w est donné par l'équation 8.30. La largeur du profil de raie dans le plasma due aux effets Doppler et Stark est donc déduite de la mesure par

$$w_{sd}^m \simeq \frac{1}{g_w} \sqrt{w_m^2 - w_{ap}^2}, \quad (8.24)$$

et l'incertitude qui y est associée s'écrit [§17.4.2]

$$\frac{\Delta w_{sd}^m}{w_{sd}^m} = \sqrt{\left(\frac{1}{g_w^4}\right) \left[\left(\frac{w_m}{w_{sd}^m}\right)^4 \left(\frac{\Delta w_m}{w_m}\right)^2 + \left(\frac{w_{ap}}{w_{sd}^m}\right)^4 \left(\frac{\Delta w_{ap}}{w_{ap}}\right)^2 \right] + \left(\frac{\Delta g_w}{g_w}\right)^2}. \quad (8.25)$$

L'incertitude associée au facteur de croissance de la largeur de raie est donnée par l'équation 8.31.

Élargissement de raie par autoabsorption et incertitude associée

La largeur spectrale d'une raie w , communément appelée *largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale*, est définie par la relation

$$\frac{I(\lambda_0)}{2} = I\left(\lambda_0 + \frac{w}{2}\right). \quad (8.26)$$

Pour une raie autoabsorbée, l'intensité est donnée par la relation 5.14 et on obtient

$$1 - e^{-\tau(\lambda_0)} = 2 \left(1 - e^{-\tau(\lambda_0 + \frac{w}{2})}\right). \quad (8.27)$$

Pour les raies avec un élargissement Doppler négligeable ($w_d \ll w_s$), la largeur de raie est égale à la largeur Stark et le profil de raie est décrit par une fonction lorentzienne. Dans ce cas, l'épaisseur optique est donnée par

$$\tau(\lambda) = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{w_s/2}\right)^2}. \quad (8.28)$$

En remplaçant $\tau(\lambda)$ dans l'équation 8.27 par l'épaisseur optique du profil lorentzien décrite par l'équation 8.28, on obtient

$$-e^{-\tau_0} = 1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{w}{w_s}\right)^2}\right), \quad (8.29)$$

et le facteur de croissance de la largeur de raie due à l'autoabsorption s'écrit

$$g_w = \frac{w}{w_s} = \sqrt{\frac{\tau_0}{\ln\left(\frac{2}{1+e^{-\tau_0}}\right)} - 1}. \quad (8.30)$$

L'incertitude associée au facteur de croissance de la largeur de raie est obtenue à partir de l'incertitude sur l'épaisseur optique au centre de la raie en dérivant l'équation 8.30 par rapport à τ_0 . En introduisant $g'_w = \partial g_w / \partial \tau_0$, on obtient

$$\frac{\Delta g_w}{g_w} = \frac{g'_w}{g_w} \Delta \tau_0. \quad (8.31)$$

8.3.4 Incertitudes associées à la densité électronique et à la température

Incertitude associée à la mesure de n_e

L'incertitude associée à la densité électronique déduite de l'élargissement Stark (équation 6.2) est donnée par

$$\frac{\Delta n_e}{n_e} = \sqrt{\left(\frac{\Delta w_s}{w_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \omega_s}{\omega_s}\right)^2}, \quad (8.32)$$

où $\Delta w_s/w_s$ est l'incertitude de la largeur Stark déduite de la mesure et $\Delta \omega_s/\omega_s$ l'incertitude du paramètre d'élargissement Stark. L'incertitude associée à la largeur Stark est évaluée à partir de la mesure en utilisant l'équation 8.25.

Incertitude associée à la mesure de T

L'incertitude de la température mesurée du rapport des coefficients d'émission de deux raies d'une même espèce est déduite de la relation 6.5 par

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{|E_2 - E_1|} \sqrt{\left(\frac{\Delta A_1}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_2}{A_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \epsilon_1}{\epsilon_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \epsilon_2}{\epsilon_2}\right)^2}. \quad (8.33)$$

Pour des raies optiquement minces, l'intensité mesurée est proportionnelle au coefficient d'émission, et les incertitudes $\Delta\epsilon/\epsilon$ peuvent être remplacées par les incertitudes sur l'intensité mesurée (équation 8.10).

Lorsque l'autoabsorption est significative, nous pouvons exploiter la proportionnalité entre le coefficient d'émission et la densité atomique. Le coefficient d'émission dépendra de toutes les grandeurs nécessaires pour obtenir n_A à l'exception de A_{ul} . L'incertitude associée à la mesure de la température est obtenue dans ce cas en substituant les incertitudes des coefficients d'émission sous la racine (équation 8.33) par la somme des incertitudes associées à l'évaluation de n_A par les deux raies à l'exception de ΔA_{ul} (équation 8.16).

On déduit de la relation 8.33 qu'une bonne précision de la mesure de température est obtenue en choisissant des raies ayant des niveaux d'énergie supérieure écartés par un grand gap d'énergie. Il est possible d'augmenter la fiabilité de la mesure de T en utilisant le diagramme de Boltzmann à la place du rapport des coefficients d'émission de deux raies.

Impact des incertitudes de n_e et de T sur la mesure analytique

Après l'estimation des incertitudes associées à n_e et T par les équations 8.32 et 8.33, nous nous intéressons à l'influence de ces incertitudes sur le calcul de la composition du plasma exprimé par les fonctions Θ_1 et Θ_2 .

Les lois d'équilibre décrivant l'état du plasma, rappellent que la température intervient dans la fonction exponentielle de la loi de Boltzmann 5.3 alors que la densité électronique est exprimée de façon linéaire dans la loi de Saha 5.4 (voir §5.3). Par conséquent, si les raies analytiques ont des énergies E_u suffisamment écartées, l'incertitude de la densité électronique a des répercussions moindres sur la détermination des concentrations élémentaires comparée à l'incertitude de la température. Ceci est illustré par l'augmentation de la fraction élémentaire de toutes les espèces avec l'augmentation de n_e . Toutefois, le principal impact de la densité électronique provient de l'équation de Saha 5.4 où un changement de n_e entraîne un changement du rapport entre densités atomique et ionique.

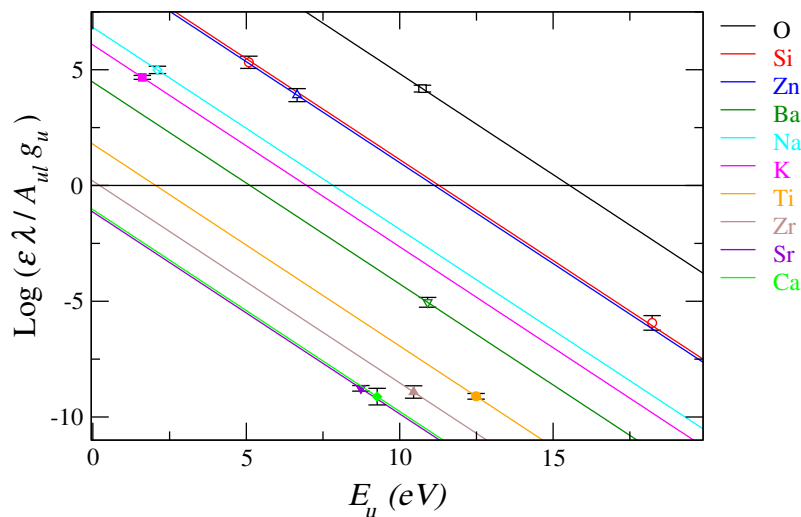


FIGURE 8.5 – Diagramme de Saha-Boltzmann du plasma d'ablation laser du verre NBaK4. L'ordonnée du diagramme dépend du coefficient d'émission de la raie utilisée et donc de la fraction massique de son élément.

L'influence de l'incertitude de la température sur la mesure analytique est illustrée à l'aide du diagramme de Saha-Boltzmann multiélémentaire présentée sur la figure 8.5. Sur le diagramme, les différents éléments d'un verre sont représentés par des droites parallèles dont le coefficient directeur dépend de la température. Dans cet exemple, la température est déduite du rapport d'intensité de deux raies de silicium et les fractions de tous les autres éléments sont mesurées par une seule raie

émise par un atome neutre ou par un ion. Un changement de température correspond à une rotation de chaque droite autour du point de mesure (raie analytique). Si les raies analytiques avaient la même énergie E_u la rotation n'entraînerait pas de changement de la distance verticale entre les droites. La mesure analytique serait indépendante de la température et l'incertitude de la mesure analytique serait indépendante de ΔT . En revanche, dans le cas où les énergies E_u diffèrent, l'incertitude sur la mesure analytique dépend de ΔT et augmente avec le gap d'énergie entre les valeurs E_u .

8.3.5 Influence de l'incertitude due aux données spectroscopiques

Les données spectroscopiques ont été prises de deux bases de données en libre accès sur internet. La base de données du National Institute of Standards and Technology (NIST) [95] comporte des données sélectionnées et donne des intervalles de confiance pour des coefficients d'Einstein d'émission spontanée de nombreuses transitions. La base de données Kurucz [96] est plus complète, mais les données sont moins fiables et l'intervalle de confiance n'est pas donné pour les valeurs A_{ul} .

Ion	Ritz Wavelength Air (nm)	A_{ki} (s ⁻¹)	Acc.	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J
Ca II	315.8869	3.1e+08	C	25 191.51	- 56 839.25	3p ⁶ 4p 2P° 1/2	3p ⁶ 4d 2D 3/2
Ca II	317.9331	3.6e+08	C	25 414.40	- 56 858.46	3p ⁶ 4p 2P° 3/2	3p ⁶ 4d 2D 5/2
Ca II	318.1275	5.8e+07	C	25 414.40	- 56 839.25	3p ⁶ 4p 2P° 3/2	3p ⁶ 4d 2D 3/2
Ca II	370.6024	8.8e+07	C	25 191.51	- 52 166.93	3p ⁶ 4p 2P° 1/2	3p ⁶ 5s 2S 1/2
Ca II	373.6902	1.7e+08	C	25 414.40	- 52 166.93	3p ⁶ 4p 2P° 3/2	3p ⁶ 5s 2S 1/2
Ca II	393.3663	1.47e+08	C	0.00	- 25 414.40	3p ⁶ 4s 2S 1/2	3p ⁶ 4p 2P° 3/2
Ca II	396.8469	1.4e+08	C	0.00	- 25 191.51	3p ⁶ 4s 2S 1/2	3p ⁶ 4p 2P° 1/2
Ca II	409.7098	9.9e+06	D	60 533.02	- 84 933.65	3p ⁶ 5p 2P° 1/2	3p ⁶ 7d 2D 3/2
Ca II	410.9815	1.2e+07	D	60 611.28	- 84 936.41	3p ⁶ 5p 2P° 3/2	3p ⁶ 7d 2D 5/2
Ca II	422.0071	8.5e+06	D	60 611.28	- 84 300.89	3p ⁶ 5p 2P° 3/2	3p ⁶ 8s 2S 1/2
Ca I	422.6728	2.18e+08	B+	0.000	- 23 652.304	3p ⁶ 4s ² 1S 0	3p ⁶ 4s4p 1P° 1
Ca II	500.1479	2.0e+07	D	60 533.02	- 80 521.53	3p ⁶ 5p 2P° 1/2	3p ⁶ 6d 2D 3/2
Ca II	501.9971	2.3e+07	D	60 611.28	- 80 526.16	3p ⁶ 5p 2P° 3/2	3p ⁶ 6d 2D 5/2
Ca II	528.5266	7.8e+06	D	60 533.02	- 79 448.28	3p ⁶ 5p 2P° 1/2	3p ⁶ 7s 2S 1/2
Ca II	530.7224	1.5e+07	D	60 611.28	- 79 448.28	3p ⁶ 5p 2P° 3/2	3p ⁶ 7s 2S 1/2

FIGURE 8.6 – Données spectroscopiques des raies les plus intenses du calcium, répertoriées sur NIST. L'intervalle de confiance des probabilités de transition indiqué par les symboles B+, C et D est respectivement de 7%, 25% et 40%.

A titre d'exemple, les données spectroscopiques des raies les plus intenses du calcium sont présentées sur la figure 8.6. On remarque que la probabilité de transition a une incertitude élevée pour une majorité des raies. La raie de résonance Ca I 422,67 nm a la probabilité de transition la plus précise. Elle a cependant tendance à être fortement autoabsorbée, même à faible concentration du calcium. Toutefois, on trouve des raies avec des incertitudes $\Delta A_{ul}/A_{ul}$ de 5% à 10% pour beaucoup d'éléments

composants les échantillons d'intérêt.

La mesure analytique étant directement impactée par l'intervalle de confiance ΔA_{ul} (voir équation 8.16), les probabilités de transition présentent à ce jour une des principales sources d'incertitude de l'analyse autocalibrée. Cependant, la connaissance des valeurs A_{ul} s'améliore continuellement, comme l'illustrent les nombreux rapports récents concernant les données spectroscopiques et les mises à jour régulières de la base de données spectroscopiques NIST [97], [98], [99], [95]. De par ses propriétés exceptionnelles, le plasma produit par ablation laser dans des conditions expérimentales appropriées, représente une source de rayonnement d'un grand intérêt pour déterminer les données spectroscopiques et augmenter leur précision [100], [101], [102].

8.4 Conclusion sur le calcul d'erreurs

Lorsque l'autoabsorption est négligeable, les principales incertitudes de l'analyse LIBS autocalibrée sont attribuées aux mesures d'intensité et aux probabilités de transition. L'incertitude de mesure de l'intensité est attribuée à l'incertitude due au rapport signal-sur-bruit, aux interférences possibles avec d'autres raies et à l'incertitude due à la réponse d'appareil. Dans le cas général, quand l'autoabsorption est à prendre en compte, plusieurs sources d'erreur supplémentaires apparaissent. L'incertitude due à l'autoabsorption, à laquelle un intérêt particulier a été apporté, s'ajoute à l'incertitude de largeur de raie ainsi que l'incertitude de la dimension du plasma.

L'incertitude de mesure analytique due à l'autoabsorption dépend fortement de la manière dont l'intensité de la raie est mesurée et de son profil spectral. Comme la luminance spectrale au centre des raies fortement autoabsorbées sature au niveau du rayonnement spectral du corps noir, les mesures d'intensité au centre de la raie conduisent à une croissance exponentielle de l'incertitude avec l'épaisseur optique. Avec l'élargissement croissant de l'appareil, le comportement de saturation est décalé vers une plus grande épaisseur optique (voir figure 8.3). Pour les mesures d'intensités intégrées spectralement, la croissance de l'incertitude due à l'autoabsorption dépend principalement de la forme de la raie (voir figure 8.4). La croissance d'incertitude la plus importante se produit pour le profil de raie gaussien alors qu'une augmentation d'incertitude modérée d'un facteur ≤ 2 est attendue pour le profil de raie lorentzien. Pour les formes de raies mixtes avec une contribution gaussienne significative, la croissance de l'incertitude de mesure est augmentée par rapport à la forme purement lorentzienne, mais cette augmentation ne se produit que dans une plage limitée d'épaisseur optique.

Quand la largeur de raie est dominée par l'effet Stark, la largeur peut être mesurée avec précision. Mais dans de nombreux cas, l'incertitude de la largeur de raie mesurée est élevée, car la largeur d'appareil ou la largeur due à l'autoabsorption dominant. Ainsi, on doit utiliser la largeur de raie calculée qui est beaucoup moins précise. Comme l'absorption dépend de la largeur de la raie et de la dimension du plasma qui ont pour la plupart des cas une précision modérée ou faible, Δw_{sd} et ΔL présentent des sources d'erreur significatives lorsque les mesures analytiques sont faites avec des raies spectrales autoabsorbées.

Nous arrivons à mesurer la température précisément avec le choix de raies de mesure avec un large gap d'énergie E_u et en effectuant l'analyse dans les conditions expérimentales favorables à un plasma uniforme. L'incertitude analytique due à ΔT est ainsi généralement négligeable. Concernant la densité électronique, l'incertitude Δn_e est élevée, mais son impact est moindre sur l'analyse.

Les conditions sur le choix des raies analytiques sont déduites du calcul d'erreurs :

- Les raies avec une faible épaisseur optique sont choisies pour les mesures si l'incertitude associée à leur largeur de raie est élevée. Si la largeur de raie peut être mesurée avec précision (largeur Stark prédominante), la mesure analytique avec une bonne précision est possible même si l'épaisseur optique de la raie est élevée.
- Les raies des mesures analytiques sont choisies avec des énergies de niveau supérieur proches pour minimiser les incertitudes de la température (voir figure 8.5).

- Les raies spectrales sont choisies selon la précision des probabilités de transition A_{ul} .
- Les raies doivent être bien isolées pour éviter les interférences avec d'autres raies.
- Les raies spectrales doivent être choisies avec un rapport signal-sur-bruit suffisamment élevé pour permettre la mesure de leur intensité.
- Les raies spectrales doivent être préférentiellement choisies dans une fenêtre spectrale étroite pour minimiser les incertitudes de la fonction de réponse de l'appareil. Les positions de longueur d'onde à la frontière entre deux ordres de diffraction doivent être évitées, car ces positions correspondent à des minima locaux de la réponse de l'appareil pour lesquels les changements les plus importants sont attendus en cas de variation de température.

Notons que le choix d'une raie analytique se fait en minimisant l'incertitude finale sur la mesure de la fraction massique (voir l'équation 8.7).

Troisième partie

Description de l'expérience et outils d'analyse

9 Dispositif expérimental au LP3

Les outils expérimentaux utilisés lors des analyses LIBS autocalibrées effectuées au LP3 sont décrits dans ce chapitre. Les conditions expérimentales idéales de laboratoire sont définies. Puis une vue d'ensemble du dispositif expérimental, permettant de visualiser le matériel et les différentes optiques d'acquisition de l'émission plasma, est présentée. Un intérêt particulier est accordé à la description du fonctionnement des spectromètres à échelle utilisés, les considérant l'outil principal de l'analyse. Les techniques d'acquisition de l'émission du plasma ainsi que le traitement des spectres bruts sont ensuite présentés. La caractérisation des cratères formés par ablation laser est enfin illustrée.

9.1 Choix des conditions expérimentales

9.1.1 Source laser

Dans le but d'obtenir un plasma de propriétés appropriées pour l'analyse LIBS autocalibrée, le laser est choisi selon sa longueur d'onde, son énergie et sa durée d'impulsion.

Longueur d'onde. La propagation du plasma dans le gaz environnant conduit à un effet d'écrantage qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement (voir §5.2.4). En choisissant le rayonnement laser ultraviolet, l'effet d'écrantage est minimisé et l'énergie laser est principalement déposée dans le panache d'ablation, près de la surface de l'échantillon. Ces conditions sont supposées favoriser la formation d'un plasma spatialement uniforme [42].

Énergie d'impulsion. Pour satisfaire la validité de l'ETL, la durée de vie du plasma doit être grande par rapport au temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre. Comme la durée de vie du plasma augmente avec l'énergie de l'impulsion laser, la validité de l'ETL impose une valeur minimum d'énergie. Mais pour minimiser l'effet d'autoabsorption, le plasma doit avoir une petite taille. Cette condition impose une impulsion laser avec une faible énergie. Un bon compromis, permettant de satisfaire les deux conditions, est obtenu pour l'irradiation laser avec des impulsions UV de quelques mJ.

Durée d'impulsion. Le chauffage du plasma dépend de l'intensité du laser qui augmente naturellement en diminuant la durée d'impulsion. Cependant, pour obtenir des taux d'excitation élevés pendant le temps typique d'observation des spectres LIBS, le chauffage laser doit se produire pendant l'expansion du panache d'ablation. La durée d'impulsion laser doit donc être suffisamment grande. Une durée d'impulsion laser de l'ordre de la nanoseconde s'est avérée être un bon compromis pour un chauffage optimisé du plasma [103].

Les échantillons sont irradiés par un laser Nd :YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) délivrant des impulsions UV à 266 nm d'une énergie de 6 mJ et d'une durée de 4 ns. La focalisation du faisceau se fait sur une tâche focale de 100 μm de diamètre, conduisant à une fluence laser d'environ 80 Jcm^{-2} . Cette valeur est suffisamment grande pour assurer un transfert stœchiométrique de la matière de l'échantillon vers le plasma.

9.1.2 Gaz environnant

Le gaz environnant est choisi selon sa nature et sa pression. Comparé au panache d'ablation généré sous air ambiant, le plasma produit sous argon s'est avéré plus approprié pour les mesures LIBS autocalibrées. Il est caractérisé par des valeurs T et n_e plus élevées, par une durée de vie plus longue, et par une distribution spatiale plus uniforme qui offre la possibilité d'une modélisation précise et simple du spectre d'émission du plasma [32], [42].

A basse pression du gaz environnant, l'équilibre est difficilement établi en raison de la densité électronique réduite et de la durée de vie plus courte du plasma (voir §6.1). A haute pression, l'autoabsorption réduit l'efficacité du rayonnement [75], [104]. Ainsi, la pression appropriée du gaz ambiant est à choisir dans une gamme pour laquelle le modèle d'ETL est vérifié et le rendement de l'émission du plasma est acceptable.

La caractérisation du plasma d'ablation par imagerie rapide et l'étude de l'évolution temporelle des propriétés du plasma, ont permis de trouver la pression appropriée pour les analyses. Elles sont effectuées sous argon à une pression de 500 mbar. Cette valeur, proche de la pression atmosphérique, assure la validité du modèle. Grâce à la masse atomique élevée de l'argon, l'effet de confinement du plasma est similaire à celui sous air ambiant, ce qui facilite le passage à des mesures LIBS autocalibrées complémentaires sous air ou sous un jet d'argon.

9.2 Description du dispositif expérimental

Les expériences sont menées dans une salle stabilisée en température afin de garantir une bonne reproductibilité des mesures. Les échantillons sont irradiés par des impulsions ultraviolettes à 266 nm, délivrées par une source laser Nd :YAG (Quantel, modèle Brilliant) dont le rayonnement est quadruplé en fréquence à l'aide de cristaux non linéaires. Le laser est opéré à une fréquence de répétition de 10 Hz sans interruption sur la durée d'une série d'expériences afin de garantir la stabilité en énergie du laser. Les impulsions laser appliquées à l'échantillon sont sélectionnées à l'aide d'un obturateur mécanique. L'énergie de l'impulsion laser est mesurée régulièrement par un joulemètre placé dans le faisceau derrière l'obturateur comme illustré sur la figure 9.1. Le faisceau laser traverse une lame demi-onde permettant de tourner la polarisation et un cube polariseur afin de varier l'énergie incidente sur la surface de l'échantillon. Le faisceau laser est guidé à l'aide de plusieurs miroirs (représenté par un seul miroir sur le schéma), puis focalisé dans la chambre d'interaction sur l'échantillon à l'aide d'une lentille en silice fondue de longueur focale $f=150$ mm. L'échantillon est positionné sur un porte-échantillon dont le mouvement est contrôlé à l'aide de trois axes motorisés d'une course de 25 mm. Un hublot en MgF_2 , placé sur le couvercle de la chambre, permet le passage du faisceau laser et la capture de l'émission plasma vers un spectromètre à échelle. Un autre hublot, placé sur le côté de la chambre, est utilisé pour l'observation du plasma par imagerie rapide.

Pendant les expériences, la chambre d'interaction est remplie avec l'argon à une pression de 500 mbar. Pour cela, l'air est évacué à l'aide d'un système de pompage secondaire composé d'une pompe sèche et d'une pompe turbomoléculaire. Pendant l'évacuation, la pression résiduelle est contrôlée à l'aide d'une jauge appelée « full range » qui combine une jauge Pirani avec une jauge Penning pour couvrir la gamme de pression de l'atmosphère ambiante jusqu'au vide secondaire. L'argon est ensuite injecté dans la chambre d'interaction à l'aide d'une vanne microfuite, et la pression est mesurée précisément à l'aide d'une jauge à membrane.

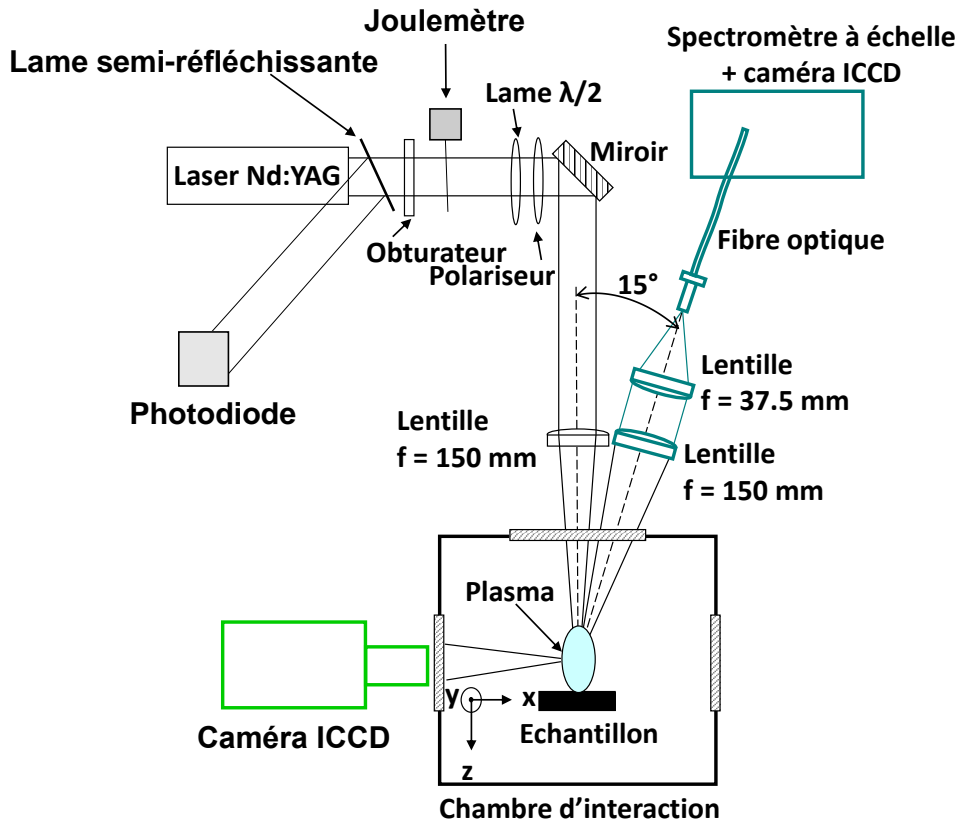


FIGURE 9.1 – Schéma du dispositif expérimental.

Énergie incidente sur la surface de l'échantillon

Le faisceau laser traverse 5 composants optiques sur son chemin vers l'échantillon, et perd une énergie d'environ 5% à chaque face optique. Le facteur d'atténuation du laser est donc de $0,95^{5 \times 2} = 0,6$. L'énergie du faisceau laser varie en faisant tourner la polarisation à l'aide d'une lame demi-onde et en traversant un cube séparateur de polarisation. L'énergie est donnée par

$$E_{las}(\theta) = E_{max} \cos^2[2(\theta - \theta_0)], \quad (9.1)$$

où E_{max} est l'énergie laser nominale, et θ et θ_0 sont respectivement l'angle de rotation de la lame demi-onde et l'angle correspondant au maximum d'énergie. Pour une énergie de 27 mJ à la sortie du laser et une atténuation de 30%, l'énergie incidente sur la surface de l'échantillon est ≈ 6 mJ.

9.3 Spectromètres

Le développement de spectromètres à échelle pour l'observation de spectres à large bande a commencé il y a plus de 70 ans [105]. Les tout premiers systèmes étaient dédiés à l'étude des plasmas astrophysiques [106]. Plus tard, grâce au progrès technologique des détecteurs et notamment au développement des détecteurs matriciels intensifiés, les spectromètres à échelle sont devenus des outils très utilisés pour le diagnostic des plasmas de laboratoire à des fins analytiques [107], [108], [109]. L'intérêt de l'utilisation des spectromètres à échelle réside dans leur capacité à détecter simultanément l'émission des raies spectrales de presque tous les éléments du tableau périodique de Mendeleïev dans une seule acquisition. La combinaison avec les caméras ICCD a rendu le spectromètre d'échelle très utile pour l'analyse LIBS où l'observation avec résolution temporelle est nécessaire [110]. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont évalué les performances analytiques des systèmes LIBS équipés de spectromètres à échelle [111], [112], [113], [114].

L'intérêt pour les spectres à large gamme spectrale est encore plus fort pour l'analyse LIBS auto-calibrée, car cette technique nécessite l'observation des raies spectrales de tous les éléments ayant une abondance significative [21], [24], [115]. Cependant, l'inconvénient des spectromètres à échelle est qu'ils sont fortement sensibles aux variations de température. Par rapport à d'autres spectromètres, de faibles variations de température altèrent non seulement l'étalonnage spectral, mais également la fonction de réponse de l'appareil. Ceci est dû au fait que le spectromètre à échelle exploite la diffraction de la lumière dans deux directions orthogonales et l'intensité du signal à une longueur d'onde donnée provient typiquement de 1, 2 ou 3 pixels seulement. Par conséquent, même dans un environnement de laboratoire stabilisé en température, de faibles variations de température de l'ordre de 1 K peuvent altérer à la fois l'étalonnage spectral et l'étalonnage en intensité [109], [116]. Un autre inconvénient des spectromètres à échelle est leur faible sensibilité, qui est due au peu de lumière rentrant dans l'appareil. Par rapport aux autres types de spectromètres possédant une fente d'entrée, les photons entrent dans un spectromètre à échelle à travers un petit trou.

Dans ce travail, trois spectromètres à échelle ont été utilisés. Leurs propriétés sont résumées dans le tableau 9.1.

TABLE 9.1 – Longueurs d'onde minimum et maximum des fenêtres spectrales λ_{min} et λ_{max} , pouvoir de résolution $\lambda/\Delta\lambda$ et ordres de diffraction minimum et maximum o_{min} et o_{max} des spectromètres à échelle utilisés. LTB et ANDOR représentent respectivement les noms de fabricants Lasertechnik Berlin GmbH et ANDOR Technology. Les deux détecteurs ont été fabriqués par ANDOR. Le spectromètre Aryelle Butterfly possède deux chemins optiques qui permettent des enregistrements spectraux dans les gammes spectrales UV et visible/proche infrarouge (VIS/NIR). Le spectromètre industriel SA 300 est stabilisé en température avec un système de quatre contrôleurs Peltier refroidis par eau.

modèle	gamme	λ_{min}	λ_{max}	$\lambda/\Delta\lambda$	o_{min}	o_{max}	détecteur	stabilisé en T
LTB / Aryelle Butterfly	UV	190	329	$1,1 \times 10^4$	60	102	DH-734-18F	non
	VIS/NIR	292	847		28	79		
ANDOR / Mechelle 5000	unique	200	1000	$3,3 \times 10^3$	20	98		
LTB / SA 300	unique	192	463	$1,4 \times 10^4$	58	138	DH-334T	oui

Fonctionnement du spectromètre à échelle

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre à échelle est illustré sur la figure 9.2. Les photons sont collectés à travers un petit trou de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Le rayonnement est dispersé par un prisme et diffracté dans la direction orthogonale par un réseau à des ordres de diffraction très élevés. Les photons sont captés par un détecteur matriciel sur lequel les spectres correspondant aux ordres de diffraction sont imagés sur des lignes de pixels.

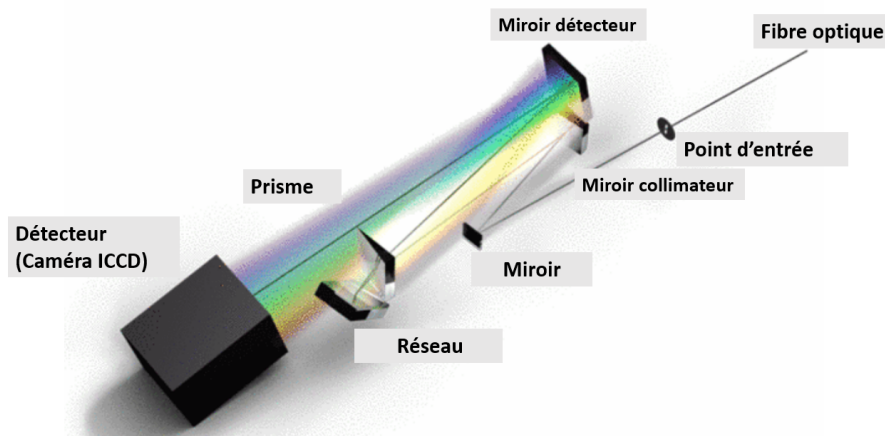


FIGURE 9.2 – Schéma d'un spectromètre à échelle avec ses principaux composants.

Pour le spectromètre Aryelle Butterfly, deux chemins optiques différents permettent d’observer successivement les gammes spectrales de l’UV (189 nm à 328 nm) et du VIS/NIR (292 nm à 878 nm). La diffraction à des ordres élevés permet d’obtenir un pouvoir de résolution spectrale très élevée pour une longueur focale modeste de l’appareil (voir le tableau 9.1). La largeur spectrale due à l’appareil est présentée sur la figure 9.3 en fonction de la longueur d’onde pour le spectromètre Aryelle Butterfly. Son pouvoir de résolution $\lambda/\Delta\lambda$ est indiqué par la droite.

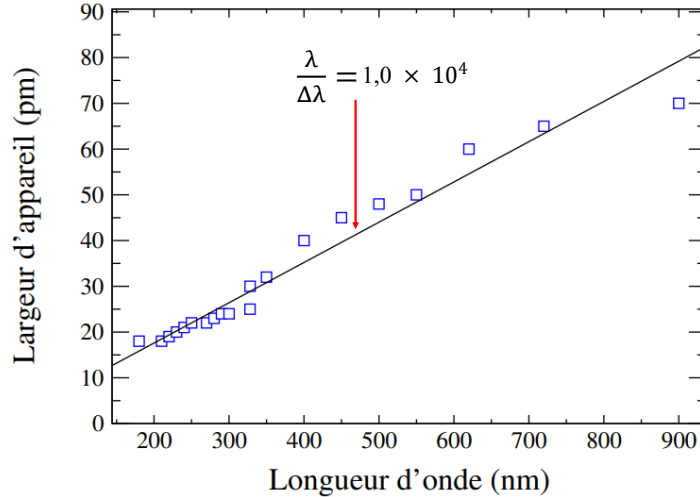


FIGURE 9.3 – Largeur d’appareil du spectromètre Aryelle Butterfly en fonction de la longueur d’onde pour les deux gammes spectrales UV et VIS/NIR.

9.4 Acquisition de l’émission plasma

9.4.1 Synchronisation de la porte d’observation avec l’impulsion laser

La technique LIBS autocalibrée nécessite une résolution temporelle de l’acquisition du signal, afin de ne déclencher l’acquisition du spectre qu’après l’émission du fond continu (voir §5.2.5). L’émission du plasma est donc observée avec une porte temporelle à l’aide d’une caméra ICCD. Le déclenchement de l’intensificateur de la caméra est synchronisé avec l’impulsion laser en utilisant le signal ”Q-switch out” de la commande électronique du laser. Le temps t_d est le délai entre l’impulsion laser et le déclenchement de l’intensificateur de la caméra (voir figure 9.4). La durée de la porte d’observation du signal Δt_{gate} est le temps pendant lequel l’intensificateur est activé. Le temps d’observation est défini par $t = (t_d + \Delta t_{gate}/2) \pm \Delta t_{gate}/2$. Pour obtenir un bon rapport signal-sur-bruit, le signal est accumulé sur plusieurs événements d’ablation laser. Le temps d’exposition t_{exp} du capteur CCD, qui est le temps pendant lequel les photo-électrons sont collectés sur le capteur, est alors ajusté à la durée de l’irradiation laser. Pour éviter la saturation de la caméra du détecteur, l’accumulation du signal sur le capteur CCD doit être limitée à un nombre maximum d’événements d’ablation laser. Pour accumuler le signal sur un nombre d’impulsions laser plus grand, l’acquisition du signal sur le capteur CCD est répétée en accumulant le signal dans la mémoire de l’ordinateur.

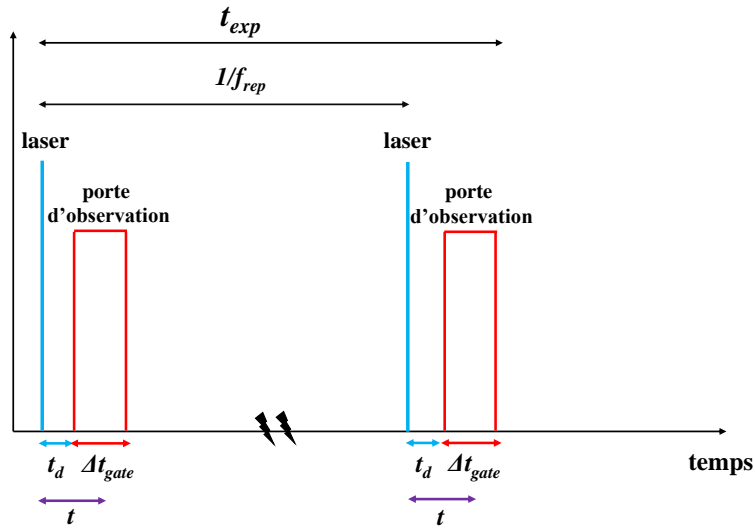


FIGURE 9.4 – Schéma temporel de l'acquisition du signal sur deux événements d'ablation laser. t_{exp} est le temps d'exposition du capteur CDD, f_{rep} la fréquence de répétition du laser, t_d le délai entre l'impulsion laser et le déclenchement de l'intensificateur, Δt_{gate} la porte d'observation du signal et t le temps d'observation.

9.4.2 Imagerie rapide

L'imagerie rapide de l'émission du panache d'ablation a été réalisée avec une caméra ICCD couplée à un objectif de grandissement $\times 10$. Le dispositif d'imagerie est indiqué en couleur verte sur la figure 9.1 et illustré sur la figure 9.5. Le réglage du focus et l'étalonnage spatial sont réalisés à l'aide d'une lame en acier placée sur le porte-échantillon comme illustrée sur la figure 9.6. Le facteur d'étalonnage spatial est de 95 pixels par mm. Lors de l'imagerie, l'acquisition sur un seul événement d'ablation laser est suffisante pour obtenir un bon rapport signal-sur-bruit.

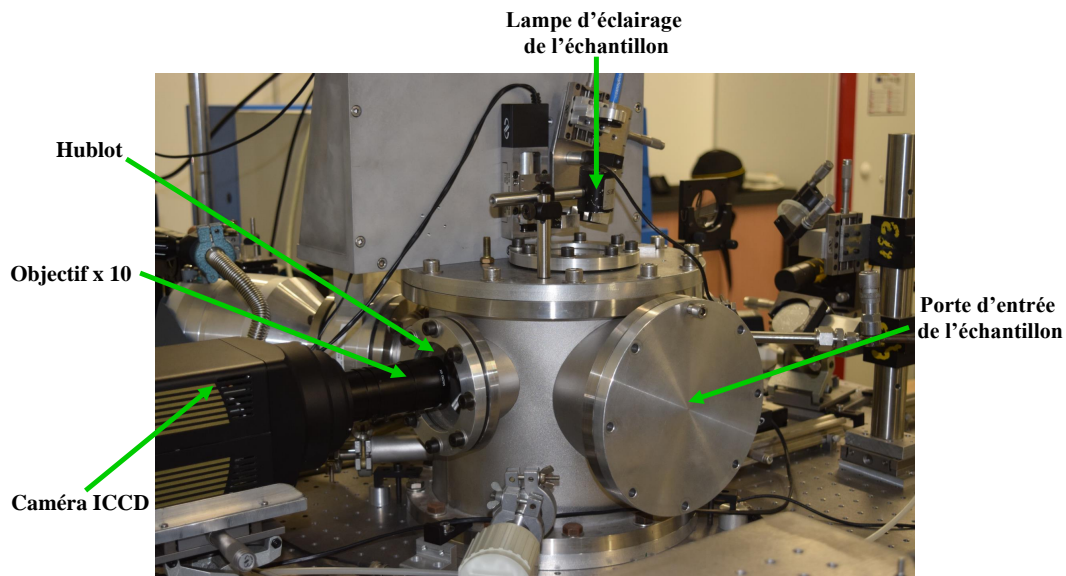


FIGURE 9.5 – Photographie du montage expérimental pour l'imagerie rapide du plasma.

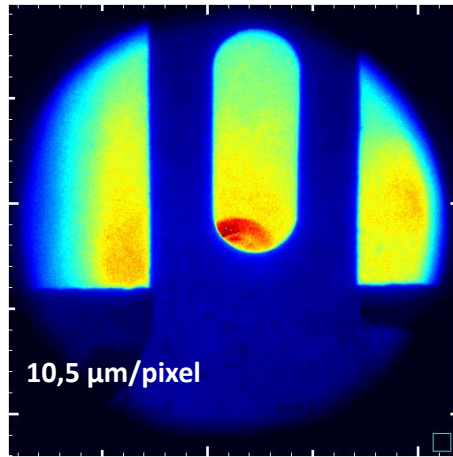


FIGURE 9.6 – Image de la lame éclairée par l'arrière pour l'étalonnage spatial de la caméra.

9.4.3 Spectroscopie d'émission

La partie du dispositif expérimental dédiée aux mesures de spectroscopie d'émission est indiquée en couleur bleue sur la figure 9.1. Le plasma est imagé sur l'entrée d'une fibre optique à l'aide de deux lentilles plan-convexes. Une lentille de longueur focale $f=150$ mm est placée tel que son foyer objet est confondu avec le volume d'interaction laser-échantillon. Une seconde lentille de longueur focale $f=37,5$ mm est placée sur l'axe optique de façon que et son foyer image est confondu avec le point d'entrée de la fibre optique. Entre l'axe d'observation et l'axe de focalisation du laser il y a un angle de 15° . La fibre optique en silice d'un diamètre de cœur de $600 \mu\text{m}$ et d'une longueur de 2 m offre une bonne transmission sur toute la gamme spectrale de 190 à 900 nm.

Spectres du plasma d'ablation

Le dispositif expérimental est couplé à un contrôleur qui assure le pilotage de l'ensemble de ses composants et à un ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des spectres enregistrés. Les spectres sont enregistrés avec différents temps d'observation en faisant varier le délai t_d entre l'impulsion laser et la porte d'observation et la durée de la porte Δt_{gate} . La porte d'observation du signal Δt_{gate} doit être suffisamment courte de sorte que les variations des propriétés du plasma soient négligeables pendant la durée d'observation ($\Delta n_e/n_e, \Delta T/T \ll 1$). Ainsi, le choix de la porte d'observation est donné par un compromis entre de faibles variations de T et n_e , et un grand rapport signal-sur-bruit. Ce compromis est trouvé pour $\Delta t_{gate} = t_d/2$. Les délais et les portes d'observation ainsi que les temps d'observation utilisés pour l'enregistrement des différents spectres des plasmas d'ablation, sont présentés dans le tableau 9.2.

TABLE 9.2 – Délais et portes d'observation utilisés pendant les séries temporelles de mesure.

t_d (ns)	Δt_{gate} (ns)	t (ns)
200	50	225 ± 25
300	100	350 ± 50
400	150	475 ± 75
700	300	850 ± 150
1000	500	1250 ± 250
2000	1000	2500 ± 500
5000	2000	6000 ± 1000
10000	5000	12500 ± 2500

Pour améliorer le rapport signal-sur-bruit, l'acquisition de données est effectuée en accumulant le signal sur 200 événements d'ablation. Dans le but d'assurer la formation de plasma reproductible, le

nombre d'impulsions laser appliquées au même site d'irradiation sur la surface de l'échantillon n_{las} doit être suffisamment petit de sorte que la profondeur du cratère z_{crater} soit petite par rapport à son diamètre d_{crater} ($z_{crater} \ll d_{crater}$). Selon les propriétés du matériau irradié, 5, 10 ou 20 impulsions laser sont typiquement appliquées au même site d'irradiation. Par exemple, 5 impulsions laser sont appliquées sur les échantillons de verre sur 40 sites d'irradiation différents avec une acquisition tous les deux cratères.

Chaque spectre est systématiquement enregistré en faisant deux acquisitions sans et avec signal et en faisant la soustraction des deux spectres. Cela permet la suppression de l'offset dû au bruit électronique du détecteur, qui est considérée une étape nécessaire pour corriger le spectre par la réponse de l'appareil. Le spectre émis ainsi obtenu est affecté par le bruit électronique et par l'émission continue (ou fond continu) dont l'offset est soustrait lors de l'analyse des profils de raie. Dans la mesure analytique, le bruit électronique et l'émission continue ne sont pas distingués et agissent ensemble comme un seul bruit. Le terme « rapport signal-sur-bruit » semble alors approprié pour caractériser le rapport entre l'intensité de la raie et le niveau des fluctuations dues au bruit électronique et au fond continu.

Pour les spectromètres Aryelle Butterfly et SA 300, la suppression du bruit électronique se fait de façon automatisée pendant l'acquisition. En effet, le bruit et le signal sont acquis successivement en fermant et ouvrant l'obturateur à l'entrée du spectromètre et le spectre est enregistré après avoir soustrait le bruit du signal. Pour le spectromètre Mechelle 5000, les enregistrements du signal et du bruit sont séparément enregistrés dans deux fichiers distincts afin de procéder à la soustraction ultérieurement.

9.5 Caractérisation des cratères d'ablation

Les cratères produits par ablation laser sont analysés par microscope optique. L'ajustement du plan focal se fait à l'aide d'une visse micrométrique dont la précision est de $\pm 1 \mu\text{m}$. Cependant, l'ajustement étant basée sur l'observation de l'image par l'utilisateur, la localisation du fond du cratère et de la surface permettent une mesure de la profondeur du cratère avec une précision $\pm 5 \mu\text{m}$ seulement.

Les images présentées sur la figure 9.7 (a) montrent que les cratères percés dans l'acier avec des nombres d'impulsions ou des énergies laser élevés apparaissent plus sombres, indiquant l'augmentation de leur profondeur avec n_{las} et E_{las} . Le cratère percé dans l'acier (b) témoigne de l'existence d'un bain de fusion important qui a été formé lors du chauffage par laser. La pression du plasma exercée sur la surface du bain de fusion a conduit à la formation d'un léger bourrelet autour du cratère. Les cratères réalisés sur les deux verres sont obtenus après irradiation avec $E_{las} = 6 \text{ mJ}$ et $n_{las} = 5$. Ils ont des diamètres similaires, mais un aspect très différent. La surface du verre SF5 (c) présente un aspect similaire à celui du cratère de l'acier. On y observe un léger bourrelet autour du cratère formé par la pression exercée sur la surface du bain de fusion. Sur la surface de la silice fondue (d), on observe quelques fissures indiquant la formation de contraintes sur ce matériau en raison du chauffage et du refroidissement rapides successifs. Notons que ce matériau a une température de fusion (1873 K) plus élevée que celle du SF5 (853 K) et qu'il est soumis à de plus grandes variations de température. La température de fusion joue donc un rôle clé dans la détermination de la quantité de matière fondue lors du processus d'ablation. Ceci est illustré sur la figure 9.8 où on observe les cratères percés dans deux autres verres dont les températures de fusion sont proches. Ils ont le même diamètre et leurs surfaces présentent un aspect ondulé et granuleux similaire.

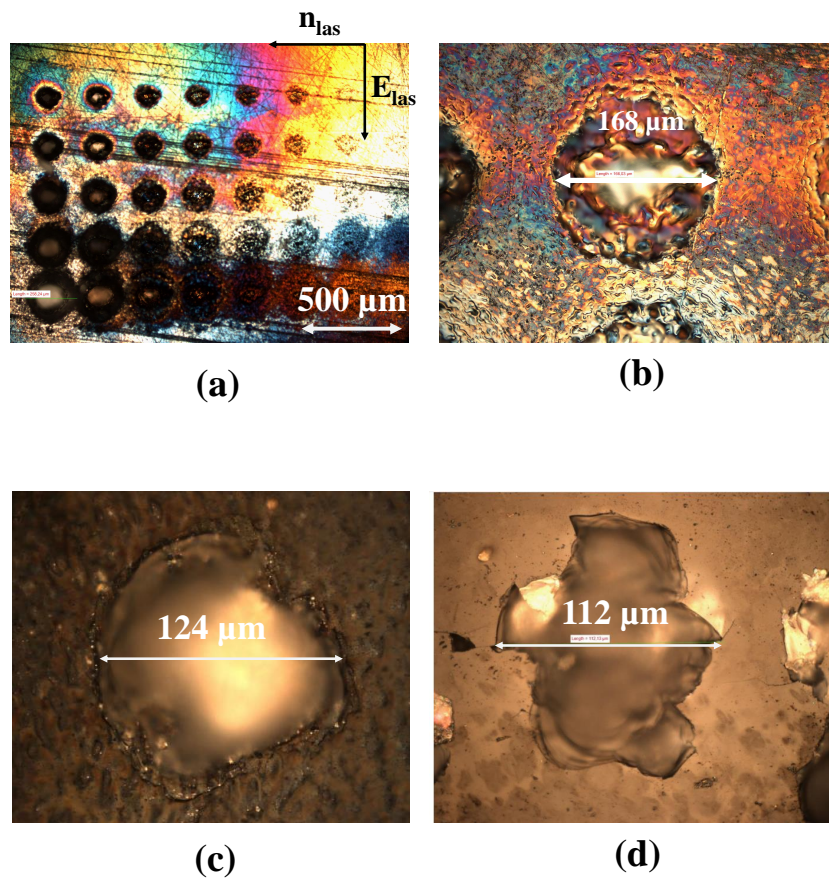


FIGURE 9.7 – Images de microscope optique montrant en (a) une matrice de cratères obtenue après irradiation de l’acier D249 en variant le nombre d’impulsions laser n_{las} et l’énergie laser E_{las} , (b) cratère obtenu après irradiation de l’acier avec $E_{las} = 6$ mJ et $n_{las} = 20$, (c) cratère obtenu après irradiation du verre SF5 et (d) cratère obtenu après irradiation du verre SiO₂.

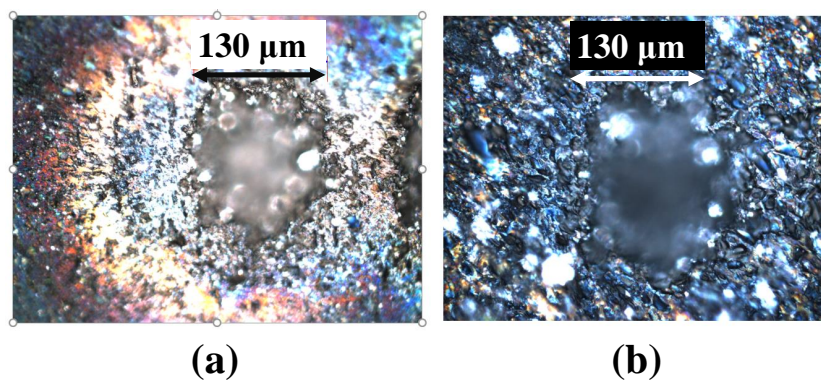


FIGURE 9.8 – Images de microscope optique des cratères percés dans des échantillons de verres NIST-610 (a) et NIST-612 (b) avec 5 impulsions laser de 6 mJ.

9.5.1 Profondeur de cratères

La profondeur des cratères est mesurée à l’aide du microscope en ajustant le focus d’abord sur la surface de l’échantillon, puis au fond du cratère et en prenant la différence entre les deux positions. A

titre d'exemple, la mesure de la profondeur d'un cratère percé par 5 impulsions laser dans un verre NBaK4 est présentée sur la figure 9.9. La profondeur mesurée est de $13 \pm 5 \mu\text{m}$.

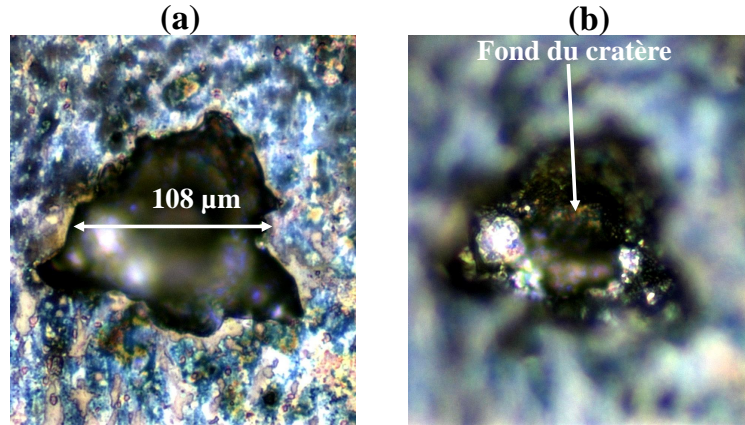


FIGURE 9.9 – Cliché de microscope d'un cratère percé dans un échantillon de verre NBaK4 pris par l'ajustement de la mise au point (a) sur la surface de l'échantillon et (b) au fond du cratère.

La profondeur de cratère percé dans un échantillon d'acier est présentée sur la figure 9.10 en fonction du nombre d'impulsions laser n_{las} . La profondeur des cratères augmente linéairement avec n_{las} et la profondeur ablatée par impulsion laser déduite de la régression linéaire est de $0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Les expériences réalisées sous différentes conditions atmosphériques ont permis de conclure que la pression et la nature du gaz environnant ont une influence négligeable sur le volume ablaté. Ce résultat témoigne d'une perte d'énergie négligeable due à l'absorption des photons laser UV par le gaz.

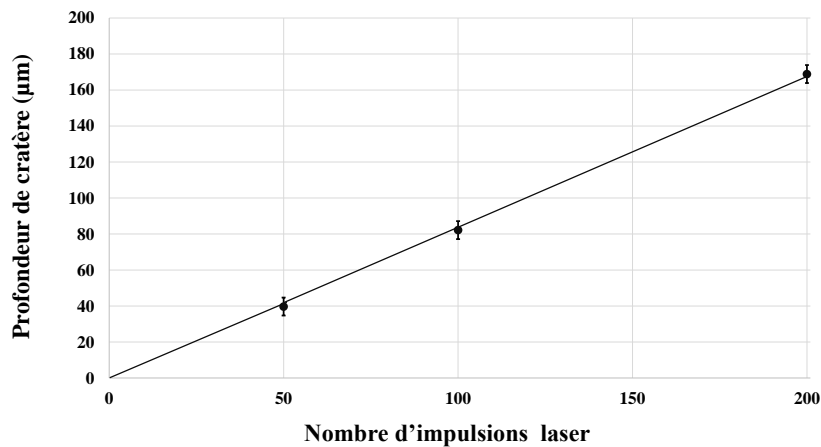


FIGURE 9.10 – Profondeur de cratère en fonction du nombre d'impulsions laser pour l'irradiation de l'acier D249.

La profondeur de cratère en fonction du nombre d'impulsions laser est présentée sur la figure 9.11 pour différents verres. Contrairement au perçage de l'acier, la profondeur du cratère n'augmente pas linéairement avec le nombre d'impulsion laser. La profondeur ablatée est plus grande pour les premières impulsions, puis elle diminue. Ce comportement est attribué au changement des propriétés optiques du verre sous l'effet d'irradiation laser. Le verre devient plus opaque ce qui réduit la profondeur du dépôt d'énergie et donc la profondeur ablatée.

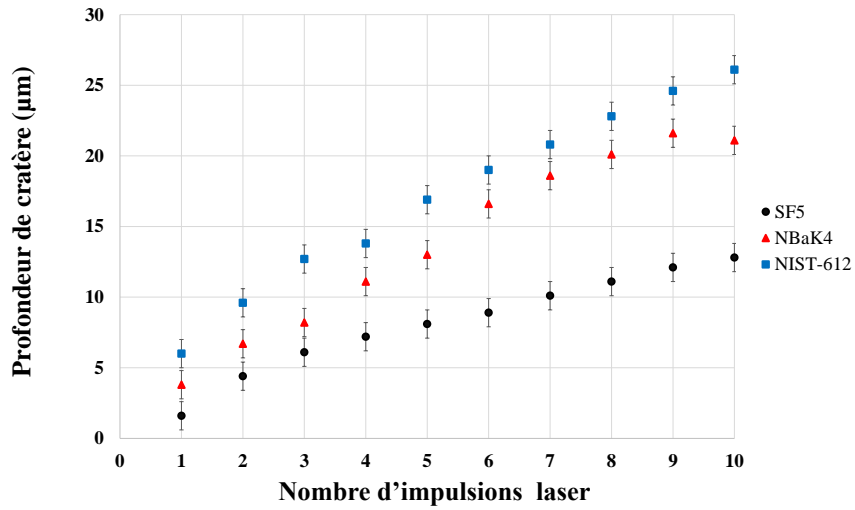


FIGURE 9.11 – Profondeur de cratère en fonction du nombre d'impulsions laser pour les verres SF5, NBaK4 et NIST-612 et une énergie laser de 6 mJ.

On observe aussi sur la figure 9.11 que la profondeur d'ablation dépend du type de verre. La profondeur mesurée pour le verre NIST-612 est environ deux fois plus grande que celle observée pour le verre SF5. La différence est attribuée aux propriétés thermophysiques des matériaux irradiés.

10 Dispositif expérimental au Cetim Grand Est

Ce chapitre est dédié à la description des outils expérimentaux utilisés lors d'analyses LIBS autocalibrées au Cetim Grand Est. Une vue d'ensemble du dispositif expérimental, permettant de comprendre l'agencement de tous les blocs le composant, est présentée. A la différence du dispositif du laboratoire LP3, le dispositif industriel n'est pas muni d'une chambre d'interaction permettant de contrôler la nature et la pression du gaz ambiant. Les méthodes d'acquisition de l'émission du plasma quant à elles sont similaires pour les deux dispositifs.

10.1 Description générale du dispositif expérimental

La partie centrale du dispositif expérimental, appelée "unité LIBS", est présentée schématiquement sur la figure 10.1. Cette unité peut être combinée avec différentes sources laser et spectromètres selon le type de résultats recherchés.

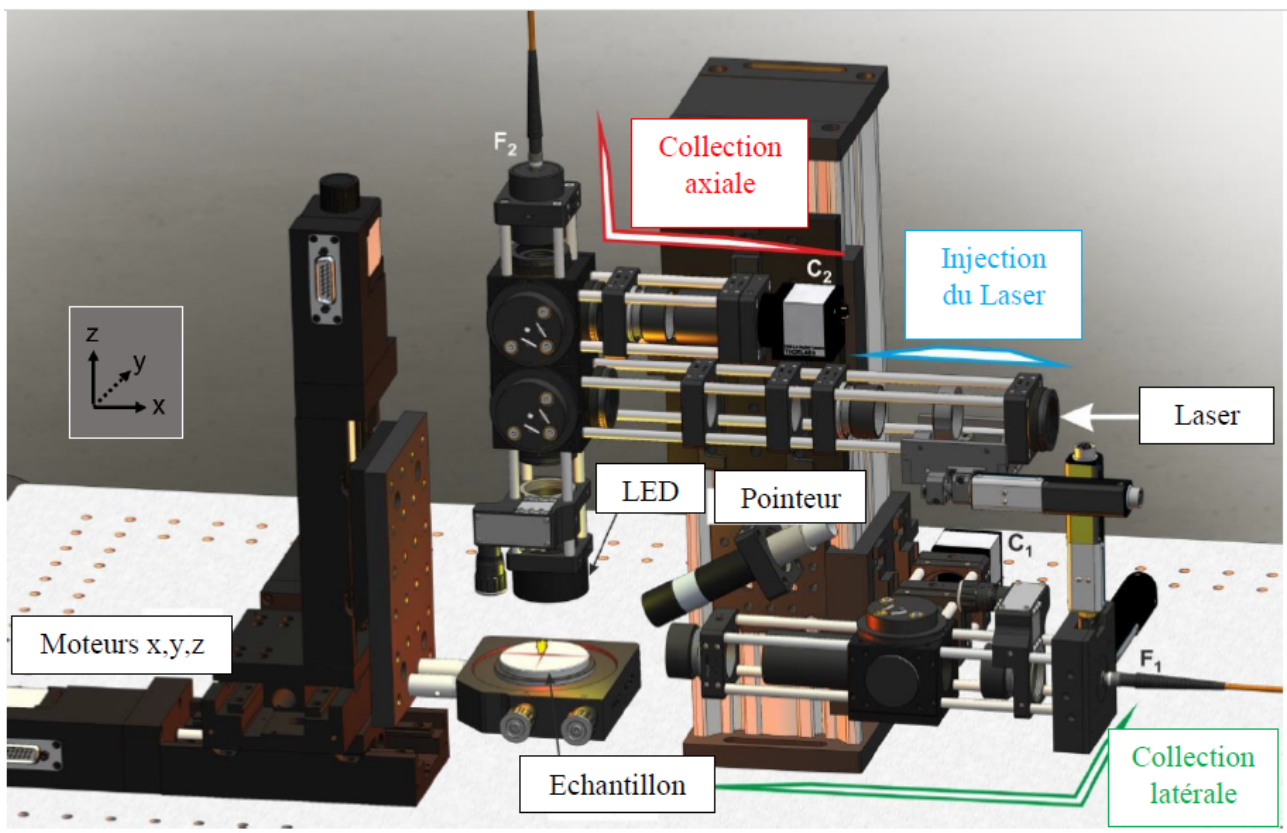


FIGURE 10.1 – Schéma de l'unité LIBS développée au Cetim Grand Est (Reproduit de [117]).

10.1.1 Porte échantillon

Le porte échantillon est une plate-forme d'une surface de $9 \times 9 \text{ cm}^2$ sur laquelle un disque métallique de 5 cm de diamètre est posé lorsque la hauteur de l'échantillon doit être ajustée. Le porte échantillon est fixé à un support de 3 axes permettant la translation suivant les directions x , y et z . Les translations motorisées ont une course maximum de 10 cm et une précision de positionnement de $10 \text{ }\mu\text{m}$. Elles peuvent être pilotées manuellement à l'aide d'un joystick ou par un logiciel développé sous LabVIEW. Le porte échantillon est aussi pourvu de deux visse réglables permettant de régler l'inclinaison de la plate-forme sur deux directions afin de corriger de possibles défauts de planéité de l'échantillon.

10.1.2 Ligne d'injection du laser

Les échantillons sont irradiés par un laser Nd :YAG (Quantel, modèle QSMART 450), fonctionnant en mode Q-Switch à 266 nm. Il délivre des impulsions laser d'une durée de 5 ns avec une énergie de 6 mJ. L'impulsion laser est injectée dans le système LIBS suivant l'axe x comme illustré sur la figure 10.1. Une lentille plan-concave L1 d'une longueur focale de -50 mm et une lentille plan-convexe L2 d'une longueur focale de 100 mm sont utilisées pour élargir le diamètre du faisceau avant sa focalisation sur la cible. Le faisceau laser est ensuite réfléchi sur un miroir diélectrique «M» avant d'être focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille plan-convexe L3 d'une longueur focale $f = 75 \text{ mm}$. Toutes les lentilles sont en silice fondue pour permettre la transmission du rayonnement UV. Leurs surfaces ont un traitement antireflet afin de minimiser les pertes d'énergie. La propagation du faisceau laser est indiquée en bleu sur la figure 10.2 (a).

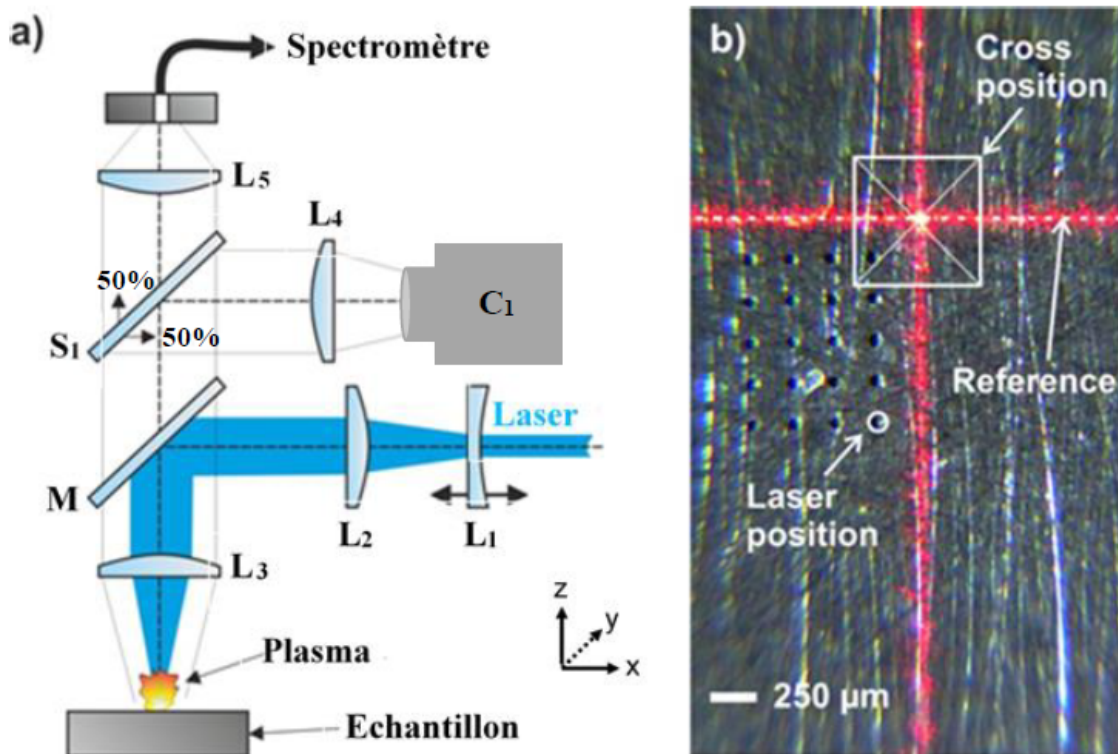


FIGURE 10.2 – (a) Schéma représentant la ligne d'injection laser et la collection de l'émission plasma. (b) Image de la surface d'un échantillon d'aluminium en présence du pointeur laser en croix, prise avec la caméra C_1 (Reproduit de [118]).

10.1.3 Collection de l'émission du plasma

Le rayonnement émis par le panache d'ablation est collecté en imageant le plasma sur l'entrée d'une fibre optique reliée au spectromètre à l'aide des lentilles L3 et L5 ayant une longueur focale

de 50 mm [voir figure 10.2 (a)]. Le spectromètre à échelle (Andor, modèle Mechelle 5000) a des caractéristiques similaires à celles du spectromètre Mechelle exploité au laboratoire LP3 (voir le tableau 9.1). Il est équipé d'un détecteur ICCD (Andor, modèle iStar 334) de 1024×1024 pixels.

10.1.4 Éclairage de l'échantillon et pointeur laser

L'échantillon est éclairé par une lumière blanche émise par plusieurs LED placées en forme de cercle autour de la lentille L3. La surface de l'échantillon est observée comme illustrée sur la figure 10.2 (b) à l'aide de la lentille L4 d'une longueur focale $f = 50$ mm et de la caméra C_1 , placée dans son plan focal image. On peut observer sur l'image de la surface de l'échantillon la position où le faisceau laser vient irradier la surface ainsi que le pointeur en croix de couleur rouge dont le rôle est de régler et de contrôler la position verticale de l'échantillon.

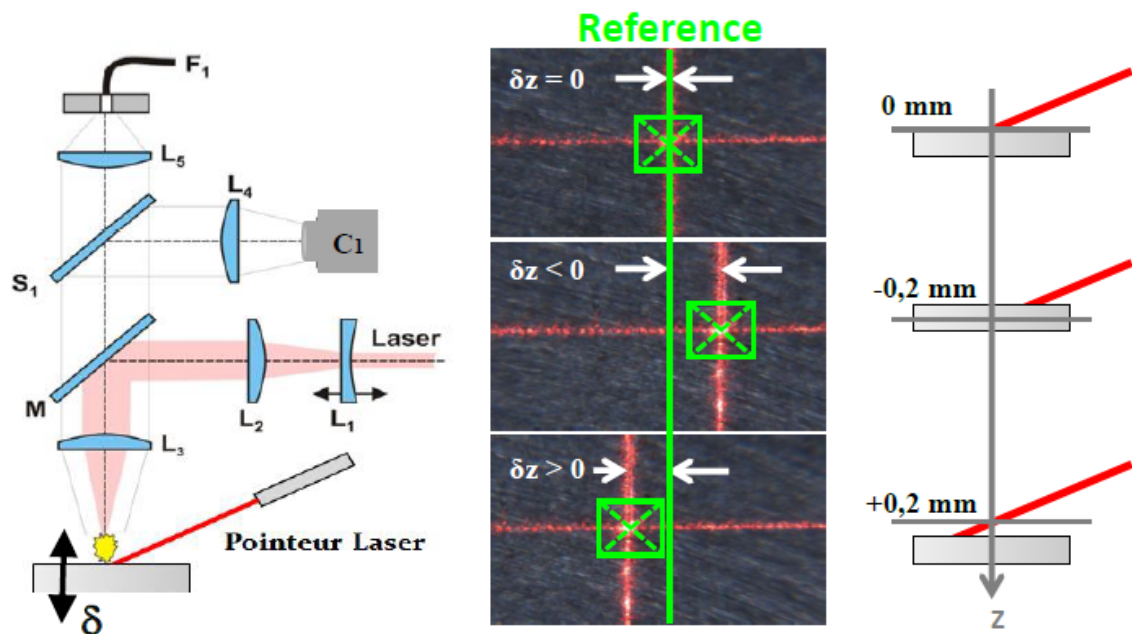


FIGURE 10.3 – Illustration du positionnement vertical de l'échantillon à l'aide du pointeur laser (Reproduit de [118]).

Le pointeur laser est orienté de manière oblique sur la surface de l'échantillon afin d'indiquer sa position verticale à l'aide de l'observation de la position horizontale du pointeur par rapport à la position nominale de référence indiquée par le trait vert sur la figure 10.3.

10.1.5 Fonctionnement automatisé du dispositif expérimental

Le dispositif est contrôlé par ordinateur à l'aide d'un contrôleur et d'un logiciel de pilotage fonctionnant sous l'environnement LabVIEW. Le logiciel a été développé par Vincent Motto-Ros dans le cadre d'une collaboration entre le Cetim Grand Est et l'Université de Lyon 1. Les impulsions laser appliquées à l'échantillon sont contrôlées à l'aide d'un obturateur de faisceau. L'énergie du laser est variée par un atténuateur et contrôlée par un joulemètre. Les translations selon les trois directions x , y et z s'effectuent à l'aide de trois moteurs OWIS contrôlés par le logiciel.

Le logiciel permet aussi de suivre et de mémoriser les paramètres expérimentaux tels que l'énergie de l'impulsion laser, la taille du plasma, la localisation de la mesure sur l'échantillon et la position de la lentille de focalisation du laser. De plus, il permet de sauvegarder des images de la surface de l'échantillon et du plasma.

10.2 Condition atmosphérique

Les échantillons sont irradiés sous air ambiant ou sous un jet d'argon. Le flux d'argon est transporté par un tube en acier avec une buse au bout afin de générer un jet orienté vers le volume où le plasma est généré (voir figure 10.4).

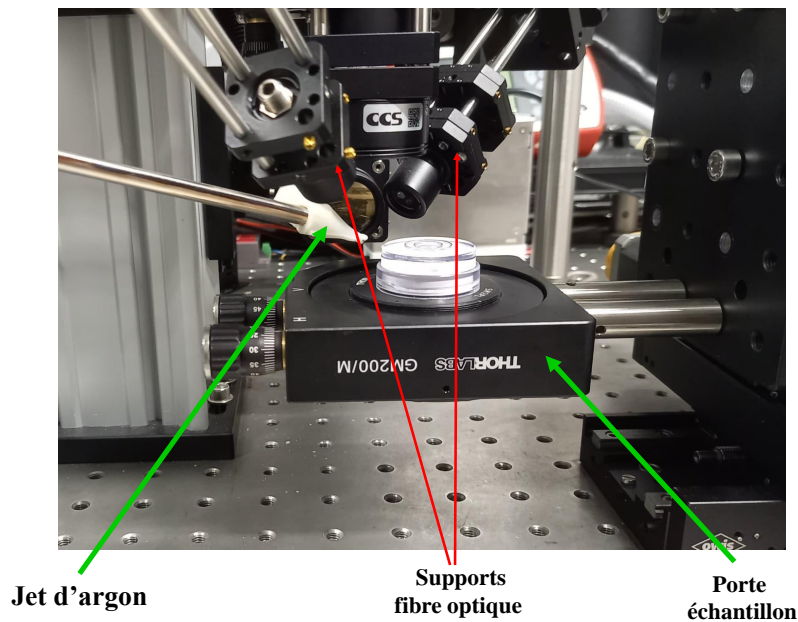


FIGURE 10.4 – Photographie illustrant l'arrivée du jet d'argon sur la surface de l'échantillon.

Les paramètres du jet d'argon sont identifiés pour obtenir une amélioration efficace du signal. Le débit du jet de gaz est fixé entre 2,3 et 2,5 l/min, et la position d'injection optimale est vérifiée pour les différents échantillons analysés.

11 Étalonage des spectromètres

L'étalonnage spectral est obtenu à l'aide de lampes à décharge basse pression à argon-mercure ou au néon, dont les spectres d'émission sont composés de raies intenses et très fines. L'étalonnage en intensité est plus difficile à mettre en œuvre, tout d'abord en raison de la contrainte que la mesure de la réponse d'appareil doit être réalisée avec le même chemin optique que celui utilisé pour la collection de l'émission du plasma laser. Cela implique que les sources de rayonnement standard (arc de deutérium ou lampe à filament de tungstène) soient positionnées à la place du plasma, ce qui est généralement impossible. Une autre difficulté s'ajoute pour les spectromètres à l'échelle, car l'étalonnage en intensité nécessite une source ayant une variation en intensité modérée sur la gamme spectrale mesurée. Cette condition n'est généralement pas remplie pour les gammes spectrales très larges des spectromètres à échelle, notamment due à la forte variation de l'intensité des lampes à tungstène utilisées pour l'étalonnage dans les gammes spectrales du visible et du proche infrarouge.

Les difficultés liées à l'étalonnage en intensité des spectromètres à échelle sont évoquées dans la littérature. Pour y remédier, Bibinov et al. [119] proposent une méthode permettant de corriger la réponse de l'appareil préliminaire obtenue à l'aide des lampes de deutérium et de tungstène. Ils utilisent la distribution de l'intensité rovibrationnelle de l'émission moléculaire du NO et du N₂ générée par un plasma à décharge radiofréquence. Li et al. [120] corrigent la réponse de l'appareil à l'aide d'un plasma induit par claquage laser dans l'argon. Pour cela, ils observent l'émission des multiples raies provenant du même niveau d'énergie supérieur des espèces Ar et Ar⁺ dont le rapport d'intensité est indépendant des propriétés du plasma. Dell'Aglio et al. [6] utilisent des raies spectrales du fer émises par un plasma LIBS d'échantillons de météorites. Les intensités des raies du fer mesurées sont comparées aux intensités calculées pour un plasma en équilibre thermodynamique local afin de corriger la réponse d'appareil. La performance de cette méthode est cependant limitée, car l'autoabsorption n'est pas prise en compte.

Durant cette thèse, nous avons mis en place une méthode d'étalonnage des spectromètres à échelle qui exploite le spectre très riche du fer émis par le plasma d'ablation laser d'un acier [116]. Basée sur la simulation du spectre d'émission, la méthode bénéficie de la qualité des données spectroscopiques du fer disponibles dans la base de données NIST.

11.1 Étalonage spectral

11.1.1 Étalonage spectral préliminaire

L'étalonnage spectral consiste à attribuer aux pixels du détecteur la longueur d'onde correspondante. Pour les spectromètres utilisés au cours de cette thèse, l'étalonnage spectral est réalisé de manière automatisée à l'aide du logiciel de pilotage, en exploitant le spectre d'émission d'une lampe argon-mercure à basse pression.

En raison du nombre réduit des raies spectrales émises par la lampe notamment dans le domaine spectral de l'ultraviolet, la précision de longueur d'onde ainsi obtenue est de l'ordre de quelques picomètres voir d'une dizaine de picomètres dans l'UV.

11.1.2 Correction de l'étalonnage spectral

Pour améliorer la précision, l'étalonnage en longueur d'onde est effectué à l'aide d'une procédure basée sur l'observation d'un spectre d'émission du plasma produit par ablation laser d'un acier, enregistré à un grand délai pour minimiser l'élargissement et le déplacement des raies par effet Stark. Un délai $t = 6 \pm 1 \mu\text{s}$ (correspondant à un délai $t_d = 5 \mu\text{s}$ et une poste d'observation $\Delta t_{gate} = 2 \mu\text{s}$) est choisi à partir d'un compromis entre la minimisation de l'effet Stark et un rapport signal-sur-bruit suffisamment élevé. Pour ce délai, la densité électronique est de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et la plupart des raies Fe et Fe⁺ ont des largeurs et des déplacements Stark $< 10 \text{ pm}$. La température du plasma étant de 7200 K [43], la largeur Doppler est de 3,4 pm, tandis qu'un déplacement Doppler bleu d'environ 1 pm est attendu à un temps tardif de l'expansion du panache d'ablation [92]. Un spectre d'acier enregistré par le spectromètre à échelle Aryelle Butterfly est présenté sur la figure 11.1 (a).

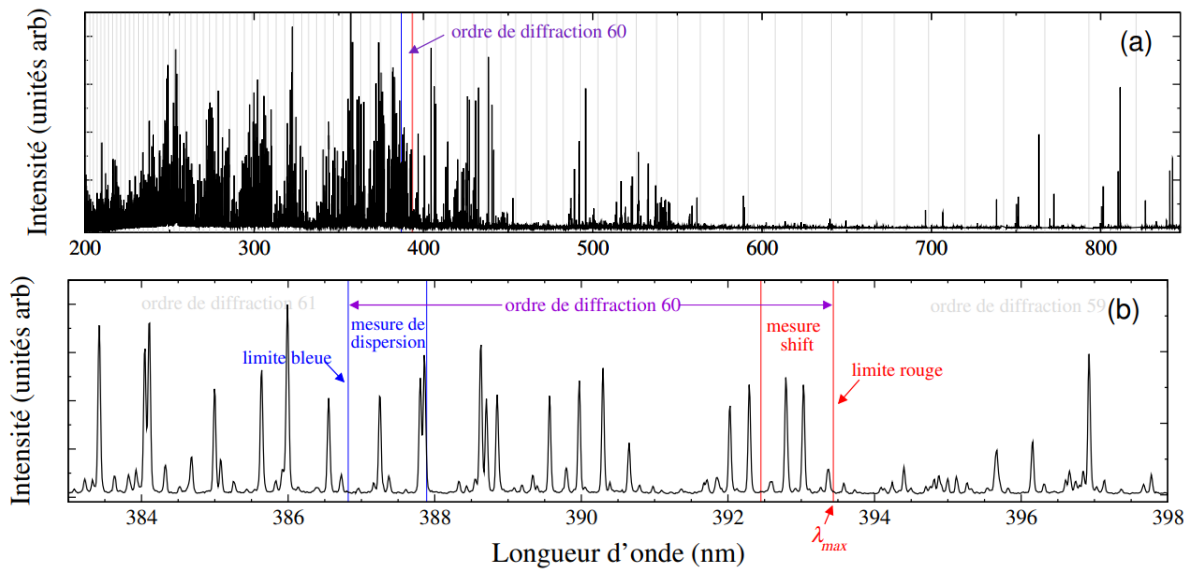


FIGURE 11.1 – Spectre d'émission plasma enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly (tableau 9.1) pour l'ablation laser de l'acier avec $t = 6 \pm 1 \mu\text{s}$. (a) Spectre entier composé de 87 ordres de diffraction. Les transitions entre les ordres de diffraction sont indiquées par les lignes grises. (b) Zoom sur l'ordre de diffraction 60. Les plages spectrales aux limites rouges et bleues de l'ordre de diffraction sont utilisées respectivement pour les mesures du shift (décalage) et de la dispersion.

Les plages spectrales correspondant aux 87 ordres de diffraction sont traitées successivement. Pour chaque ordre de diffraction, les raies appropriées pour la comparaison entre le spectre mesuré et le spectre calculé sont recherchées aux limites rouge et bleue, indiquées par les traits des mêmes couleurs pour l'ordre 60 sur la figure 11.1 (b). Ensuite, deux paramètres sont ajustés pour chaque ordre afin d'atteindre le meilleur accord entre les spectres mesurés et calculés. Tout d'abord, un décalage est appliqué au spectre mesuré afin que les positions des raies dans la limite rouge correspondent aux positions dans le spectre calculé. Puis, la dispersion du spectre mesuré est ajustée de sorte que les positions des raies dans la limite bleue correspondent aux positions dans le spectre calculé. La longueur d'onde corrigée λ_{corr} est exprimée en fonction de la longueur d'onde dans le spectre mesuré avant la correction λ_{mes} par la relation

$$\lambda_{corr} = \lambda_{max} - \Delta\lambda_{shift} + f_{disp}(\lambda_{mes} - \lambda_{max}). \quad (11.1)$$

Ici $\Delta\lambda_{shift}$ est le décalage à la limite rouge, où $\lambda_{mes} = \lambda_{max}$ [figure 11.1 (b)], et f_{disp} est un facteur de correction de la dispersion. Le spectre mesuré avec la longueur d'onde corrigée selon l'équation (11.1) est comparé au spectre calculé et $\Delta\lambda_{shift}$ et f_{disp} sont déduits du meilleur accord entre les deux spectres en minimisant

$$\chi^2 = \sum_i \frac{[I_{mes}(\lambda_i) - I_{comp}(\lambda_i)]^2}{I_{comp}(\lambda_i)}. \quad (11.2)$$

Ici, $I_{mes}(\lambda_i)$ et $I_{comp}(\lambda_i)$ sont respectivement les intensités des spectres mesuré et calculé. La détermination du décalage à partir de la comparaison des spectres mesuré et calculé dans la gamme proche de la limite rouge est illustrée sur la figure 11.2. Pour $\lambda_{mes} \approx \lambda_{max}$, la contribution de la correction de la dispersion est faible selon l'équation 11.1 et $\Delta\lambda_{shift}$ peut être déduit avec bonne précision. Ensuite, f_{disp} est déduit de la comparaison des deux spectres dans la gamme proche de la limite bleue [figure 11.1 (b)], où la différence $\lambda_{mes} - \lambda_{max}$ et donc l'influence de la correction de la dispersion sont maximales. Afin d'améliorer la précision, $\Delta\lambda_{shift}$ est une nouvelle fois mesuré en utilisant la valeur f_{disp} déjà obtenue. La nouvelle valeur $\Delta\lambda_{shift}$ est ensuite utilisée pour mesurer f_{disp} plus précisément.

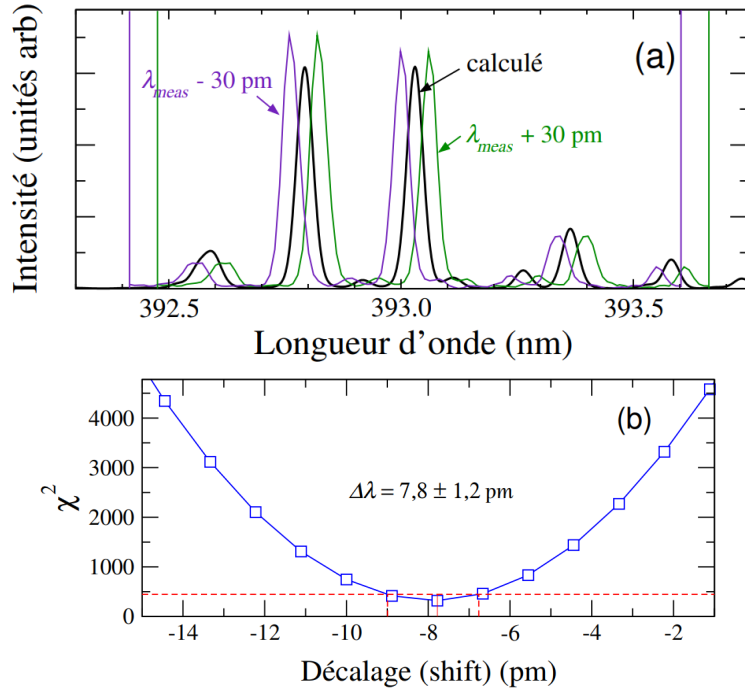


FIGURE 11.2 – (a) Spectres calculé et mesuré à la limite rouge de l'ordre de diffraction 60. Le spectre mesuré est affiché pour deux valeurs de $\Delta\lambda_{shift} = \pm 30$ pm. (b) Le décalage est déduit du meilleur accord en minimisant χ^2 calculé à partir de l'équation 11.2.

Le décalage et le facteur de correction de la dispersion mesurés pour le spectromètre Aryelle Butterfly sont présentés sur la figure 11.3 en fonction de l'ordre de diffraction. Dans la gamme spectrale VIS/NIR, le décalage maximum est inférieur à 20 pm, et la plus grande correction de dispersion d'environ 0,1% correspond à un décalage de quelques pm à la limite bleue de l'ordre de diffraction. La faible précision de l'étalonnage dans la gamme UV, indiquée par des corrections plus importantes de $\Delta\lambda_{shift}$ et f_{disp} , peut avoir deux origines : (i) la dispersion augmente avec l'ordre de diffraction, et l'erreur de la position spectrale augmente naturellement ; (ii) l'étalonnage spectral préliminaire avec la lampe argon-mercure est moins précis en raison du nombre réduit des raies émises dans le domaine spectral UV.

Pour améliorer l'étalonnage spectral et rendre la correction applicable à tous les ordres de diffraction, les valeurs du décalage et de la dispersion mesurées pour divers ordres sont approximées par des fonctions exprimées par

$$f_{corr}(o) = a \cos[b(o - c)^d] + e, \quad (11.3)$$

où o est l'ordre de diffraction et a , b , c , d , et e sont des paramètres ajustables.

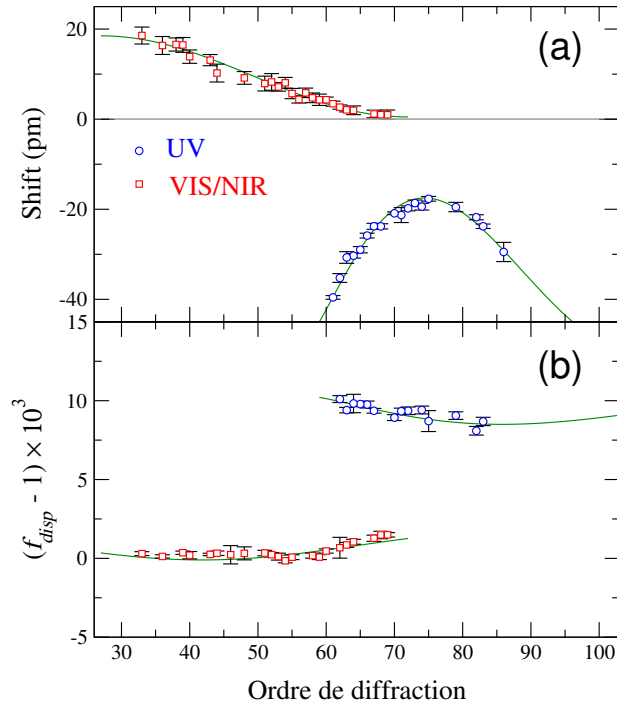


FIGURE 11.3 – Décalage (a) et facteur correctif de la dispersion (b) en fonction de l’ordre de diffraction pour les gammes spectrales UV et VIS/NIR du spectromètre Aryelle Butterfly. L’approximation par des fonctions de type cosinus selon l’équation 11.3 est illustrée par les lignes continues de couleur verte.

L’évolution temporelle du décalage spectral est présentée sur la figure 11.4 sur une période de 18 mois.

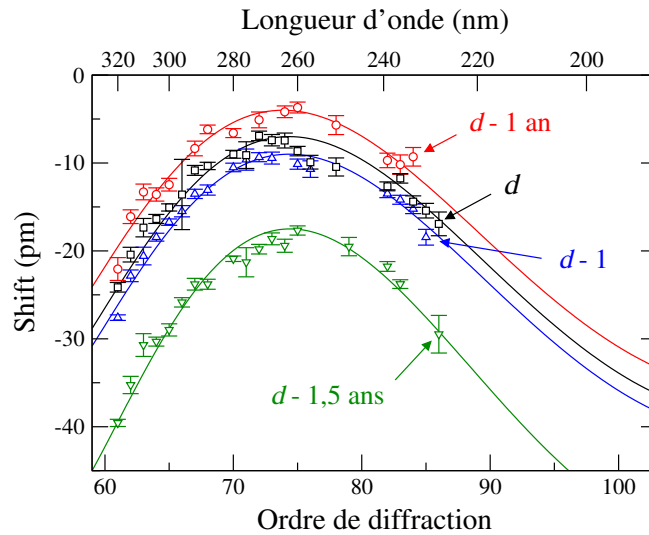


FIGURE 11.4 – Décalage spectral en fonction de l’ordre de diffraction pour la gamme spectrale UV du spectromètre Aryelle Butterfly mesuré pour deux jours successifs $d - 1$ (triangles bleus) et d (carrés noirs), une année avant (cercles rouges) et une année et demi avant (triangles verts).

Malgré la présence de l’appareil dans un environnement stabilisé en température, un petit décalage de l’ordre de 1 pm est observé pour deux jours de mesure consécutifs. Les mesures faites sur un intervalle d’une année sont caractérisées par un changement un peu plus important de quelques pm. Un plus grand changement du décalage de plus de 15 pm est observé pour la période de $d - 18$ mois et $d - 12$ mois au cours de laquelle une interruption de la stabilisation en température a eu lieu.

Cela montre que l’alignement optique n’est pas restauré après le rétablissement de la température de consigne.

11.1.3 Comportement des différents spectromètres

L’évolution du décalage spectral est présentée sur la figure 11.5 pour le spectromètre à échelle SA 300 stabilisé en température (voir le tableau 9.1). Comparée au spectromètre Aryelle Butterfly (figure 11.4), la procédure de mesure a pu être réalisée à des ordres de diffraction plus élevés. Toutefois, la longueur d’onde correspondant à l’ordre de diffraction le plus élevé a la même valeur ($\lambda \cong 225$ nm) pour les deux spectromètres. Cela montre que les mesures à des longueurs d’onde inférieures échouent en raison de la faible intensité d’émission des raies spectrales dans cette gamme. En effet, les raies Fe ou Fe⁺ émises pour $\lambda < 225$ nm ont des énergies d’excitation élevées et les niveaux supérieurs des transitions sont faiblement peuplés en raison de la basse température au temps d’observation de 6 μ s. Le décalage spectral observé sur la figure 11.5 pour une période de 2 mois montre de petites variations de quelques pm malgré la stabilisation en température du spectromètre SA 300. Ces variations peuvent être expliquées par une variation de la température due au chauffage du détecteur ICCD lors de mesures avec un nombre d’acquisitions élevé.

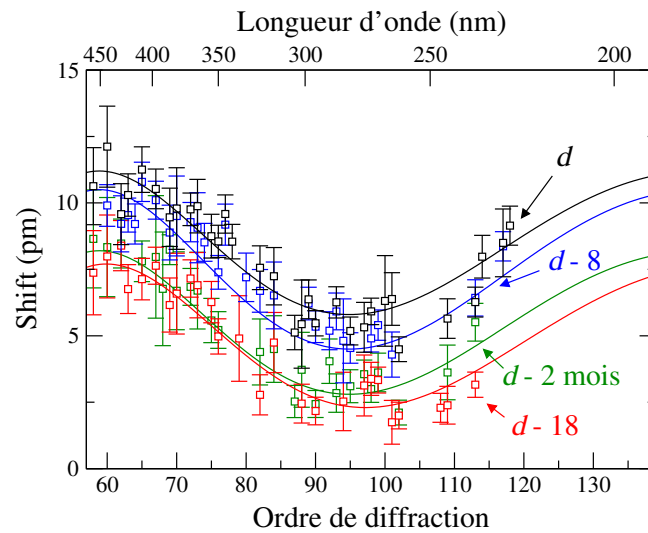


FIGURE 11.5 – Décalage spectral en fonction de l’ordre de diffraction mesuré pour le spectromètre SA 300 à différents jours sur une période de 2 mois.

L’évolution temporelle de l’étalonnage du spectromètre Mechelle 5000 est illustrée sur la figure 11.6 par le décalage spectral mesuré à différentes dates. La variation du décalage plus importante que celle observée pour les autres spectromètres, soutient l’hypothèse d’une possible influence de la chaleur générée par le détecteur, car cet effet est attendu plus important pour le Mechelle 5000 en raison de sa petite taille.

La variation du décalage est quantifiée à environ 30 pm entre deux jours consécutifs tandis que sa variation maximale sur une période de 10 jours est de 40 pm. La précision de l’étalonnage spectral du Mechelle 5000 est la plus faible comme l’illustre la grande fluctuation du décalage mesuré sur la figure 11.6. La cause est son faible pouvoir de résolution qui provoque une augmentation des interférences entre les raies spectrales.

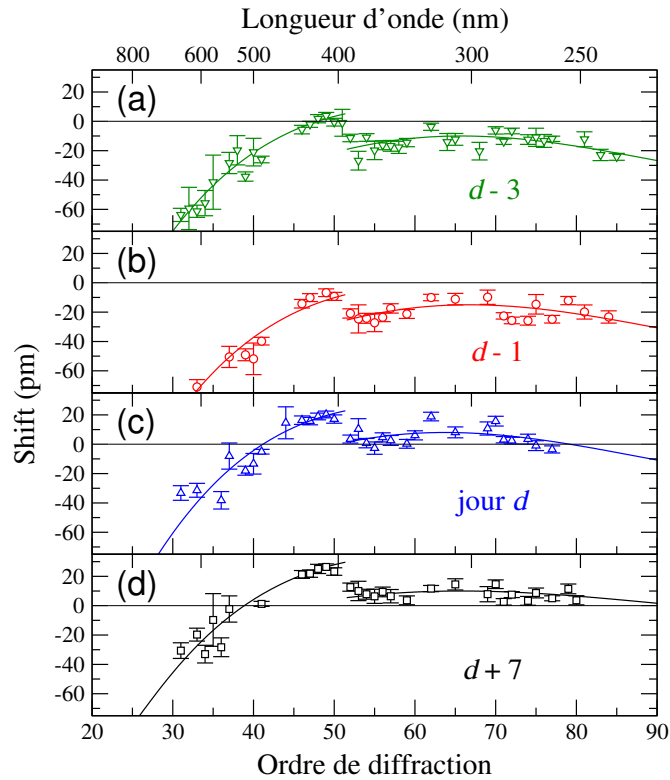


FIGURE 11.6 – Décalage spectral en fonction de l'ordre de diffraction mesuré pour le spectromètre Mechelle 5000 sur une période de 10 jours.

11.2 Étalonnage en intensité

La mesure de la réponse optique de l'appareil $R_{ap}^{orig}(\lambda)$ est habituellement effectué à l'aide de sources de rayonnement standards telles que les arcs de deutérium et des lampes à filament de tungstène. La réponse de l'appareil est obtenue par

$$R_{ap}^{orig}(\lambda) = \frac{I_{lampe}(\lambda)}{B_{lampe}(\lambda)}, \quad (11.4)$$

où I_{lampe} est l'intensité mesurée du spectre d'émission de la lampe, et B_{lampe} la luminance spectrale de la lampe donnée par le constructeur. L'étalonnage en intensité des spectromètres est effectué pour les domaines spectraux UV et VIS/NIR en utilisant respectivement un arc de deutérium (Heraeus, modèle DO544J) et une lampe à filament de tungstène (Oriel, modèle 63358).

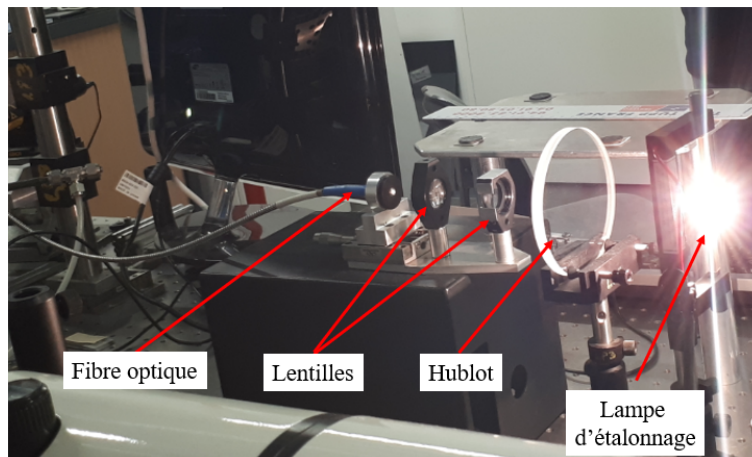


FIGURE 11.7 – Photographie du montage utilisé pour l'enregistrement des spectres des sources de rayonnement standard.

Les sources standard ne peuvent pas être placées dans la chambre d'interaction, car le bon fonctionnement nécessite un positionnement éloigné de parois dont les réflexions risquent d'altérer le régime thermique des sources. Le système optique de capture du rayonnement du plasma (voir figure 9.1) est alors démonté du dispositif et placé sur la table optique comme illustré sur la figure 11.7. Le hublot est démonté de la chambre d'interaction et placé sur le chemin optique afin de mesurer la réponse de l'appareil pour un chemin optique équivalent à celui utilisé pendant les enregistrements des spectres du plasma laser.

La réponse d'appareil obtenue à l'aide des sources de rayonnement standard est présentée sur la figure 11.8 pour les deux gammes spectrales du spectromètre Aryelle Butterfly.

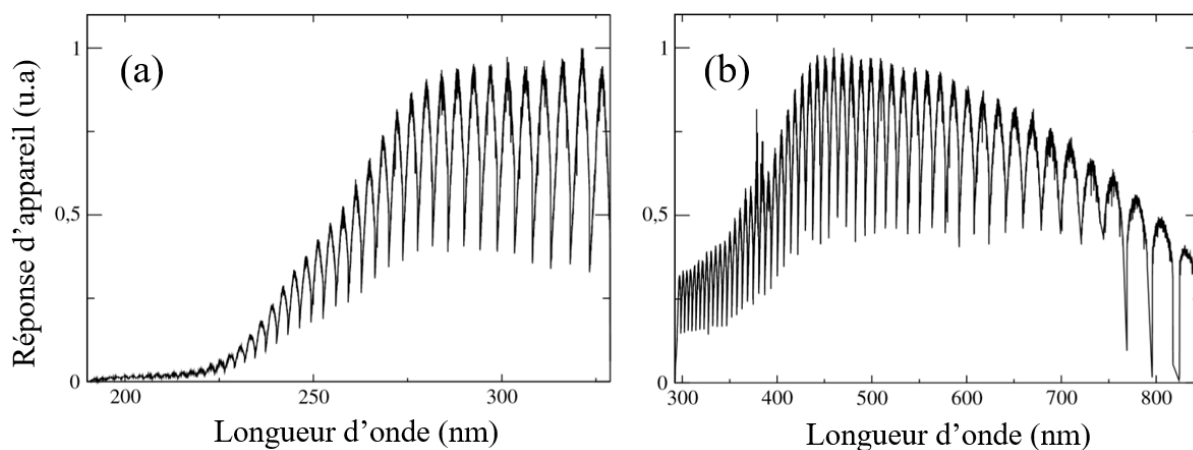


FIGURE 11.8 – Réponse d'appareil du spectromètre Aryelle Butterfly LTB pour les gammes spectrales UV (a) et VIS/NIR (b).

Nous avons également mesuré la réponse d'appareil à l'aide d'une source de rayonnement standard compacte (*Ocean Optics, modèle DH-3 plus*) qui combine un arc de deutérium avec une lampe à filament de tungstène dans un système fermé, équipé d'une sortie pour la connexion de la fibre optique (voir figure 11.9).

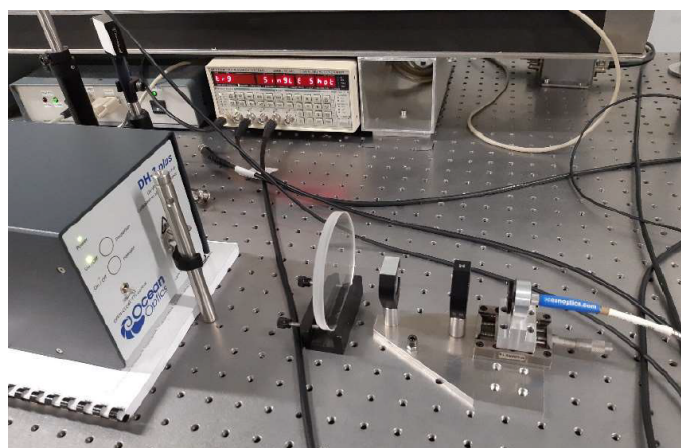


FIGURE 11.9 – Photographie du montage optique utilisé pour l'enregistrement des spectres émis par la source de rayonnement standard compacte (*Ocean Optics, modèle DH-3 plus*).

La réponse d'appareil obtenue à l'aide de cette source est présentée sur la figure 11.10 pour le spectromètre SA 300. Elle est caractérisée par de grandes incertitudes pour $\lambda > 400$ nm en raison de la faible puissance de la source dont la température du filament de tungstène est réduite par rapport à celle des sources plus puissantes.

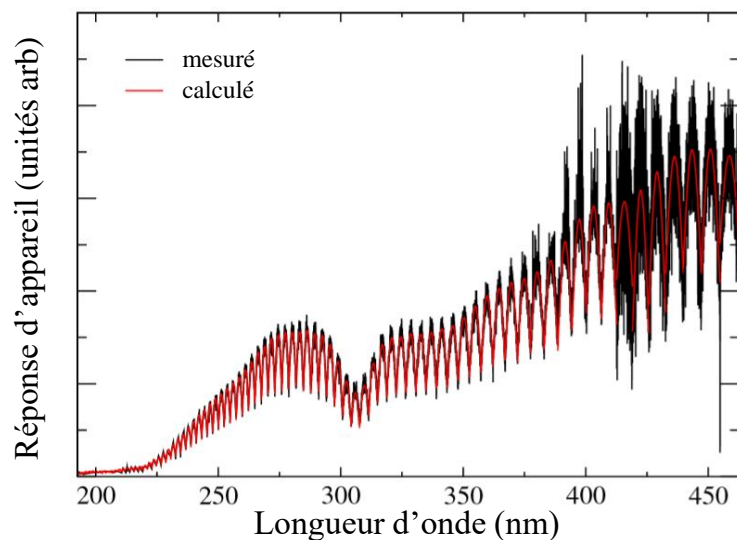


FIGURE 11.10 – Réponse d'appareil du spectromètre SA 300 obtenue de la source de rayonnement standard compacte (*Ocean Optics, modèle DH-3 plus*). La courbe rouge est obtenue par ajustement avec une fonction analytique empirique.

11.2.1 Préparation des spectres pour l'analyse

Il est utile de combiner les gammes spectrales UV et VIS/NIR, enregistrés séparément à l'aide du spectromètre Aryelle Butterfly, afin de faciliter l'analyse des spectres. Les étapes successives de la préparation des spectres combinés sont présentées sur la figure 11.11.

D'abord, les spectres UV et VIS/NIR sont corrigés chacun par la fonction de réponse correspondante. On obtient ainsi deux spectres dont l'intensité diffère par un facteur constant comme illustré sur la figure 11.11 (b). L'étape suivante consiste à ajuster l'intensité d'un spectre de sorte que l'intensité intégrée sur l'intervalle indiqué par les deux traits bleus soit égale pour les deux spectres (c). L'étape finale consiste à combiner les deux spectres (d) et à les enregistrer dans un fichier unique. Selon le choix de la longueur d'onde de transition, plusieurs ordres de diffraction des spectres UV et/ou VIS/NIR sont supprimés et un ordre de diffraction est coupé.

Les spectres enregistrés avec les spectromètres Mechelle 5000 et SA 300 sont composés d'une gamme spectrale unique et la préparation des spectres est limitée à la correction par la réponse de l'appareil.

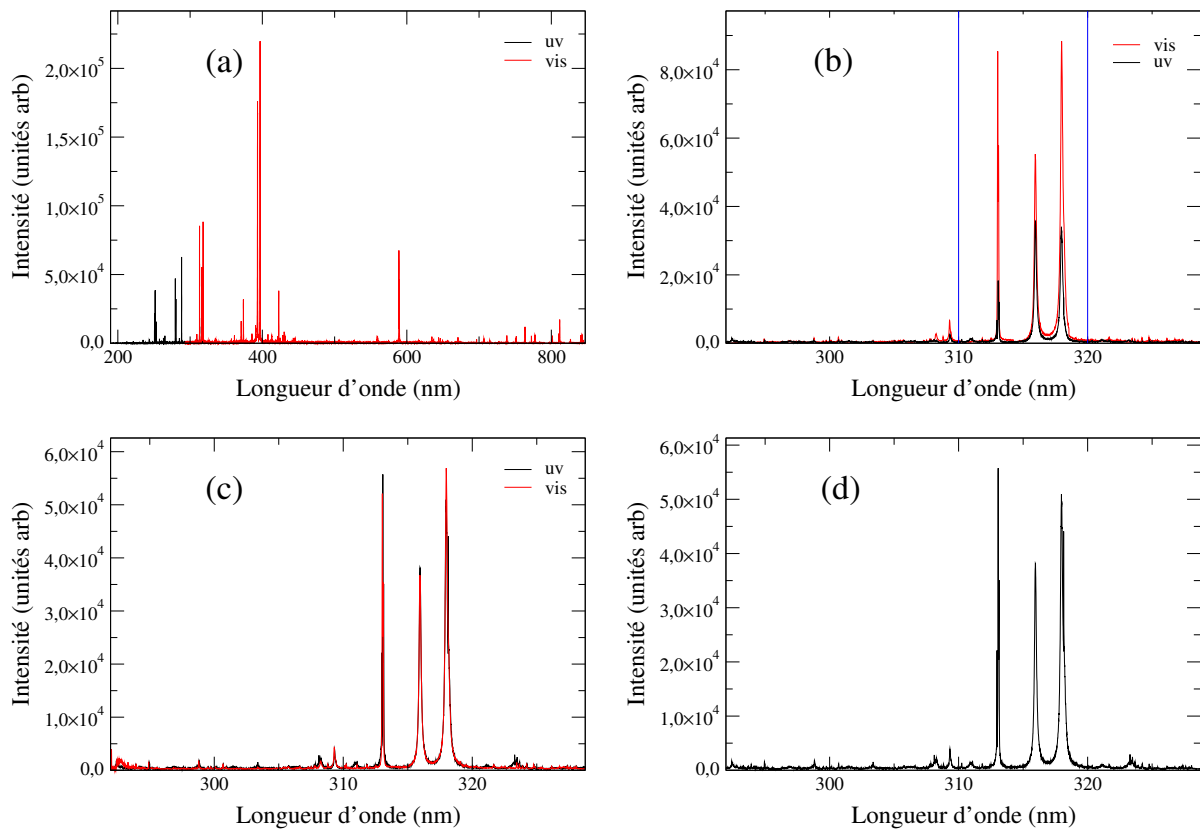


FIGURE 11.11 – Spectre du plasma d’ablation du verre NIST-610 enregistré à 475 ns avec le spectromètre Aryelle Butterfly : (a) spectres UV et VIS/NIR, zone spectrale de recouvrement des deux spectres avant (b) et après (c) l’ajustement de l’intensité, et (d) spectre obtenu par combinaison des spectres UV et VIS/NIR.

11.2.2 Vérification et correction de l'étalonnage en intensité par plasma laser

Pour l'étalonnage spectral à l'aide du plasma d'ablation d'acier, le grand délai appliqué lors de l'enregistrement des spectres a été motivé par l'exigence de positions en longueur d'onde précises des raies atomiques et ioniques. Pour l'étalonnage en intensité, qui est basé sur la comparaison entre les intensités de raie mesurées et calculées, le choix du délai d'enregistrement des spectres est guidé par le besoin de précision à la fois dans la mesure et dans le calcul des intensités. Cette précision dépend principalement du rapport signal-sur-bruit, des interférences des raies et des conditions de validité du modèle du plasma uniforme et en ETL. En tenant compte de tous les critères d'obtention de mesures et de calculs précis, un temps de mesure $t = 1,25 \pm 0,25 \mu\text{s}$ correspondant à un délai $t_d = 1 \mu\text{s}$ et une porte $\Delta t_{gate} = 0,5 \mu\text{s}$, est choisi pour l'enregistrement des spectres.

La première étape de cet étalonnage en intensité consiste à effectuer le diagnostic du plasma d'acier. La mesure de la densité électronique via l'élargissement Stark des raies n'est pas affectée par d'éventuelles incertitudes de la réponse d'appareil. Au contraire, la mesure de température peut être affectée par ces incertitudes. Pour assurer une mesure de température précise, les raies sont choisies dans une fenêtre spectrale restreinte dans laquelle les incertitudes associées à la réponse d'appareil sont mineures. Le tracé du diagramme de Boltzmann sur la figure 11.12 illustre la grande précision de la mesure de température dans les conditions expérimentales choisies. Une fois la densité électronique et la température mesurées, la procédure de correction de la réponse d'appareil peut être appliquée en comparant les intensités de raie mesurées et calculées sur toute la gamme du spectre d'acier.

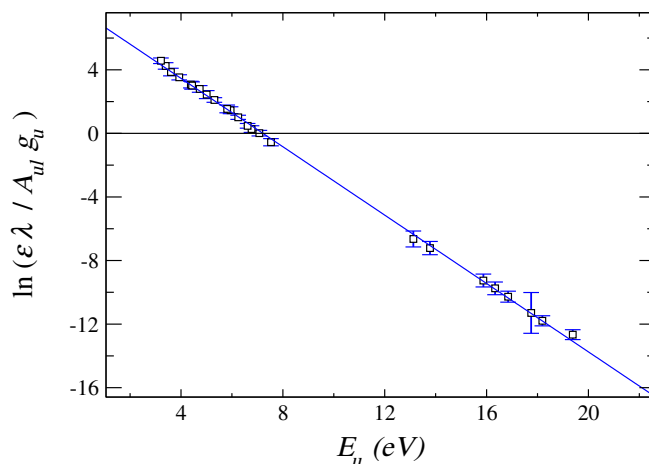


FIGURE 11.12 – Diagramme de Saha-Boltzmann des raies de fer sélectionnées dans la gamme spectrale de 240 à 430 nm. Le spectre est enregistré pour l'ablation de l'acier à $t = 1250$ ns. La température déduite est de 10300 ± 150 K.

Des spectres mesuré et calculé du plasma d'acier sont présentés sur la figure 11.13. Le spectre calculé est obtenu pour une température de 10300 K, une densité électronique $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, et une dimension de plasma de 0,65 mm. Les raies spectrales sélectionnées pour l'étalonnage en intensité sont indiquées en couleur bleue. Elles sont choisies en fonction de la précision des intensités de raies mesurées et calculées (voir liste des raies dans [116]). La réduction de l'erreur de mesure conduit à sélectionner les raies les plus intenses pendant que l'erreur de l'intensité calculée dépend principalement de la précision de la probabilité de transition et de l'épaisseur optique de la raie.

Le spectre mesuré est divisé en 200 intervalles spectraux et en choisissant la raie de fer Fe ou Fe⁺ la plus appropriée dans chaque intervalle. Pour chaque raie, les intensités de raie mesurées et calculées sont obtenues par intégration sur le profil spectral de la raie. Les limites d'intégration sont sélectionnées par les longueurs d'onde correspondantes à la largeur totale de la raie au quart de son intensité maximum comme illustrées sur la figure 11.14 pour la raie Fe I 384,99 nm. Dans le cas où les largeurs

de raie mesurée et calculée sont égales, la précision des limites d'intégration n'a pas d'influence sur le rapport des intensités mesurée et calculée.

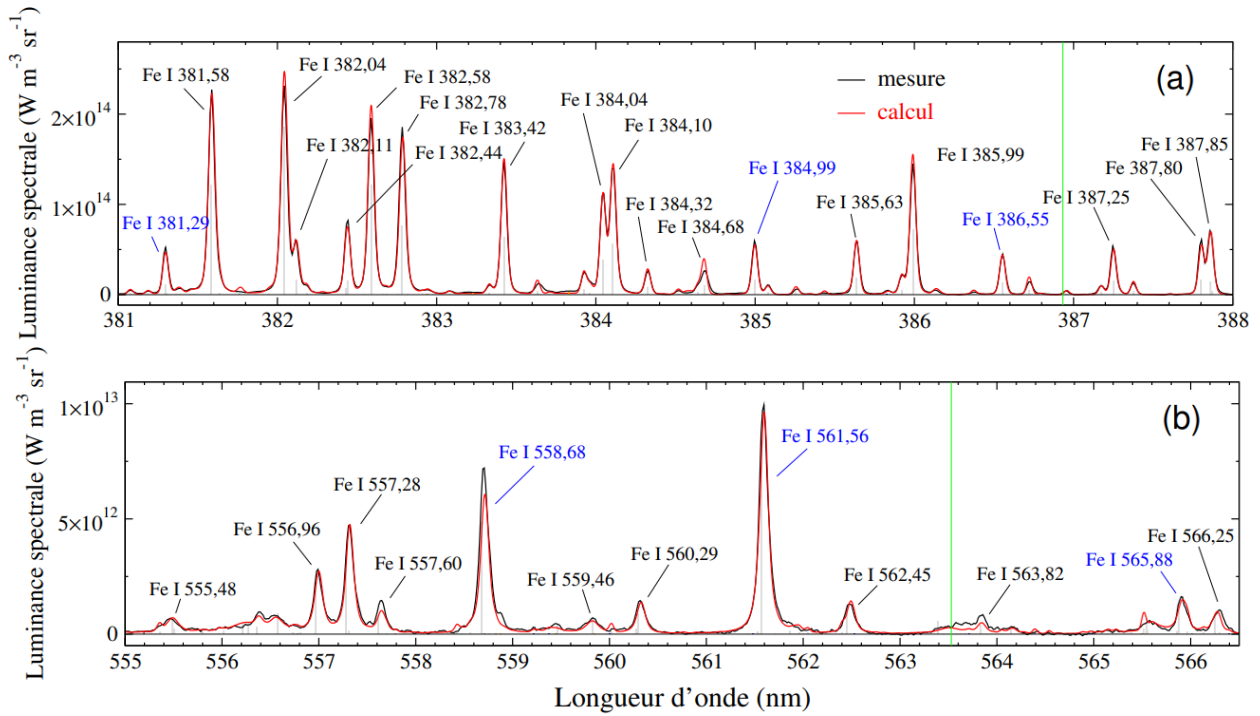


FIGURE 11.13 – Spectres mesuré et calculé affichés pour des fenêtres spectrales dans le bleu (a) et dans le vert (b). Le spectre mesuré a été enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly avec $t = 1,25 \pm 0,25 \mu\text{s}$.

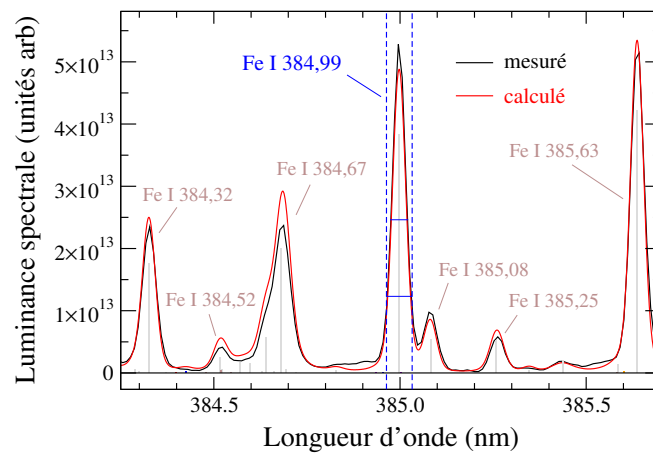


FIGURE 11.14 – Spectres mesuré et calculé montrant la raie Fe I 384,996 nm. Les intensités mesurée et calculée sont obtenues en intégrant sur la largeur spectrale indiquée par les lignes bleues discontinues.

Le rapport entre intensités de raie mesurées et calculées est présenté sur la figure 11.15 pour les deux gammes spectrales du spectromètre Aryelle Butterfly et pour deux jours de travail différents. Le jour d_0 (a) correspond à la mesure effectuée le lendemain d'un étalonnage en intensité avec les sources de rayonnement standards (voir §11.2). Le rapport d'intensité R_i est observé comme une fonction fluctuante dont la valeur moyenne est indépendante de la longueur d'onde et proche de l'unité. Cette valeur est attendue pour un appareil précisément calibré. Le rapport d'intensité $R_i(d_1)$ mesuré 18 mois plus tard (b) montre une valeur moyenne qui change avec la longueur d'onde, indiquant que la réponse d'appareil a changé au cours du temps.

L'écart type relatif qui caractérise la fluctuation autour de la valeur moyenne est similaire pour les

deux jours de mesure. Sa valeur est de l'ordre de l'intervalle de confiance moyen des probabilités de transition des raies du fer, estimé à 15%. On peut donc attribuer les fluctuations de R_i à l'imprécision des valeurs A_{ul} . Les fluctuations sont donc associées à des incertitudes systématiques censées s'annuler en divisant le rapport d'intensité $R_i(d_1)$ par $R_i(d_0)$. Ceci est illustré sur la figure 11.15 (c) où $R_i(d_1)/R_i(d_0)$ est caractérisé par une fluctuation beaucoup plus petite que les rapports d'intensité $R_i(d_0)$ (a) et $R_i(d_1)$ (b) eux-mêmes.

Le changement de la réponse de l'appareil dans la période du jour d_0 au jour d_1 , donné par le rapport $R_i(d_1)/R_i(d_0)$, est approximé par une fonction de type cosinus $f_{corr}(\lambda)$ (voir l'équation 11.3).

La réponse d'appareil corrigée pour la journée de travail d_1 est alors obtenue par

$$R_{ap}^{corr}(d_1) = \frac{R_i(d_1)}{R_i(d_0)} R_{ap}^{orig} = f_{corr} R_{ap}^{orig}, \quad (11.5)$$

où R_{ap}^{orig} est la fonction de réponse préliminaire de l'appareil mesurée le jour $d_0 - 1$ [voir figure 11.15 (d)].

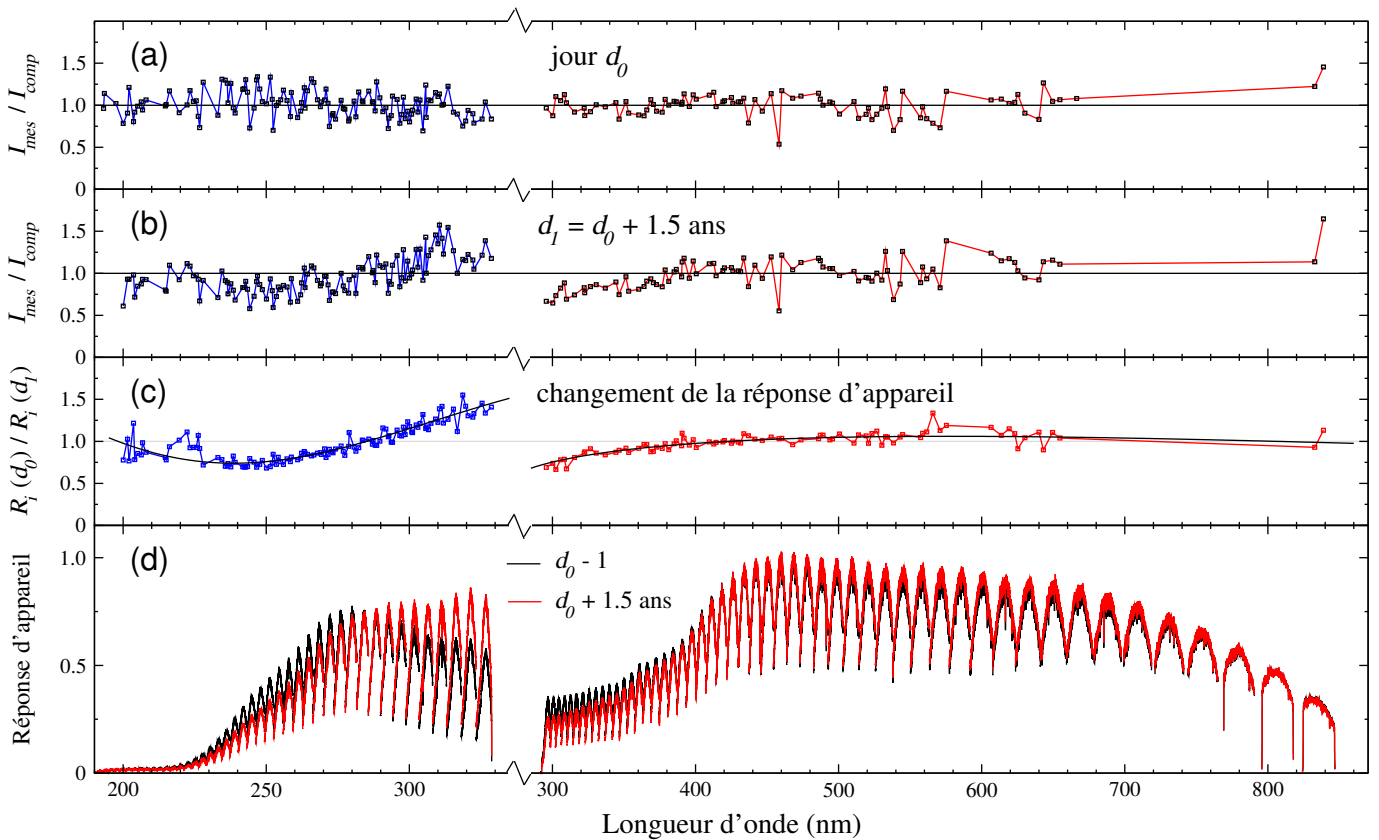


FIGURE 11.15 – Rapport entre les intensités mesurées et calculées $R_i = I_{mes}/I_{comp}$ de raies spectrales pour des spectres enregistrés (a) directement après l'étalonnage en intensité (jour d_0), et (b) 18 mois plus tard (jour d_1). (c) Changement de la réponse d'appareil obtenu en divisant la plus récente valeur R_i par la précédente. (d) Réponse d'appareil mesurée le jour $d_0 - 1$ avec les lampes d'étalonnage (courbes noires) et réponse d'appareil corrigée obtenue pour le jour d_1 (courbes rouges). Les mesures sont effectuées pour les gammes spectrales UV et VIS / NIR du spectromètre Aryelle Butterfly.

Étalonnage en intensité avec des lampes non calibrées

Les sources de rayonnement standard ont une courte durée de vie et leur utilisation est typiquement limitée à 50 h de fonctionnement. Après leur période d'utilisation recommandée, les lampes doivent être reconditionnées. Cela représente un coût et un temps pendant lesquels les lampes sont indisponibles. Cependant, la méthode de correction de l'étalonnage en intensité présentée ci-dessus permet d'obtenir

une réponse d'appareil valide à partir de mesures faites de lampes non calibrées, similaires à la méthode proposée par Bibinov et al. [119]. Pour l'illustrer, les réponses d'appareil préliminaires sont mesurées à l'aide des sources de rayonnement non-calibrées pour les trois spectromètres à échelle. Les rapports d'intensité I_{mes}/I_{comp} obtenus avec les réponses d'appareil préliminaires sont présentés sur la figure 11.16. La correction déduite est indépendante de l'appareil et peut être décrite en première approximation par une fonction linéaire.

Les réponses d'appareil corrigées, obtenues en multipliant les réponses d'appareil préliminaires par la fonction de correction linéaire, sont présentées sur la figure 11.17 pour la gamme VIS/NIR du spectromètre Aryelle Butterfly et pour le spectromètre Mechelle 5000.

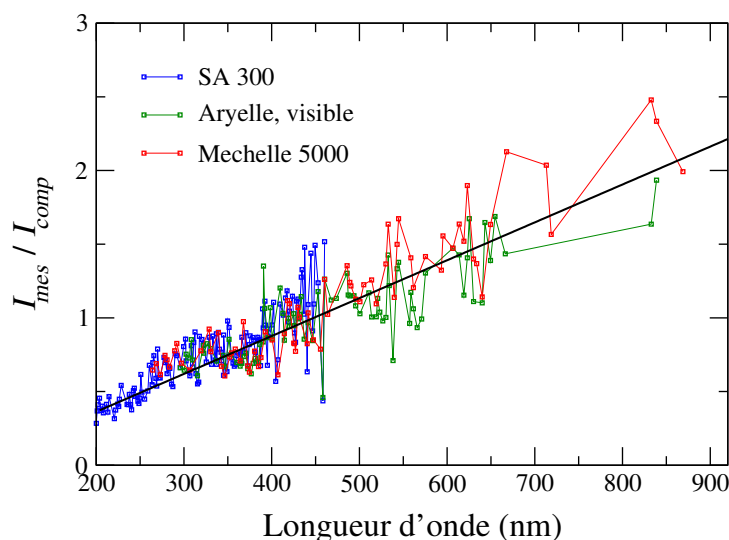


FIGURE 11.16 – Rapport entre les intensités de raies de fer mesurées et calculées pour les spectres enregistrés avec trois spectromètres pour lesquels la réponse d'appareil a été mesurée avec des lampes de deutérium et de tungstène non calibrées.

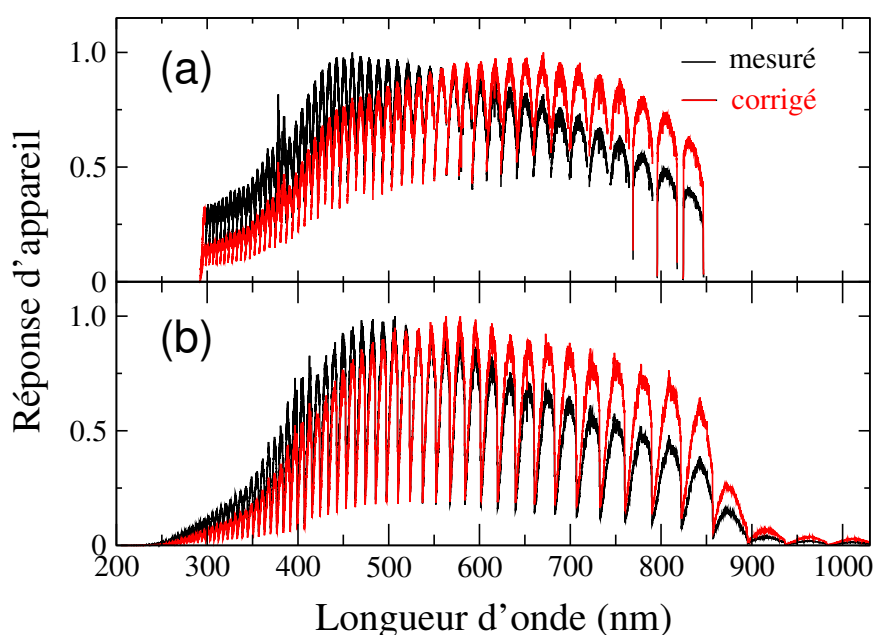


FIGURE 11.17 – Les réponses d'appareils (a) pour la gamme VIS/NIR du spectromètre Aryelle Butterfly et (b) pour le spectromètre Mechelle 5000. Les réponses R_{ap} mesurées à l'aide de lampes de deutérium et de tungstène non calibrées (courbes noires) sont corrigées par les rapports d'intensités des raies calculés et mesurés du fer, émises par le plasma d'ablation d'acier (courbes rouges).

La correction de la réponse d'appareil à l'aide de la simulation du spectre d'acier a seulement été effectuée pour les spectromètres utilisés au laboratoire LP3. Au Cetim Grand Est, nous avons rencontré des difficultés à réaliser un diagnostic suffisamment précis du plasma d'ablation laser de l'acier sous air. D'une part, en raison du pouvoir de résolution limité du spectromètre Mechelle 5000, les interférences entre les raies rendent la mesure d'intensité imprécise pour de nombreuses transitions. D'autre part, les mesures sous air ambiant conduisent à un faible rapport signal-sur-bruit pour de nombreuses raies, et à un défaut de la validité du modèle due à la non-uniformité spatiale du plasma.

12 Échantillons et éléments d'intérêt

Deux familles d'échantillons, à savoir des verres et des alliages, sont considérées dans cette étude. D'abord un acier est étudié dans le but de : (i) se familiariser avec le diagnostic du plasma en bénéficiant du grand nombre de raies disponibles pour les mesures de densité électronique et de température ; (ii) caractériser les cratères formés par ablation laser ; (iii) vérifier et corriger l'étalonnage du spectromètre. Plusieurs verres et un alliage d'aluminium sont inclus dans l'étude afin d'évaluer les performances analytiques de l'analyse LIBS autocalibrée.

12.1 Intérêt de l'analyse des verres

Les verres sont des matériaux complexes avec une grande variété de compositions chimiques. Généralement composés d'un grand nombre d'éléments, de fortes variations des concentrations en éléments mineurs et majeurs caractérisent les verres, rendant leurs mesures analytiques particulièrement complexes [121]. Pour obtenir des verres avec des fonctionnalités précises, divers éléments sont ajoutés à la matrice. A titre d'exemple, le plomb permet d'améliorer la brillance du verre et d'augmenter la précision de son usinage, le fer ou le chrome sont utilisés pour des fins de coloration, et le bore est ajouté pour augmenter la résistance thermique. L'analyse élémentaire des verres est donc primordiale pour le contrôle de qualité dans le processus de fabrication.

En raison de la grande variabilité de la composition des verres, les échantillons standards requis pour l'étalonnage de la mesure analytique sont généralement indisponibles, et doivent être fabriqués pour permettre une analyse précise. Ainsi, au cours des deux dernières décennies, la technique LIBS a suscité un intérêt croissant pour l'analyse de divers verres et matériaux vitreux dans beaucoup de domaines. On peut citer à titre d'exemple la préservation du patrimoine, où les bouteilles et autres verreries anciennes sont étudiées afin de comprendre les mécanismes de vieillissement du verre. D'autres centres d'intérêt de l'analyse LIBS des verres sont les sciences médico-légales, la conservation et le nettoyage d'œuvres d'art [122], [123], le traitement des déchets vitreux de l'industrie nucléaire [124], [125] et le contrôle de qualité dans la production industrielle [126].

Les verres sont choisis comme échantillons dans cette étude pour l'évaluation des performances analytiques de l'analyse LIBS autocalibrée pour deux raisons. D'abord, les spectres de verres ont des raies intenses et souvent bien isolées, ce qui diminue les erreurs associées à la mesure de leurs intensités. De plus, certaines raies émises par des éléments majeurs tels que le silicium sont appropriées pour la mesure de la densité électronique, et favorisent ainsi un diagnostic précis du plasma. Enfin, les verres sont couramment analysés au Cetim Grand Est en s'appuyant sur un savoir-faire dans la fabrication d'étalons appropriés. Cela facilite la validation des analyses LIBS autocalibrées par comparaison des résultats avec des valeurs de référence obtenues par analyse ICP.

12.2 Description des échantillons analysés

12.2.1 Échantillons de verres

Les performances de l'analyse LIBS autocalibrée sont d'abord évaluées pour deux verres optiques de compositions chimiques différentes : un verre *flint* (SF5) et un verre *crown de baryte* (NBaK4) composés d'une matrice en SiO_2 et de nombreux autres oxydes. Le choix de ces verres est motivé par leur analyse antérieure par spectrométrie à plasma à couplage inductif au Cetim Grand Est qui donne leurs compositions en éléments majeurs, mineurs et traces.

Les performances de l'analyse LIBS autocalibrée sont ensuite évaluées à partir de deux verres silicatés de référence (verres NIST-610 et NIST-612). Ces étalons homogènes sont composés majoritairement de quatre oxydes (SiO_2 , NaO_2 , CaO et Al_2O_3) et contiennent plus d'une trentaine d'éléments de trace. Contrairement aux premiers verres analysés, les verres NIST n'ont pas été analysés par ICP. Toutefois, la composition élémentaire précise des étalons NIST est donnée dans leurs certificats NIST. Cela permet la comparaison avec nos résultats analytiques ainsi que l'évaluation de l'estimation des éléments de trace et l'influence du rapport signal-sur-bruit sur leurs concentrations.

Les quatre échantillons de verre cités ci-dessus ont l'avantage d'une disponibilité de données spectroscopiques fiables pour les raies d'émission associées aux éléments les composants. De plus, les caractéristiques de leurs spectres d'émission favorisent des mesures d'intensité de raies avec un bon rapport signal-sur-bruit en minimisant les problèmes liés aux interférences entre raies [44].

12.2.2 Alliage d'aluminium

Un échantillon sous forme de cylindre massif d'aluminium 51X-GOOH3 (Techlab) est également inclus dans l'étude. Il est composé d'aluminium à plus de 95% et contient plus de 20 éléments mineurs et de traces. La validation de l'analyse LIBS autocalibrée de cet échantillon est possible grâce à la composition élémentaire de référence donnée par le fabricant (voir le tableau 15.12.)

L'alliage en aluminium a l'avantage que toutes les raies analytiques sont situées dans une fenêtre spectrale de 192 à 463 nm, ce qui permet de réaliser une étude comparative avec les trois spectromètres disponibles au laboratoire LP3 (voir le tableau 9.1).

Quatrième partie
Résultats et discussion

13 Validation de la procédure d'étalonnage des spectromètres

Dans la troisième partie de ce manuscrit (voir §11), nous avons présenté une méthode de correction de l'étalonnage en intensité des spectromètres à échelle qui exploite le spectre d'émission du plasma d'ablation laser de l'acier. Ce chapitre est donc consacré à la validation de cette méthode à travers des mesures de composition élémentaire effectuées par LIBS autocalibrée avant et après la procédure de correction de la fonction de réponse d'appareil [116].

Les fractions élémentaires mesurées pour un échantillon de verre SF5 et une pastille de CsPbBr₃ sont données dans le tableau 13.1 et illustrées sur la figure 13.1 avec leurs valeurs de référence. Ces dernières ont été mesurées pour l'échantillon SF5 par analyse ICP-AES [127]. La pastille de CsPbBr₃ a été produite en mélangeant des poudres de CsBr et de PbBr₂. Seules les concentrations des éléments d'abondance significative, pour lesquels les erreurs de mesure statistique sont négligeables, sont présentées.

Les valeurs déduites des mesures avec la fonction de réponse d'appareil corrigée sont bien plus proches des valeurs de référence que celles obtenues avec la fonction de réponse d'appareil non corrigée. Ceci est illustré par les erreurs relatives $\Delta C = |C - C_{ref}|/C_{ref}$ présentées sur la figure 13.1 pour le SF5 (c) et le CsPbBr₃ (d).

TABLE 13.1 – Fraction élémentaires mesurées par LIBS autocalibrées pour un échantillon de verre SF5 (fractions massiques) et et une pastille de CsPbBr₃ (fractions atomiques). Les valeurs C et C_{corr} correspondent respectivement aux mesures avec la réponse d'appareil préliminaire et la réponse d'appareil corrigée. Les erreurs relatives ΔC et ΔC_{corr} données en %, sont déduites de la comparaison avec les valeurs de référence C_{ref} .

Échantillon	élément	raie	unité	C	C_{corr}	C_{ref}	ΔC	ΔC_{corr}
SF5	O	O I 777,19 nm	wt.%	39,5	26,7	$27,52 \pm 0,50$	44	3
	Si	Si I 390,55 nm		14,7	18,5	$18,04 \pm 0,15$	19	5
	Pb	Pb I 363,96 nm		37,1	49,2	$49,45 \pm 0,92$	25	1
	K	K I 769,90 nm		6,50	3,60	$3,50 \pm 0,03$	86	3
	Na	Na I 589,59 nm		2,10	1,50	$1,21 \pm 0,07$	74	24
	Ba	Ba II 455,40 nm		0,20	0,22	$0,246 \pm 0,003$	19	11
CsPbBr ₃	Cs	Cs I 455,53 nm	at.%	15,5	22,0	$20,0 \pm 0,2$	23	10
	Pb	Pb I 363,96 nm		6,7	19,2	$20,0 \pm 0,2$	67	4
	Br	Br I 834,37 nm		77,8	58,9	$60,0 \pm 0,6$	30	2

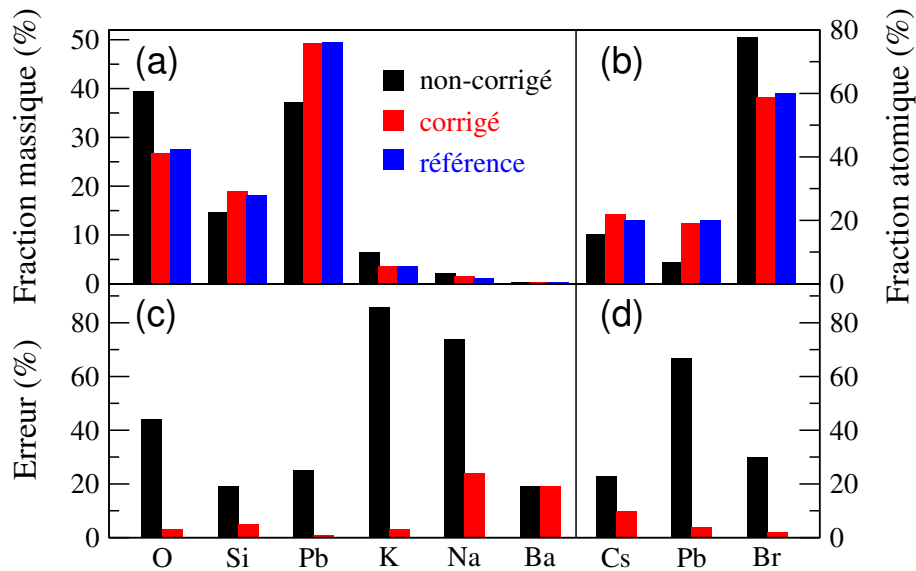


FIGURE 13.1 – Fractions élémentaires mesurées par LIBS autocalibrée pour un échantillon de verre SF5 (a) et une pastille de CsPbBr₃ (b). Les valeurs étiquetées "non corrigées" (colonnes noires) et "corrigées" (colonnes rouges) correspondent respectivement aux mesures avec la fonction de réponse d'appareil préliminaire et avec la fonction de réponse d'appareil corrigée par le rapport d'intensité mesurée sur calculée des raies Fe émises par le plasma produit par laser (voir §11.2.2). Les erreurs de mesure des fractions élémentaires, déduites de la comparaison aux valeurs de référence (colonnes bleues), sont présentées en (c) et en (d).

14 Validation de l'incertitude de mesure due à l'autoabsorption

Dans la seconde partie de ce manuscrit (voir §8.3), une méthode de quantification de l'incertitude de mesure due à l'autoabsorption basée sur le calcul de la luminance spectrale d'un plasma en équilibre thermodynamique local est présentée. Le présent chapitre est dédié à la validation des calculs d'incertitudes. Dans un premier temps, l'échantillon d'intérêt utilisé pour cette validation est décrit et le diagnostic du plasma est détaillé. Ensuite, la mesure des fractions élémentaires est présentée avec l'évaluation des incertitudes en fonction de l'épaisseur optique des raies de mesure.

14.1 Échantillons d'intérêt

L'influence de l'autoabsorption sur les performances analytiques des mesures LIBS autocalibrées est illustrée par l'analyse de couches minces d'un alliage germanium/silicium. Les couches minces sont déposées sur un substrat d'alumine d'une surface de $25 \times 60 \text{ mm}^2$ par un procédé appelé Pulsed laser deposition (PLD). Il consiste à vaporiser de la matière par ablation laser d'un matériau cible dans une chambre à vide, et de déposer la matière vaporisée sur un substrat placé en face de la cible [128]. Ici, une variante de ce procédé, appelé « combinatorial PLD », est utilisée. Pour cela, le faisceau ultraviolet (248 nm) d'un laser à excimère KrF est divisé en deux faisceaux qui sont focalisés sur les surfaces de deux cibles différentes, comme illustré sur la figure 14.1 (a).

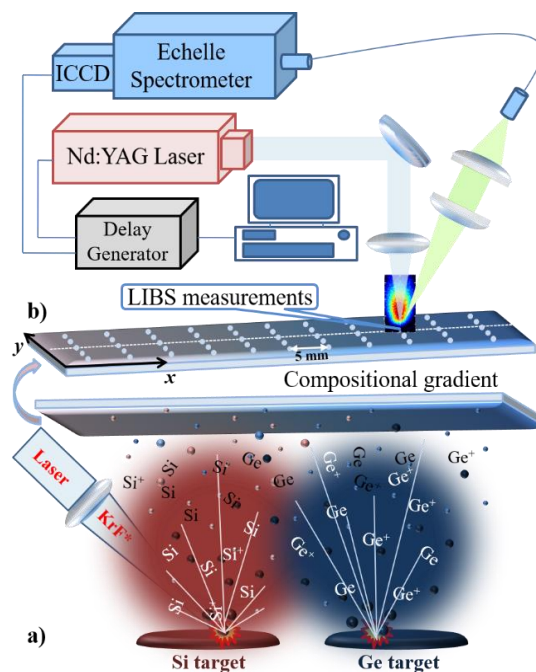


FIGURE 14.1 – (a) Schéma du dépôt de couches minces par « combinatorial PLD ». (b) Dispositif LIBS et indication des emplacements de mesure sur la couche mince déposée.

Les cibles, l'une en silicium et l'autre en germanium, sont séparées d'une distance de 25 mm et placées à une distance d'environ 50 mm du substrat. Le dépôt est opéré sous vide à une pression de 5×10^{-5} Pa avec une fluence laser d'environ 1 J cm^{-2} , en appliquant 20 000 impulsions laser à une fréquence de répétition de 10 Hz. Un gradient compositionnel le long de la direction longitudinale du substrat (direction x sur la figure 14.1) et ainsi réalisé avec une variation de la fraction atomique du germanium de 10% à 80%. Les mesures sont effectuées à des emplacements distincts le long de la direction longitudinale de l'échantillon, séparés de 5 mm [voir figure 14.1 (b)]. Chaque mesure est effectuée par l'accumulation du signal sur 200 événements d'ablation, en appliquant des impulsions laser uniques sur des sites d'irradiation adjacents, séparés de $150 \mu\text{m}$. Les sites sont alignés le long de la direction orthogonale (direction y sur la figure 14.1), sur laquelle la composition de la couche mince est à peu près constante.

14.1.1 Diagnostic du plasma

Le diagnostic du plasma est effectué en utilisant de multiples raies émises par des atomes et des ions des deux éléments. Les propriétés du plasma sont résumées dans le tableau 14.1. Elles sont indépendantes de l'emplacement de la mesure sur la surface de l'échantillon, et donc indépendantes de la composition élémentaire de la couche mince.

TABLE 14.1 – Densité électronique, température, et diamètre du plasma dans l'axe optique d'observation déduits de l'analyse des spectres.

Paramètre	Valeur	Erreur
$n_e \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$3,3 \times 10^{17}$	20%
$T \text{ (K)}$	13100	2%
$L \text{ (mm)}$	0,3	30%

La densité électronique est mesurée à partir de la raie Si I 390,55 nm. La température est obtenue grâce aux diagrammes de Boltzmann des raies de silicium et de germanium illustrés sur la figure 14.2. Nous soulignons que l'autoabsorption est prise en compte, car le coefficient d'émission ε est déduit en ajustant la luminance spectrale calculée à l'aide de l'équation 5.14 à l'intensité mesurée [71]. La grande précision de la mesure de température de 2% est attribuée aux conditions expérimentales qui favorisent la formation d'un plasma uniforme et en ETL [42].

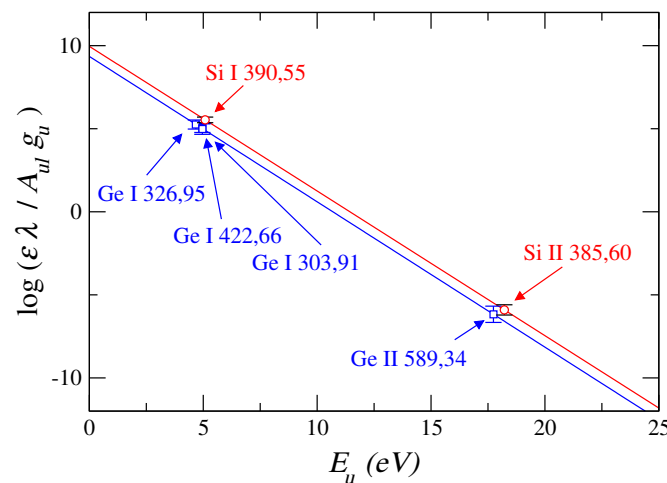


FIGURE 14.2 – Diagramme de Saha-Boltzmann des raies de silicium (cercles rouges) et de germanium (carrés bleus) pour $t = 500 \text{ ns}$. On en déduit une température de 13100 K avec une incertitude de 2%.

14.1.2 Mesure des paramètres d'élargissement Stark

Les paramètres d'élargissements Stark sont déduits d'enregistrements des spectres enregistrés pour différents délais [42], [32] (voir §6.2). Pour chaque délai, la densité électronique est mesurée via l'élargissement Stark en utilisant des raies ayant des paramètres d'élargissement Stark connus [69], [102].

Ici, nous avons d'abord déduit le paramètre d'élargissement de la raie Ge II 589,34 nm à partir des spectres enregistrés pour la position longitudinale de l'échantillon pour laquelle les fractions de Si et de Ge sont comparables. La densité électronique est déduite de l'élargissement Stark de la raie Si I 390,55 nm pour laquelle le paramètre d'élargissement est précisément connu (voir le tableau 14.1). La raie Ge II 589,34 nm est choisie en raison de son fort élargissement Stark et de sa faible épaisseur optique. Les paramètres d'élargissement Stark des autres raies du germanium sont déduits de l'enregistrement des spectres d'émission d'un plasma produit par ablation d'un échantillon de germanium pur, en utilisant la raie Ge II 589,34 nm pour la mesure de la densité électronique.

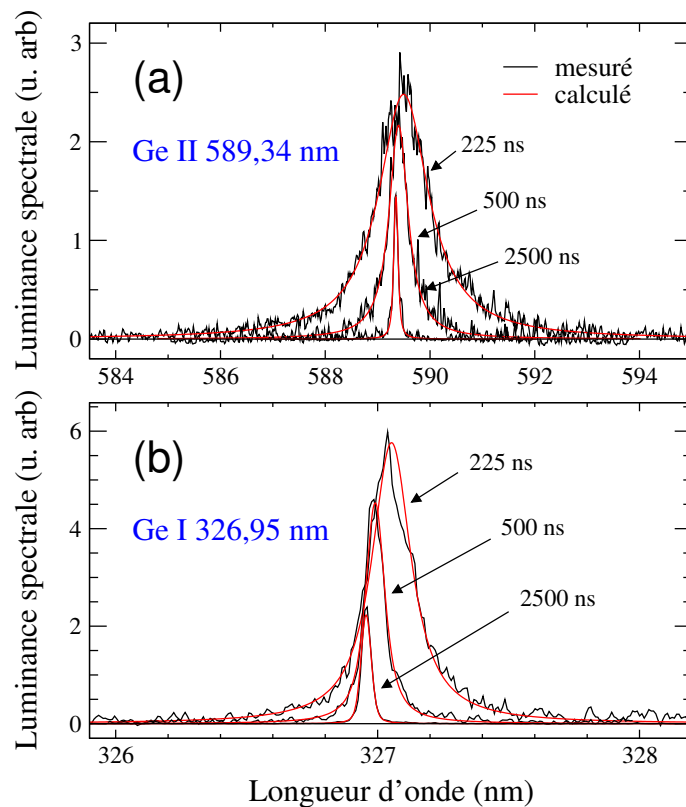


FIGURE 14.3 – Profils des raies Ge II 589,34 nm (a) et Ge I 326,95 nm (b) à différents temps de mesure.

Les profils des raies présentés sur la figure 14.3 montrent une diminution de la largeur avec le temps qui est attribuée à l'abaissement de l'élargissement Stark dans le plasma.

L'élargissement et le déplacement Stark de la raie Ge I 326,95 nm sont tracés sur la figure 14.4 en fonction de la densité électronique, déduite de l'élargissement Stark de la raie Ge II 589,34 nm. Nous observons une augmentation linéaire des paramètres Stark de la raie Ge I 326,95 nm en fonction de l'élargissement Stark de la raie Ge II 589,34 nm et donc en fonction de la densité électronique. Les erreurs relatives issues de l'analyse linéaire sont négligeables par rapport aux erreurs absolues associées aux paramètres d'élargissement Stark de la raie Ge II 589,34 nm. Ainsi, les erreurs des paramètres d'élargissement Stark de la raie Ge I 326,95 nm sont égales à celles de la raie Ge II 589,34 nm.

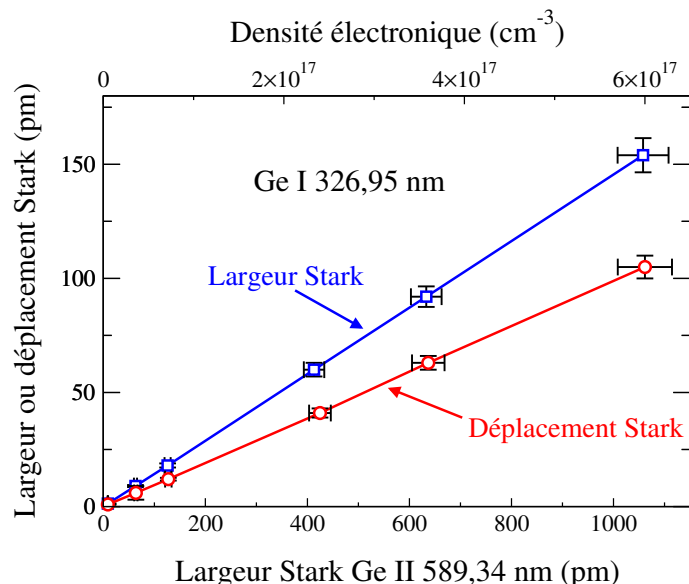


FIGURE 14.4 – Largeur et déplacement Stark de la raie Ge I 326,95 nm en fonction de la densité électronique déduite de l’élargissement Stark de la raie Ge II 589,34 nm.

14.1.3 Composition élémentaire

L’analyse élémentaire via LIBS autocalibrée est effectuée pour différentes positions de mesure sur la surface de l’échantillon. La profondeur de l’ablation étant supérieure à l’épaisseur de la couche mince, le volume de du plasma contient des éléments à la fois de la couche mince Si/Ge et du substrat d’alumine. Les fractions atomiques du plasma d’ablation et de la couche mince sont présentées dans le tableau 14.2.

TABLE 14.2 – Fractions atomiques en % des éléments mesurés dans le plasma pour différentes positions de mesure sur la surface de l’échantillon. Les fractions atomiques de la couche mince sont obtenues pour différentes positions de mesure en considérant seulement les éléments Ge et Si.

mesure	plasma					couche mince	
	Ge	Si	O	Al	Ca	Ge	Si
11	5,0	39,9	33,0	22,0	0,032	11,2 ± 2,6	88,8 ± 2,6
10	6,5	47,6	27,5	18,4	0,020	12,0 ± 2,8	88,0 ± 2,8
9	7,5	47,7	26,9	17,9	0,017	13,6 ± 3,1	86,4 ± 3,1
8	12,4	49,0	23,1	15,4	0,019	20,2 ± 4,3	79,8 ± 4,3
7	14,9	48,8	21,8	14,5	0,025	23,4 ± 4,7	76,6 ± 4,7
6	23,7	41,3	21,0	14,0	0,025	36,5 ± 6,2	63,5 ± 6,2
5	32,7	36,0	18,8	12,5	0,018	47,6 ± 6,7	52,4 ± 6,7
4	46,8	28,1	15,0	10,0	0,015	62,5 ± 6,5	37,5 ± 6,5
3	57,9	19,7	13,5	9,0	0,019	74,6 ± 5,3	25,4 ± 5,3
2	58,8	14,6	16,0	10,6	0,030	80,2 ± 4,4	19,8 ± 4,4

Les fractions atomiques de la couche mince obtenues par analyse LIBS autocalibrée sont comparées à ses fractions élémentaires de référence obtenues par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). La composition élémentaire déduite de l’analyse LIBS autocalibrée s’est avérée en bon accord avec les valeurs de référence comme le montre la figure 14.5.

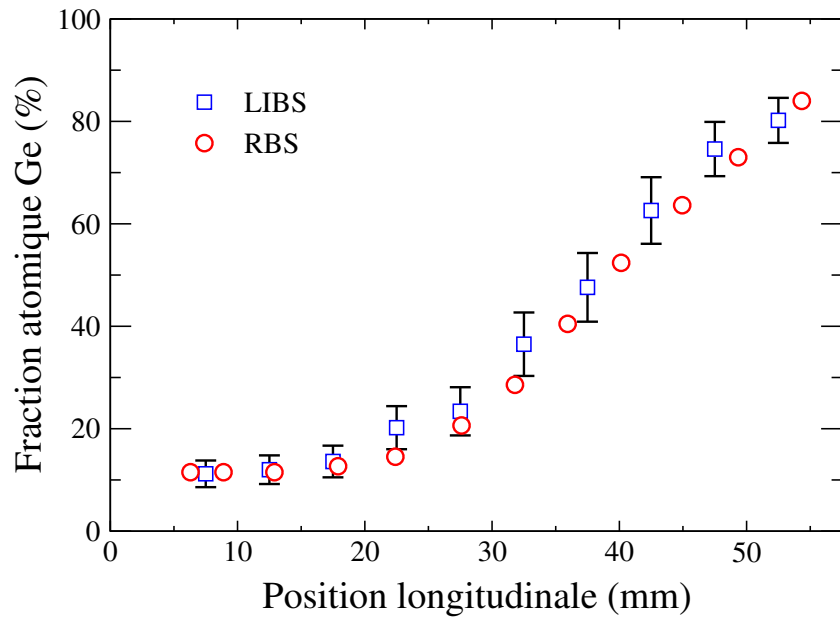


FIGURE 14.5 – Fraction atomique du germanium dans la couche mince en fonction de la position longitudinale sur la surface de l'échantillon. Les valeurs mesurées via LIBS autocalibrée (carrés bleus) sont comparées aux valeurs de référence obtenues par RBS (cercles rouges).

14.2 Évaluation de l'incertitude due à l'autoabsorption

Pour vérifier les prédictions théoriques de l'incertitude de la mesure analytique selon les relations 8.16 et 8.17 (voir §8.3), deux raies isolées du germanium ayant des épaisseurs optiques significativement différentes sont étudiées. Les profils de raie mesurés et calculés des deux transitions du germanium sont présentés sur la figure 14.6 pour trois fractions élémentaires différentes. La raie Ge 326,95 nm (a) est faiblement autoabsorbée, et l'intensité augmente linéairement avec la fraction du germanium, tandis que la largeur de raie croît légèrement (voir le tableau 14.5). Au contraire, la raie Ge 303,91 nm (b) est fortement autoabsorbée et la croissance de son intensité est caractérisée par une saturation, et sa largeur augmente avec la fraction élémentaire du germanium plus significativement que celle de la raie Ge I 326,95 nm.

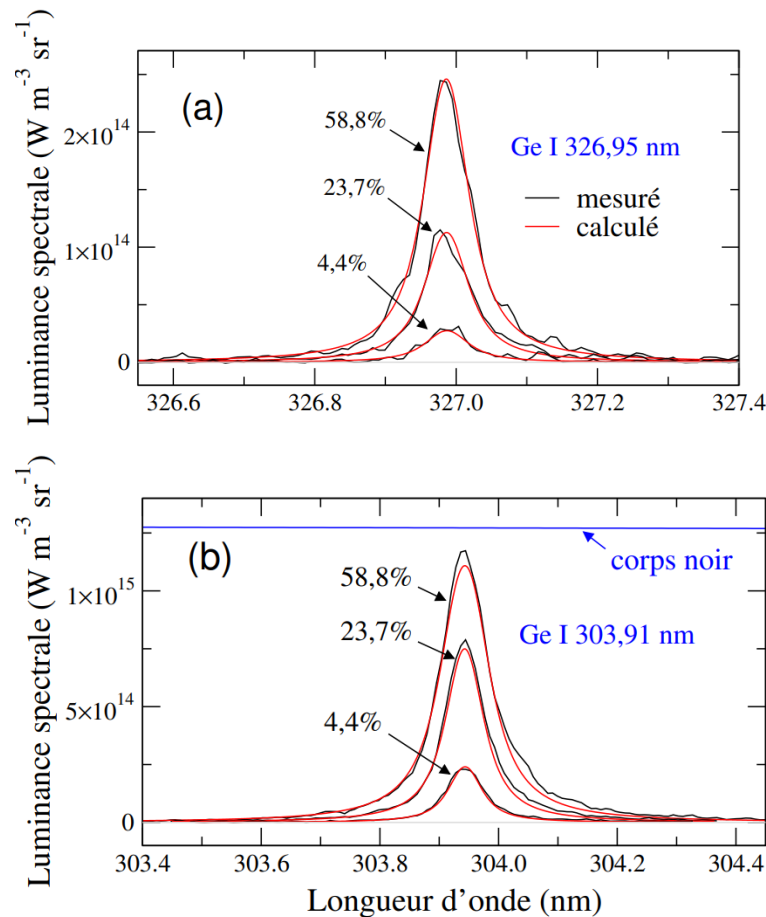


FIGURE 14.6 – Luminance spectrale calculée et intensité mesurée pour les raies faiblement (a) et fortement (b) autoabsorbées. Les mesures sont effectuées pour différents emplacements sur la surface de l'échantillon, correspondants à différentes fractions de germanium dans la couche mince.

Les deux raies ont des largeurs plus de deux fois plus grandes que la largeur due à l'appareil (voir le tableau 14.4). L'élargissement d'appareil est donc modéré, et l'intensité mesurée au centre de la raie est selon la relation 5.19 proche de la luminance spectrale à la longueur d'onde de résonance [$I_0 \simeq B_\lambda(\lambda_0)$]. La valeur I_0 de la raie Ge I 303,91 nm se rapproche donc de la luminance spectrale du corps noir pour la plus grande fraction atomique de Ge, comme prédit par l'équation 5.14 pour $\tau_0 = 2,6$ (voir figure 8.3).

Pour les deux raies, l'élargissement Stark w_s est 20 fois plus grand que l'élargissement Doppler w_d (voir le tableau 14.4). La dépendance de l'intensité intégrée spectralement à τ_0 est donc proche de celle du profil lorentzien (voir figure 8.3). Par conséquent, une incertitude significative due à l'autoabsorption est attendue pour les mesures analytiques exploitant l'intensité au centre de la raie, alors qu'une incertitude modérée est attendue pour les mesures utilisant l'intensité de la raie intégrée spectralement.

Les intensités mesurées et calculées au centre de la raie et celles intégrées spectralement sont présentées sur la figure 14.7 en fonction de la densité atomique du germanium.

Pour la raie faiblement autoabsorbée, I_0 (a) et I_{line} (c) montrent une augmentation presque linéaire avec n_A . Le facteur de la croissance de l'incertitude est donc proche de l'unité (voir le tableau 14.3). Néanmoins, la luminance spectrale est réduite par rapport au cas optiquement mince. Le calcul précis de la luminance spectrale nécessite donc des valeurs précises de l'élargissement de la raie et de la dimension du plasma, et l'incertitude calculée provient des contributions de Δw_{sd} et ΔL selon la relation 8.16.

Pour la raie fortement autoabsorbée, l'intensité mesurée au centre de la raie (b) suit le comportement de saturation selon la relation 5.14. L'incertitude de la mesure analytique augmente donc rapidement avec τ_0 . En supposant une incertitude de mesure de l'intensité de 5%, on en déduit graphiquement une incertitude de la mesure d'environ 20% pour $\tau_0 = 2,6$, en bon accord avec le facteur de croissance de l'incertitude $g_0 = 4,8$ obtenu à partir de l'équation 8.18 pour le cas d'un négligeable élargissement spectral dû à l'appareil (voir tableau 14.3). Le comportement de saturation n'est pas observé pour l'intensité intégrée spectralement de la raie Ge I 303,91 nm (d) qui augmente avec une pente réduite et presque constante pour les grandes valeurs de n_A et de τ_0 . Ceci est en accord avec l'évolution de l'intensité I_{line} prédite pour un profil de raie lorentzien (voir figure 8.3). Par conséquent, l'incertitude ici est modérée, et nous en déduisons une incertitude de la mesure analytique d'environ 8% pour $\tau_0 = 2,6$, en accord avec la croissance de l'incertitude par un facteur $g = 1,6$ prédite pour le profil Lorentzien (voir figure 8.4).

L'augmentation globale de l'incertitude analytique, en prenant en compte les contributions Δw_{sd} et ΔL , est illustrée par les valeurs $\Delta n_A/n_A$ et $\Delta C/C$ données dans le tableau 14.3 pour les deux raies et différentes fractions élémentaires du germanium. Les valeurs $\Delta C/C$ sont ici contre-productives, car l'incertitude diminue avec la fraction élémentaire du germanium en raison de sa grande variation de 10% à 80%. Nous faisons donc référence à l'incertitude analytique exprimée par $\Delta n_A/n_A$ qui augmente modérément de 9% à 13% lorsque τ_0 augmente de 0,02 à 0,26 (Ge I 326,95 nm). Dans ce régime de faible autoabsorption, la même augmentation de l'incertitude analytique est observée pour les mesures I_0 et I_{line} . Une augmentation significativement plus importante de $\Delta n_A/n_A$ de 13% à 22% est observée pour les mesures de I_{line} de la raie Ge 303,91 nm, lorsque τ_0 augmente de 0,25 à 2,6. Une croissance de l'incertitude encore plus importante de 13% à 32% a lieu pour les mesures de I_0 .

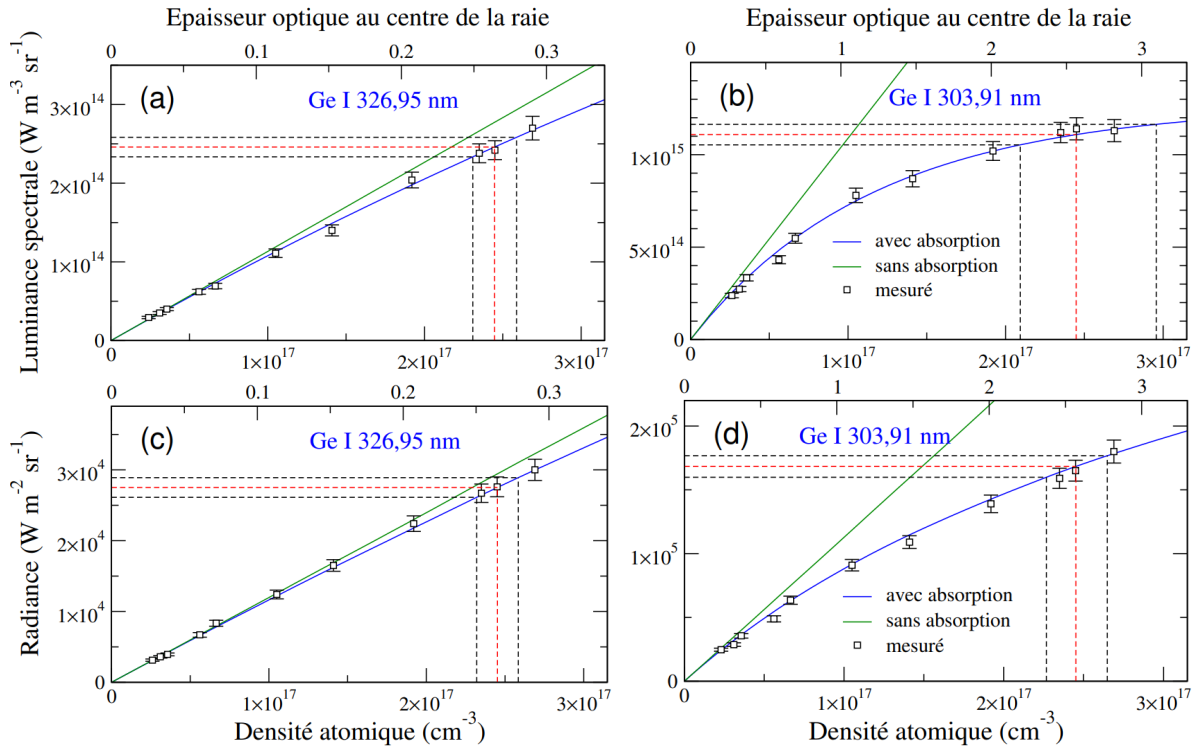


FIGURE 14.7 – Luminance spectrale au centre de la raie (a,b) et luminance intégrée sur le profil de raie (c,d) en fonction de la densité atomique du germanium et de τ_0 (axe x secondaire) pour les raie faiblement (a,c) et fortement (b,d) autoabsorbées. Les courbes en bleu et en vert sont respectivement les intensités de raie calculées pour un plasma uniforme en ETL en tenant en compte et en ignorant l’autoabsorption. L’incertitude de la mesure analytique est indiquée pour une incertitude de mesure de l’intensité de 5% (traits en pointillés).

TABLE 14.3 – Incertitudes associées à la fraction élémentaire du germanium pour deux raies spectrales et trois positions de mesure : fraction atomique C , épaisseur optique au centre de la raie τ_0 , facteur $1 - e^{-\tau_0}$ (voir équation 8.16) et incertitude de la largeur de la raie $\Delta w_{sd}/w_{sd}$. L’incertitude de l’intensité $\Delta I/I$, le facteur de croissance de l’incertitude g , l’incertitude de la densité atomique $\Delta n_A/n_A$ et l’incertitude de la fraction atomique $\Delta C/C$ sont donnés pour les mesures d’intensité au centre de raie (indice 0) et d’intensité intégrée spectralement (indice *line*).

transition	meas	$C(\%)$	τ_0	$1 - e^{-\tau_0}$	I_0 measurement					I_{line} measurement				
					$\frac{\Delta w_{sd}}{w_{sd}}$	$\frac{\Delta I_0}{I_0}$	g_0	$\frac{\Delta n_A}{n_A}$	$\frac{\Delta C}{C}$	$\frac{\Delta w_{sd}}{w_{sd}}$	$\frac{\Delta I_{line}}{I_{line}}$	g_{line}	$\frac{\Delta n_A}{n_A}$	$\frac{\Delta C}{C}$
Ge I 303,91	11	10,0	0,25	0,22	8	5	1,14	13	14	8	5	1,06	13	14
	6	36,5	1,12	0,67	7	5	1,84	20	14	7	5	1,27	19	13
	2	80,2	2,60	0,93	12	5	4,84	32	7	6	5	1,55	22	5
Ge I 326,95	11	10,0	0,02	0,02	6	5	1,01	9	11	6	5	1,01	9	11
	6	36,5	0,11	0,11	7	5	1,06	10	9	7	5	1,03	10	9
	2	80,2	0,26	0,23	7	5	1,14	13	4	7	5	1,07	13	4

Les détails de l'évaluation des incertitudes associées aux largeurs de raies calculées et mesurées dues aux élargissements Stark et Doppler sont présentés dans les tableaux 14.4 et 14.5. En raison du court délai d'enregistrement des spectres, la densité électronique est grande, et l'élargissement Stark domine la largeur de la raie. L'incertitude associée à la largeur mesurée est donc faible par rapport à celle associée à la largeur calculée ($\Delta w_{sd}^m \ll \Delta w_{sd}^c$).

Les intensités au centre des raies et les intensités intégrées spectralement pour les deux raies de germanium sont données dans le tableau 14.6 pour les différents emplacements de mesure.

TABLE 14.4 – Évaluation de l'incertitude associée à la largeur calculée du profil de raie dans le plasma : élargissement Doppler w_d et son incertitude $\Delta w_d/w_d$, élargissement Stark w_s et son incertitude $\Delta w_s/w_s$, élargissement de raie dû aux élargissements Doppler et Stark w_{sd} et son incertitude associée $\Delta w_{sd}^c/w_{sd}^c$. Les largeurs de raies et leurs incertitudes associées sont donnés respectivement en pm et en %. Comme T et n_e sont indépendants de l'endroit de mesure, les incertitudes associées aux largeurs des raies calculées sont constantes.

raie	w_d	$\frac{\Delta w_d}{w_d}$	w_s	$\frac{\Delta w_s}{w_s}$	w_{sd}	$\frac{\Delta w_{sd}^c}{w_{sd}^c}$
Ge I 303,91	2,9	1	55	28	55	28
Ge I 326,95	3,1	1	65	28	65	28

TABLE 14.5 – Évaluation de l'incertitude associée à la largeur du profil de raie dans le plasma déduite de la mesure w_{sd}^m : élargissement d'appareil w_{ap} et son incertitude $\Delta w_{ap}/w_{ap}$, élargissement mesuré w_m et son incertitude $\Delta w_m/w_m$ et facteur de croissance de la largeur de raie due à l'autoabsorption g_w . L'incertitude associée à l'épaisseur optique $\Delta\tau_0/\tau_0$, l'incertitude associée au facteur de croissance de la largeur de raie $\Delta g_w/g_w$ et l'incertitude $\Delta w_{sd}^m/w_{sd}^m$ sont données pour les mesures d'intensité au centre de la raie et de l'intensité intégrée spectralement. Les largeurs de raies et leurs incertitudes associées sont donnés respectivement en pm et en %.

raie	mes	w_{ap}	$\frac{\Delta w_{ap}}{w_{ap}}$	w_m	$\frac{\Delta w_m}{w_m}$	g_w	mesure I_0			mesure I_{line}		
							$\frac{\Delta\tau_0}{\tau_0}$	$\frac{\Delta g_w}{g_w}$	$\frac{\Delta w_{sd}^m}{w_{sd}^m}$	$\frac{\Delta\tau_0}{\tau_0}$	$\frac{\Delta g_w}{g_w}$	$\frac{\Delta w_{sd}^m}{w_{sd}^m}$
Ge I 303,91	11	24	5	75	5	1,06	6	0,4	8	5	0,3	8
	6			81		1,31	9	2	7	6	2	7
	2			97		1,79	24	11	12	8	4	6
Ge I 326,95	11	25	5	70	5	1,01	6	0,04	6	6	0,4	6
	6			76		1,03	5	0,15	7	5	0,15	7
	2			80		1,07	6	0,4	7	5	0,4	7

TABLE 14.6 – Intensité au centre de la raie I_0 , intensité intégrée sur le profil de raie I_{line} , densité de population du niveau inférieur n_l , densité atomique n_A et fraction atomique C pour deux raie de germanium dans différentes positions de mesure.

raie	mes	$I_0(\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1})$	$I_{line}(\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1})$	$n_l(\text{cm}^{-3})$	$n_A(\text{cm}^{-3})$	$C(\%)$
Ge I 303,91	11	$2,38 \times 10^{14}$	$2,47 \times 10^4$	$4,0 \times 10^{14}$	$2,4 \times 10^{16}$	10,0
	6	$7,80 \times 10^{14}$	$9,09 \times 10^4$	$1,7 \times 10^{15}$	$1,1 \times 10^{17}$	36,5
	2	$1,14 \times 10^{15}$	$1,65 \times 10^5$	$4,1 \times 10^{15}$	$2,5 \times 10^{17}$	80,2
Ge I 326,95	11	$2,93 \times 10^{13}$	$3,13 \times 10^3$	$4,0 \times 10^{14}$	$2,4 \times 10^{16}$	10,0
	6	$1,11 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^4$	$1,7 \times 10^{15}$	$1,1 \times 10^{17}$	36,5
	2	$2,42 \times 10^{14}$	$2,76 \times 10^4$	$4,1 \times 10^{15}$	$2,5 \times 10^{17}$	80,2

15 Analyse élémentaire dans les conditions idéales

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'analyse LIBS autocalibrée obtenus dans les conditions expérimentales qui favorisent la formation d'un plasma spatialement uniforme et en ETL. Nous nous intéressons dans un premier temps à la procédure de mesure à deux étapes permettant d'améliorer la sensibilité d'analyse de certains matériaux. Ensuite, les résultats d'analyse de plusieurs échantillons de verre et d'un alliage sont présentés et leur performance analytique est discutée.

15.1 Procédure de mesure à deux délais

Pour remédier à la faible précision de mesure des fractions massiques des éléments mineurs et des traces dont les raies ont un faible rapport signal-sur-bruit à des petits délais, nous utilisons une procédure de mesure à deux étapes qui permet d'améliorer la sensibilité de l'analyse LIBS autocalibrée [46]. La procédure est basée sur l'enregistrement de deux spectres d'émission avec différents délais entre l'impulsion laser et la porte d'observation du détecteur (voir figure 15.1). Pour chaque délai, la porte d'observation du signal Δt_{gate} est fixée suffisamment petite pour que les variations de la température et de la densité électronique pendant le temps d'observation soient faibles par rapport à leurs valeurs absolues (voir §9.4.3).

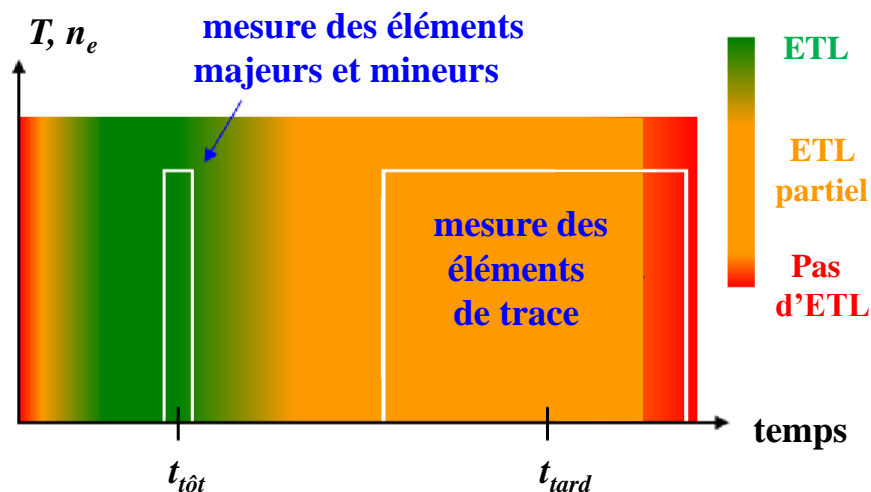


FIGURE 15.1 – Schéma temporel de la procédure à deux étapes : deux spectres sont enregistrés à des délais différents. L'enregistrement tôt dans les conditions d'un plasma en ETL complet sert à quantifier les éléments majeurs et mineurs. L'enregistrement tardif dans les conditions d'un plasma en ETL partiel sert à quantifier les éléments mineurs et les traces. L'échelle de couleur du vert au rouge indique le degré d'équilibre.

L'enregistrement avec un délai tôt est effectué au moment où la densité électronique est suffisamment grande pour assurer l'ETL, permettant ainsi de mesurer les fractions élémentaires des éléments majeurs

et mineurs. L'enregistrement avec un délai tard permet d'atteindre un rapport signal/bruit élevé, requis pour la détection des éléments de traces. En effet, l'émission du rayonnement continu étant abaissé en raison des taux de collision réduits des particules chargées, le rapport signal-sur-bruit est amélioré. A ce temps tardif, le plasma d'émission des verres est seulement en équilibre partiel. En raison de la densité électronique réduite, l'atome d'oxygène avec le plus grand gap énergétique entre les niveaux électroniques, est hors équilibre. Toutefois, les autres éléments composants les verres ont encore des distributions d'équilibre de Boltzmann. Cela permet la quantification de quelques éléments mineurs et des éléments de trace.

Pour la mesure de la fraction massique des éléments majeurs et mineurs des échantillons de verre, le délai choisi est 400 ns avec une porte de 150 ns. Pour la mesure de la concentration des traces, une comparaison entre un délai de 1 et 2 μs est faite. Elle permet de déduire que le délai approprié pour la mesure est 1 μs avec une porte de 500 ns.

15.2 Analyses LIBS autocalibrées des échantillons de verres

15.2.1 Dimension du plasma

Le calcul du spectre nécessite la connaissance du diamètre de plasma le long de l'axe d'observation (voir §5.4.2). Ce diamètre peut être déduit du rapport d'intensité de deux raies ayant des épaisseurs optiques significativement différentes, ou dérivé de l'imagerie du panache d'ablation.

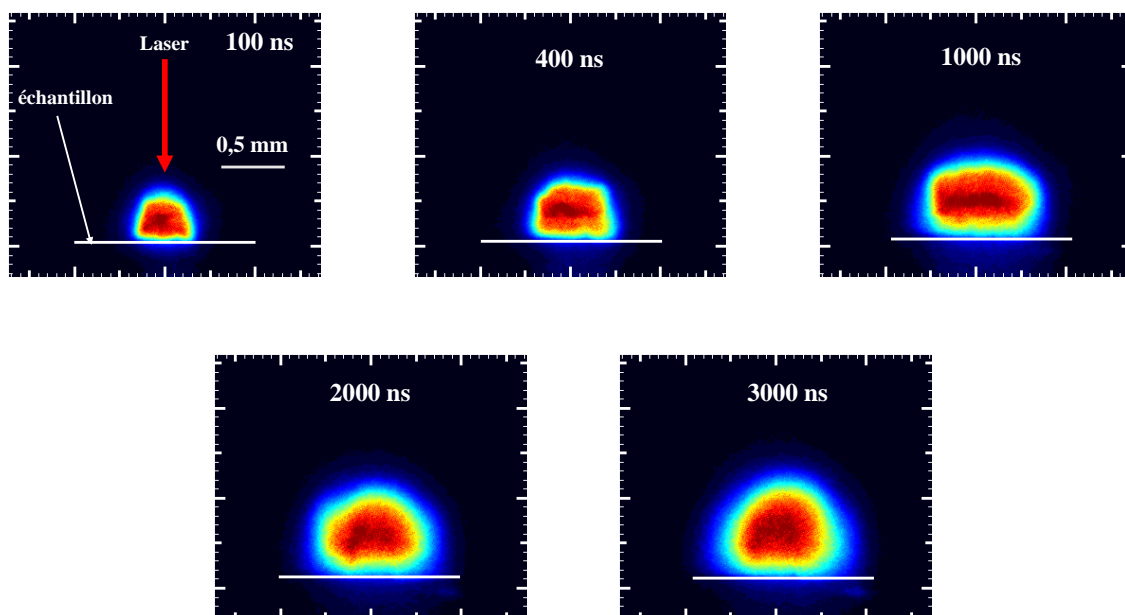


FIGURE 15.2 – Images du plasma enregistrées pour différents délais lors de l'ablation du verre NIST-610 sous 500 mbar d'argon. L'échelle des fausses couleurs est adaptée à l'intensité maximale pour chaque image.

La dynamique d'expansion du panache d'ablation d'un verre est illustrée par des images présentées sur la figure 15.2. A partir de ces images, un profil d'intensité extrait sur l'axe de symétrie du plasma permet de déterminer son diamètre comme illustré sur la figure 15.3 (voir §6.1). Nous rappelons que la position du front du plasma est caractérisée en prenant l'intensité à mi-hauteur de sa valeur maximale. Le diamètre du plasma est caractérisé par la distance entre les deux traits discontinus. Le diamètre du plasma est mesuré pour tous les échantillons et il est estimé à $L = 0,50 \pm 0,06$ mm et $0,65 \pm 0,10$ mm respectivement pour $t = 400$ ns et $t = 1$ μs . Nous constatons que le diamètre du plasma est indépendant du matériau irradié.

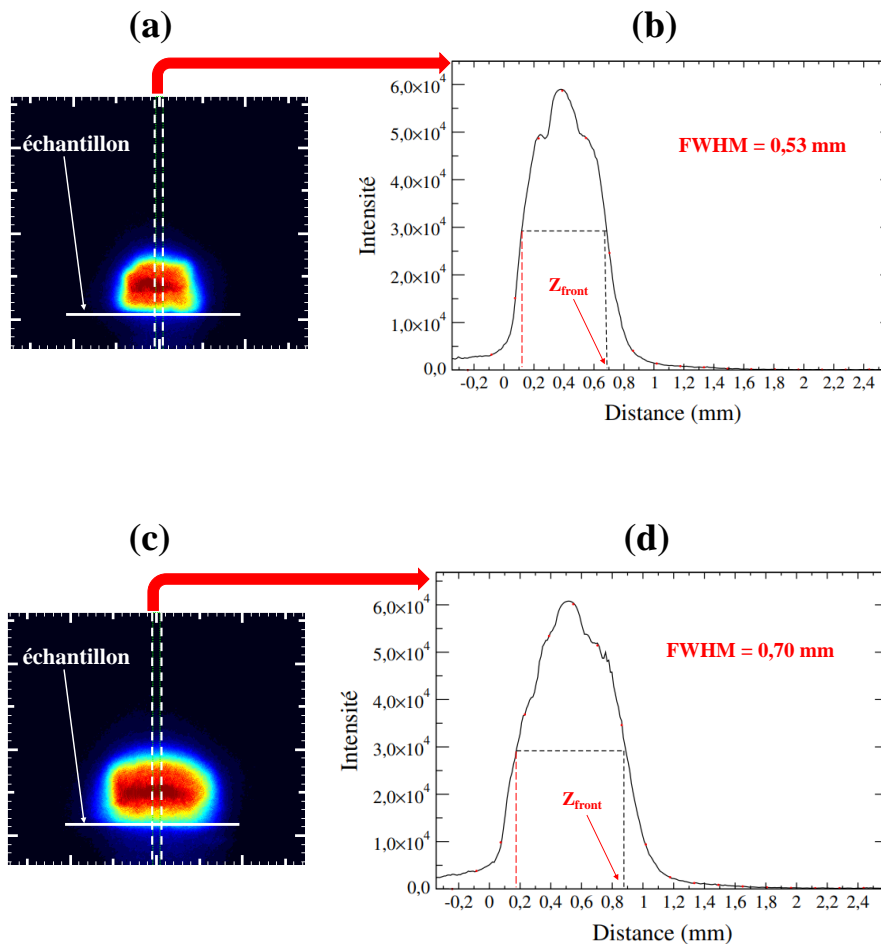


FIGURE 15.3 – Détermination de la position du front de propagation et du diamètre le long de l’axe de symétrie du plasma d’ablation du verre NIST-610 à partir du profil d’intensité (b) extrait de l’image enregistrée à un délai de 400 ns (a), et du profil d’intensité (d) extrait de l’image enregistrée à un délai de 1000 ns (c). Le diamètre du plasma est de 0,53 mm à 400 ns et 0,70 mm à 1000 ns.

Après la détermination de la dimension du plasma de chaque échantillon de verre, l’analyse LIBS autocalibrée est effectuée en utilisant la procédure de mesure à deux délais (voir §15.1). Les spectres sont enregistrés avec deux spectromètres différents afin d’évaluer l’influence des caractéristiques de l’appareil sur la performance de l’analyse LIBS autocalibrée pour les échantillons d’intérêt. Pour chaque spectromètre, l’acquisition du spectre est répétée 5 fois, et le spectre étudié est la moyenne des 5 spectres obtenus. Notons ici que les réponses d’appareil des deux spectromètres sont mesurées au même moment dans les mêmes conditions expérimentales et la procédure de correction de l’étalonnage est appliquée aux deux spectromètres.

La performance analytique de l’analyse LIBS autocalibrée est évaluée en estimant les erreurs de mesure des fractions massiques de deux façons : (i) l’incertitude ΔC qui représente l’erreur calculée à partir de l’équation 8.16 qui tient compte de toutes les sources d’erreur (voir §8); (ii) l’erreur $\Delta C'$ est obtenue par comparaison avec la valeur de référence.

15.2.2 Analyse des verres SF5 et NBaK4

A partir des multiples raies observées pour chaque élément dans le spectre de large bande, les raies analytiques sont choisies sur la base de l’évaluation de l’incertitude à partir de l’équation 8.7. Un spectre d’émission enregistré pour un échantillon de verre SF5 avec le spectromètre Aryelle

Butterfly est présenté sur la figure 15.4. On y observe des raies atomiques et ioniques de plusieurs éléments majeurs et mineurs. L'agrandissement de la fenêtre spectrale 390-410 nm entourée en rouge et présentée sur la figure 15.5 montre plusieurs raies spectrales sélectionnées pour les mesures de concentrations élémentaires.

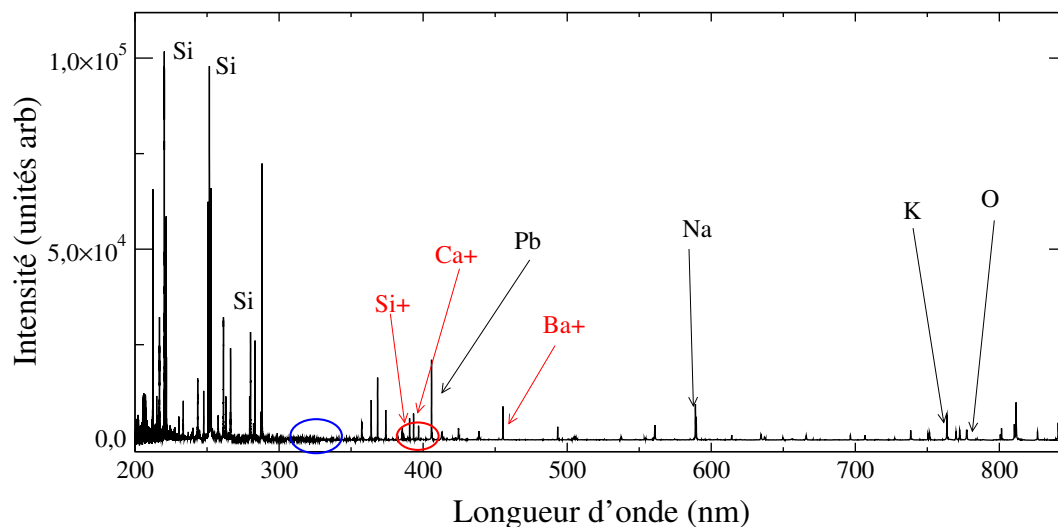


FIGURE 15.4 – Spectre du plasma de verre SF5 enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly à $t = 475$ ns.

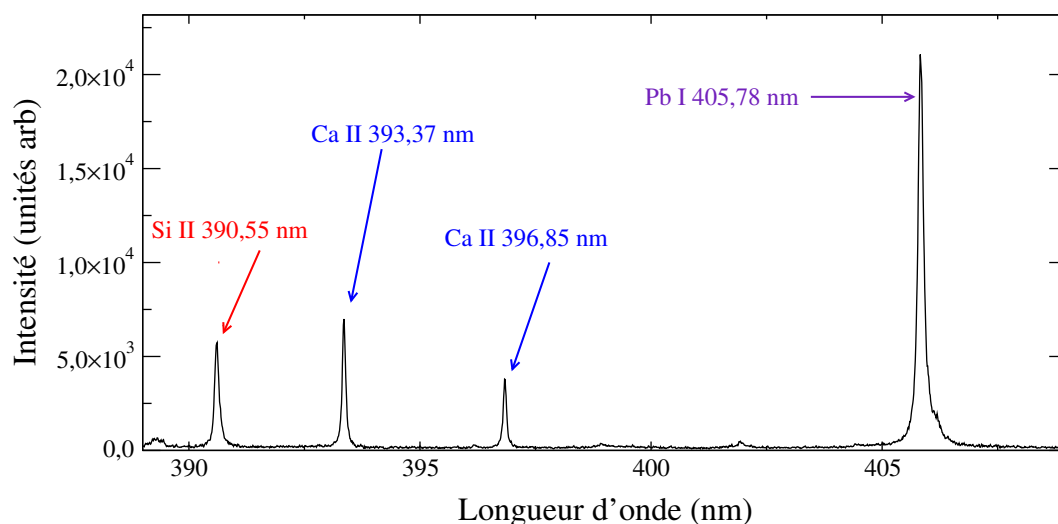


FIGURE 15.5 – Fenêtre spectrale 390-410 nm du spectre du plasma de verre SF5 enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly à $t = 475$ ns.

La fenêtre spectrale 320-340 nm entourée en bleu sur la figure 15.4 est présentée sur la figure 15.6 pour des enregistrements avec deux spectromètres différents. On y observe des raies atomiques et ioniques de plusieurs éléments de trace. Les deux spectres sont similaires avec un meilleur rapport signal-sur-bruit pour celui enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly qui a une plus grande résolution. En effet, un plus grand nombre de raies de traces est détecté avec le spectromètre Aryelle Butterfly. Les raies de titanes obtenues avec le spectromètre Mechelle 5000 sont confondues avec le bruit et ne sont pas détectées. Ce bruit voit son intensité augmenter aux changements d'ordre.

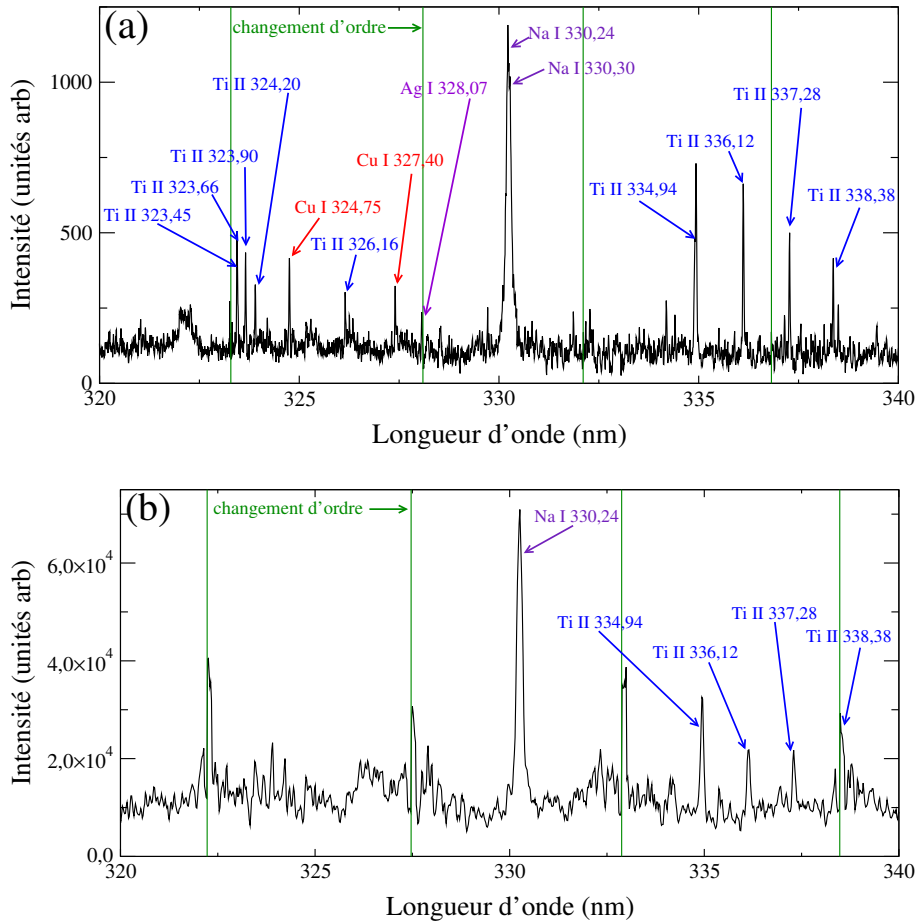


FIGURE 15.6 – Fenêtre spectrale 320-340 nm du spectre du plasma de verre SF5 enregistré à $t = 1,25 \mu\text{s}$ avec le spectromètre Aryelle Butterfly (a) et Mechelle 5000 (b).

Un spectre d'émission enregistré pour un échantillon de verre NBAK4 avec le spectromètre Mechelle 5000 est présenté sur la figure 15.7 (a). On y observe des raies atomiques et ioniques de plusieurs éléments majeurs et mineurs. L'agrandissement de la fenêtre spectrale 384-394 nm entourée en bleu est présentée sur la figure 15.7 (b), et montre plusieurs raies spectrales sélectionnées pour les mesures de concentrations élémentaires.

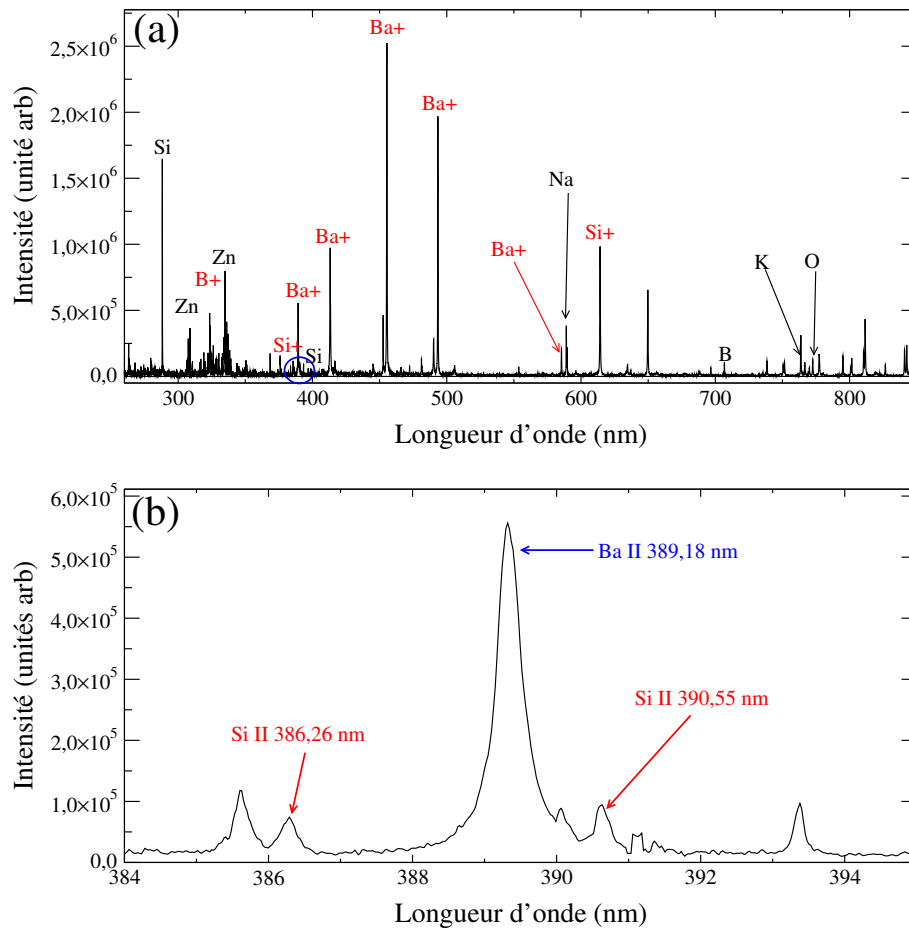


FIGURE 15.7 – Spectre du plasma de verre NBaK4 enregistré avec le spectromètre Mechelle 5000 à $t = 475$ ns (a) et l'agrandissement de sa fenêtre spectrale 384-394 nm (b).

Diagnostic du plasma

La densité électronique des plasmas générés par ablation des verres SF5 et NBaK4 est mesurée à l'aide de l'élargissement Stark de la raie Si I 390,55 nm. Cette raie est choisie en raison de sa faible épaisseur optique et la précision de ses paramètres Stark [44]. De plus, cette raie est bien isolée comme le montrent les spectres présentés sur la figure 15.8. Un très bon accord entre spectres mesuré et calculé est observé pour le spectre enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly (a). Cet accord est moins bon pour le spectre enregistré avec le spectromètre Méchelle 5000 (b). Le problème est que la raie est située proche du bord de l'ordre de diffraction du spectromètre dont l'étalonnage est très rapidement dérégulé après le jour de l'étalonnage, en raison du chauffage de l'appareil par le détecteur (voir §11.1.3 et §11.2.2).

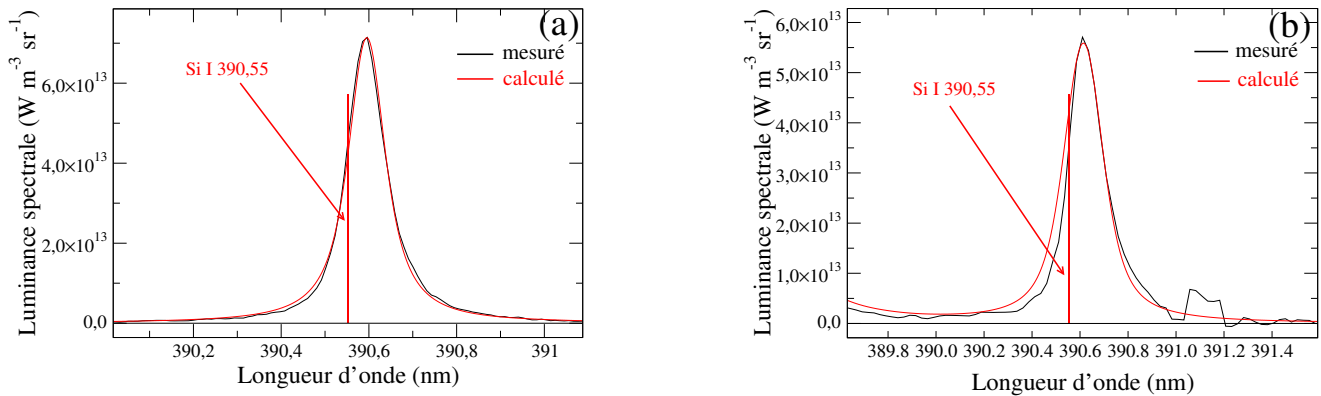


FIGURE 15.8 – Profil de la raie de silicium sélectionnée pour la mesure de la densité électronique. Les spectres ont été enregistrés à $t = 475$ ns avec les spectromètres (a) Aryelle Butterfly et (b) Mechelle 5000 pour le verre SF5.

Les valeurs de la densité électronique et les raies utilisées pour leurs mesures sont résumées dans le tableau 15.1. Le choix des raies analytiques change avec le temps de mesure. Les raies Si II 634,71 nm et Ba II 389,18 nm sont choisies pour la mesure au délai tardif en raison de leur faible épaisseur optique. La densité électronique légèrement plus élevée mesurée pour le verre NBaK4 est attribuée à la présence du baryum et du potassium, deux éléments de potentiels d'ionisation très faibles.

TABLE 15.1 – Densité électronique mesurée des plasmas produits par laser des verres SF5 et NBaK4 pour différents temps et pour les spectromètres Aryelle Butterfly et Mechelle 5000.

Verre	t	spectromètre	n_e (cm^{-3})	erreur (%)	raies	τ
SF5	475 ns	Aryelle	$(3,2 \pm 0,8) \cdot 10^{17}$	25	Si I 390,55 nm	0,10
		Mechelle	$(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{17}$	25	Si I 390,55 nm	0,11
	1250 ns	Aryelle	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{17}$	25	Si II 634,71 nm	0,02
		Mechelle	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{17}$	25	Ba II 389,18 nm	0,02
NBaK4	475 ns	Aryelle	$(3,8 \pm 1,0) \cdot 10^{17}$	26	Si I 390,55 nm	0,08
		Mechelle	$(4,1 \pm 1,0) \cdot 10^{17}$	25	Si I 390,55 nm	0,10
	1250 ns	Aryelle	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{17}$	27	Si II 634,71 nm	0,09
		Mechelle	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{17}$	24	Si I 390,55 nm	0,02

La température des plasmas des deux verres est mesurée en utilisant le rapport des coefficients d'émission entre deux raies d'une même espèce (voir §6.3). La température du plasma de verre SF5 est mesurée à l'aide du rapport d'intensité des raies Si I 390,55 nm et Si II 385,6 nm pour les deux spectromètres. Pour le verre NBaK4 la température est mesurée à partir des mêmes raies pour le spectre enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly, tandis que les raies Ba I 553,55 nm et Ba II 489,99 nm sont sélectionnées pour mesurer T à partir du spectre enregistré avec le spectromètre

Mechelle 5000 (voir figure 15.9). En effet, la mesure de la température avec les raies de silicium à partir du spectre enregistré avec le spectromètre Mechelle 5000 est évitée en raison du changement d'ordre de diffraction proche de la raie Si I 390,55 nm où il y a un possible dérèglement de l'étalonnage de l'appareil. De plus, la raie très intense du baryum Ba II 389,18 nm est avoisinante à la raie de silicium, ce qui peut induire à des interférences et une difficulté de mesure de T [voir figure 15.7 (b)].

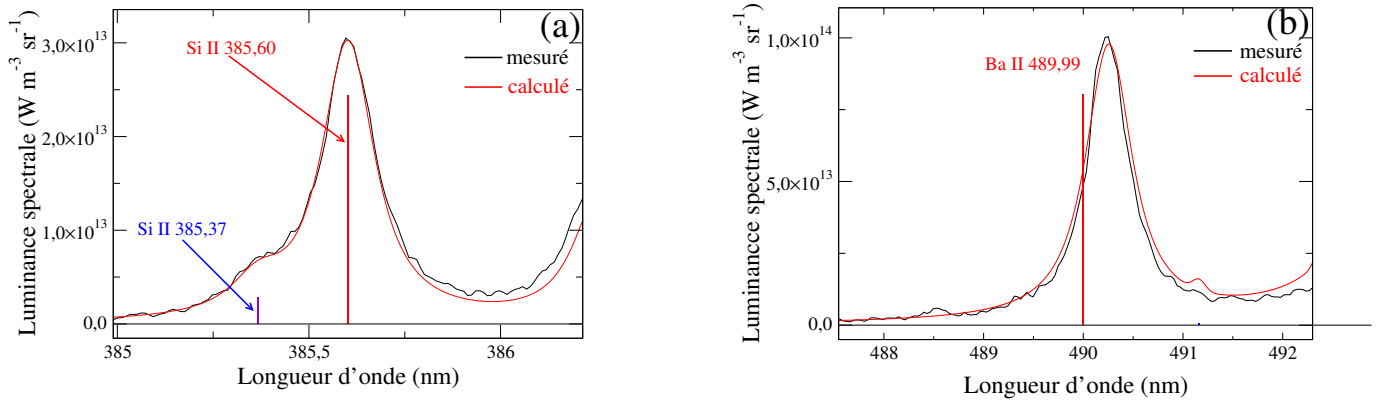


FIGURE 15.9 – Spectres d'émission des plasmas de verre SF5 (a) et NBaK4 (b) enregistrés à $t = 475$ ns montrant des raies sélectionnées pour les mesures de température.

Les résultats de mesure de température sont résumés dans le tableau 15.2. Les températures déduites des spectres enregistrés avec les deux spectromètres sont proches pour les deux verres, avec des incertitudes estimées à 2 et 3% respectivement pour les spectromètres Aryelle Butterfly et Mechelle 5000.

TABLE 15.2 – Température mesurée des plasmas produits par laser des verres SF5 et NBaK4 pour différents temps et pour les deux spectromètres.

Verre	t	spectromètre	T (K)	erreur (%)	raies	τ
SF5	475 ns	Aryelle	13100 ± 260	2	Si I 390,55 nm	0,10
					Si II 385,60 nm	0,05
		Mechelle	12900 ± 380	3	Si I 390,55 nm	0,08
				Si II 385,60 nm	0,05	
	1250 ns	Aryelle	10620 ± 210	2	Si I 390,55 nm	0,25
					Si II 385,60 nm	0,02
	Mechelle	10600 ± 300	3	Si I 390,55 nm	0,09	
				Si II 385,60 nm	0,01	
NBaK4	475 ns	Aryelle	13520 ± 300	2	Si I 390,55 nm	0,07
					Si II 385,60 nm	0,05
		Mechelle	13300 ± 360	3	Ba I 553,55 nm	0,10
				Ba II 489,99 nm	0,20	
	1250 ns	Aryelle	10800 ± 270	2	Si I 298,76 nm	0,24
					Si II 643,71 nm	0,40
		Mechelle	10700 ± 320	3	Ba I 553,55 nm	0,20
					Ba II 489,99 nm	0,30

Les températures mesurées avec le rapport des coefficients d'émission entre deux raies peuvent être imprécises. Ainsi, pour obtenir une température de plasma plus précise, des diagrammes de Boltzmann des raies de silicium sont tracés. Par rapport aux probabilités de transition d'autres éléments, les valeurs A_{ul} des raies Si dans la base de données NIST ont une précision plus élevée. A titre d'exemple, un diagramme de Boltzmann du plasma de verre SF5 est présenté sur la figure 15.10 pour deux délais.

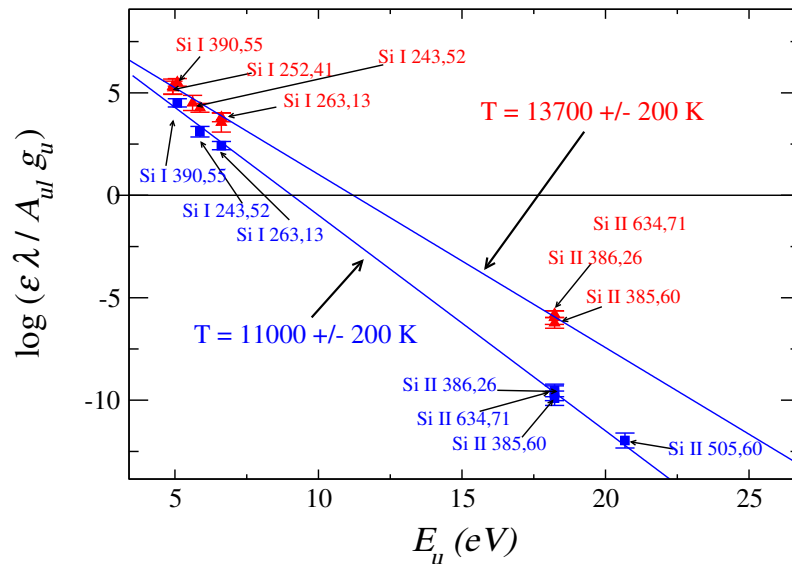


FIGURE 15.10 – Diagramme de Saha-Boltzmann des raies de silicium pour $t = 475$ ns (triangles rouges) et $t = 1,25$ μ s (carrés bleus).

Fractions élémentaires

Verre SF5

Les fractions d'oxygène, de silicium et de plomb sont quantifiées pour le verre SF5 respectivement par l'observation des raies O I 777,42 nm [voir figure 15.11 (a)], Si 390,55 nm [voir figure 15.8 (a)] et Pb I 405,78 nm [voir figure 15.11 (b)]. On observe pour ces raies spectrales des éléments majeurs un bon accord en intensité et forme spectrale entre le spectre expérimental et le spectre calculé pour un plasma uniforme en utilisant l'équation 5.14, ce qui valide notre modèle. Les analyses du verre SF5 ont révélé aussi une faible teneur en baryum et des fractions massiques de quelques pourcents pour le potassium et le sodium.

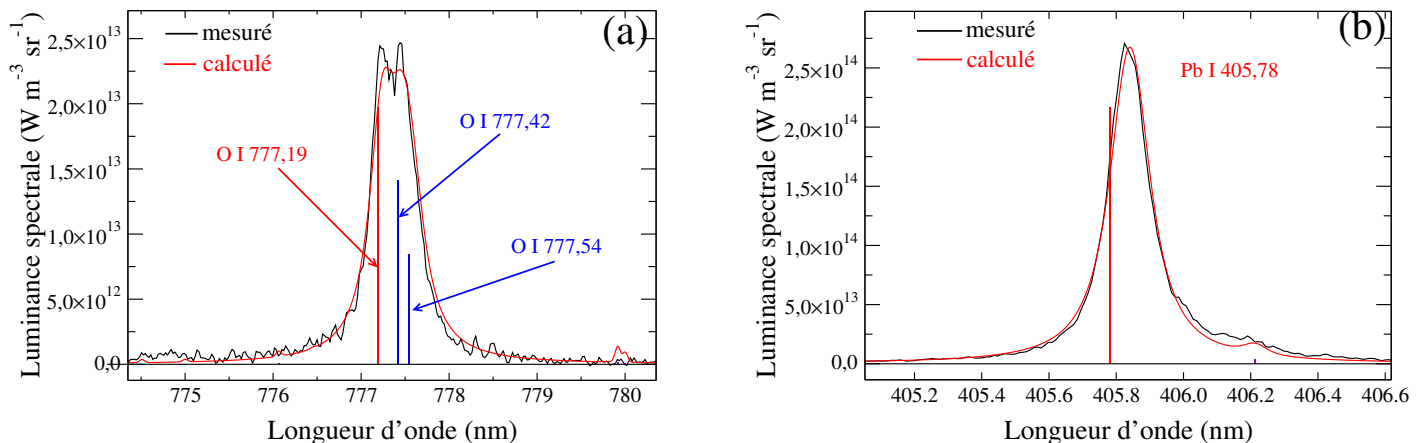


FIGURE 15.11 – Raies de l'oxygène (a) et du plomb (b) appartenant au spectre du plasma de verre SF5 enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly à $t = 475$ ns.

Le verre SF5 contient des éléments de trace tels que le calcium, l'aluminium et le lithium comme les démontre la présence des raies Ca II 393,37 nm [voir figure 15.12 (a)], Al I 396,15 nm [voir figure 15.12 (b)] et Li I 670,78 nm [voir figure 15.12 (c)]. Pour les éléments de trace Al et Li, les raies ont un plus petit rapport signal-sur-bruit et la précision de l'accord entre spectre mesuré et calculé de leurs raies de mesure est plus faible. En effet, il y a un petit décalage entre spectres mesuré et calculé,

attribué à l'imprécision des paramètres d'élargissement Stark. L'influence de ce décalage sur la mesure de la concentration élémentaire est cependant négligeable, car l'épaisseur optique des raies est faible et la comparaison entre le spectre mesuré et calculé implique l'intensité intégrée spectralement qui est indépendante de l'effet d'élargissement de la raie.

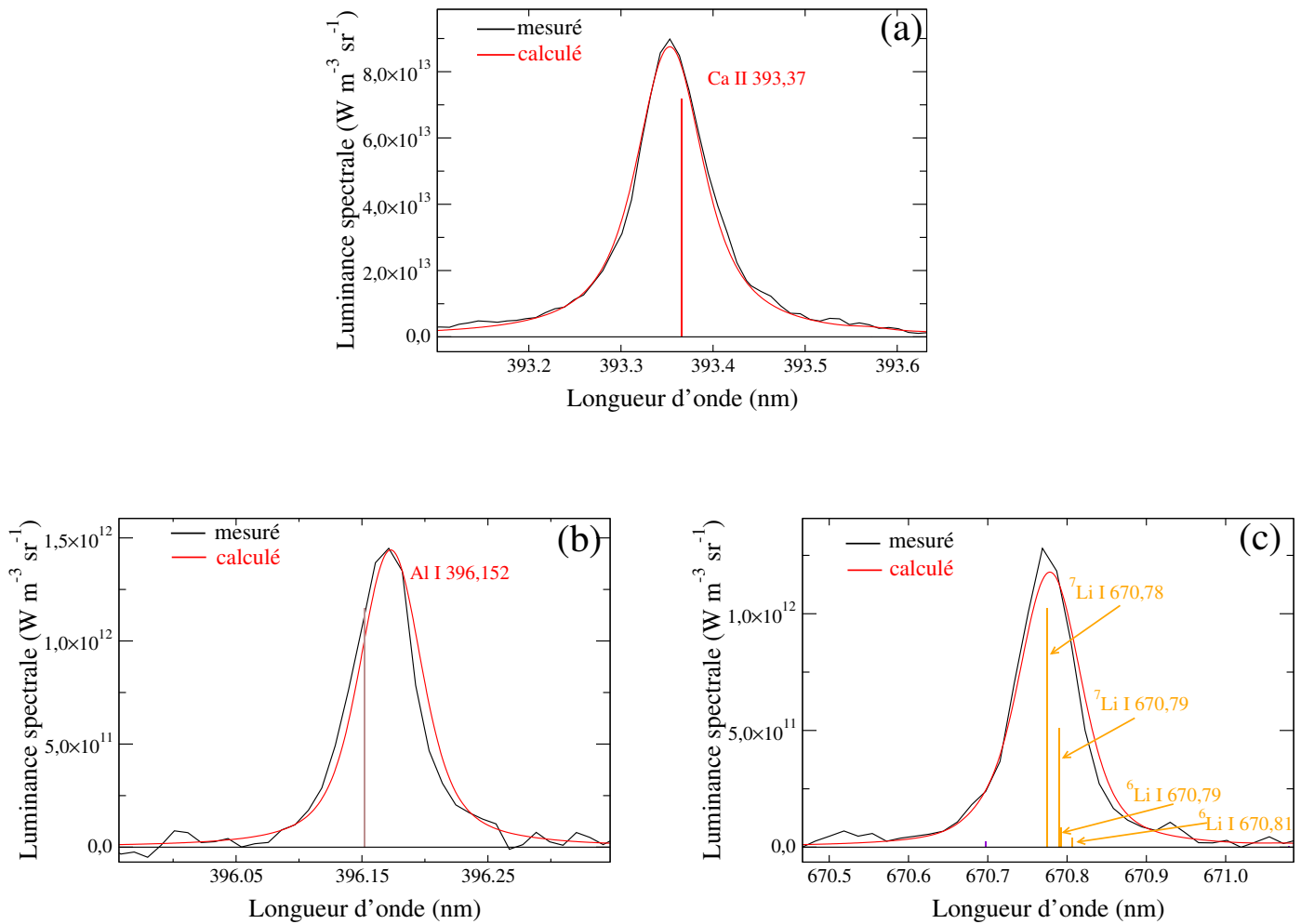


FIGURE 15.12 – Raies des éléments de trace appartenant au spectre du plasma de verre SF5 enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly à $t = 1,25 \mu\text{s}$: Raie Ca II 393,37 nm (a), raie Al I 396,15 nm (b) et raie Li I 670,78 nm (c).

La préparation et le polissage des échantillons de verre a une influence sur leurs composition élémentaire en éléments de traces qui viennent contaminer leurs surfaces [127], [129]. Cette contamination de surface peut détériorer la fonctionnalité des surfaces optiques. Ainsi, il devient important d'identifier et quantifier les éléments contaminants.

Des mesures LIBS autocalibrées résolues en profondeur sont effectuées pour l'échantillon de verre SF5 afin d'identifier les contaminants en éléments traces en fonction de la diminution de leur abondance de la surface vers le verre massif (bulk). L'acquisition des spectres est faite pour des impulsions laser successives appliquées aux mêmes sites d'irradiation. A titre d'exemple, la fraction massique de calcium déduite des mesures CF-LIBS est présentée sur la figure 15.13 en fonction de la profondeur. Elle est maximale à la surface de l'échantillon et décroît de façon exponentielle jusqu'à la valeur constante du bulk. C'est cette valeur constante qui représente la fraction massique de l'élément dans l'échantillon de verre SF5. La description par une décroissance exponentielle représentée par le trait continu permet de déduire une fraction massique de 290 ppm à la surface et 45 ppm pour le bulk. La fraction massique élevée du calcium à la surface de l'échantillon est attribué à l'utilisation d'eau dans les étapes consécutives de sa préparation.

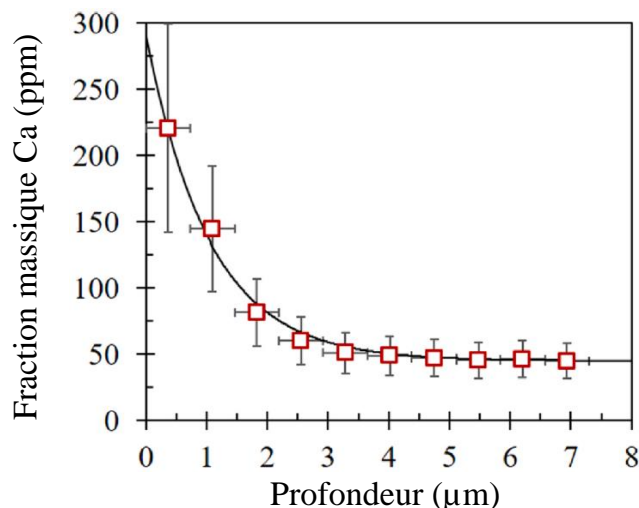


FIGURE 15.13 – Fraction massique de calcium dans le verre SF5 en fonction de la profondeur.

Les fractions massiques de plusieurs éléments traces du verre SF5 mesurées par analyse LIBS autocalibrée sont affichées sur la figure 15.14 en fonction de la profondeur. Il est montré que l'argent et le titane (a) sont uniformément répartis dans le verre. Au contraire, le lanthane (b) et le magnésium (c) ont des distributions de profondeur non uniformes. Semblables à la distribution du calcium (voir figure 15.13), leurs fractions massiques ont un maximum à la surface de l'échantillon et diminuent de façon exponentielle avec l'augmentation de la profondeur. On observe une faible quantité résiduelle de magnésium dans le bulk, tandis que le lanthane y est absent, ce qui indique que cet élément provient uniquement du processus de polissage de surface. Notons que la fraction massique élevée du magnésium à la surface est aussi attribué à l'utilisation d'eau dans les étapes consécutives de la préparation de l'échantillon.

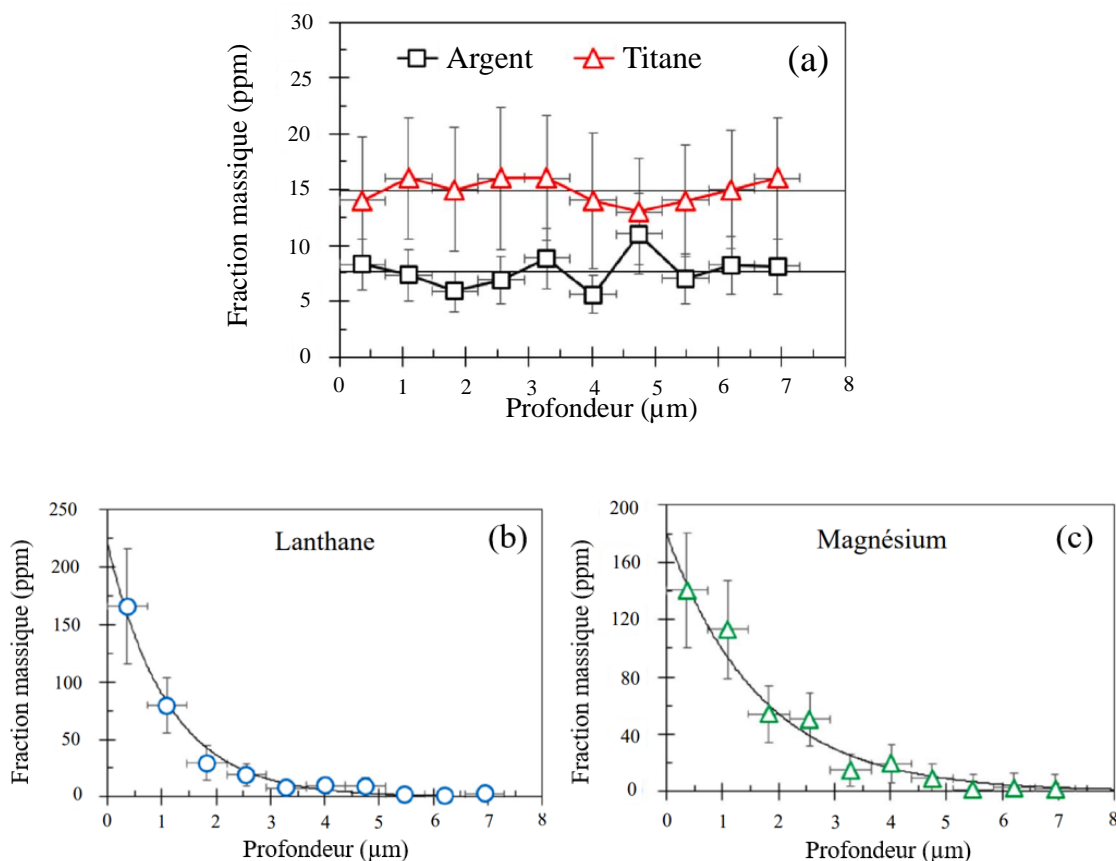


FIGURE 15.14 – Fractions massiques des éléments de trace argent et titane (a), lanthane (b) et magnésium (c) dans le verre SF5 en fonction de la profondeur.

Les fractions massiques du verre SF5 déduites de l'analyse LIBS autocalibrée avec le spectromètre Aryelle Butterfly à la surface et dans le bulk sont comparées entre elles et aux valeurs de référence obtenues via l'analyse ICP-AES dans le tableau 15.3. Les fractions massiques déduites pour le bulk sont en bon accord avec les valeurs de référence pour la plupart des éléments. Concernant les éléments de trace, on observe l'absence du lithium et du cuivre dans le bulk malgré leur présence à la surface de l'échantillon. Cela montre que ce sont des éléments contaminants de la surface et non des composants du verre SF5.

TABLE 15.3 – Fractions massiques des éléments composants le verre SF5 mesurées par LIBS autocalibrée à la surface $C_{surface}$ et dans le bulk C_{bulk} . Épaisseur optique τ , incertitude sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}(\%)$ et fractions massiques de référence C_{ref} obtenues par analyse ICP-AES.

SF5							
Elmt	Raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	unité	C_{ref}	$C_{surface}$	C_{bulk}
O	O I 770,19	7	0,15	%	27,52±0,50	26,7	26,7
Si	Si I 390,55	15	0,10	%	18,04±0,15	18,5	18,5
Pb	Pb I 405,78	20	0,49	%	49,45±0,92	49,2	49,2
K	K I 769,90	5	0,20	%	3,50±0,03	3,60	3,60
Na	Na I 589,00	2	0,56	%	1,21±0,07	1,50	1,50
Ba	Ba II 455,40	15	0,23	%	0,246±0,003	0,22	0,22
Ca	Ca II 393,37	25	0,25	ppm	50±2	290	45
Mg	Mg I 285,21	7	0,02	ppm	5,7±0,3	180	2
Al	Al I 396,15	10	0,01	ppm	68±1	200	55
Li	Li I 670,78	1	0,01	ppm	<5	28	-
Ti	Ti II 336,12	25	0,01	ppm	13±1	16	16
Ag	Ag I 328,07	5	0,01	ppm	4,0±0,2	6	6
Sr	Sr II 407,77	7	0,01	ppm	1,4±0,3	3	1
Fe	Fe I 358,12	7	0,01	ppm	5±2	10	10
Cu	Cu 324,75	2	0,01	ppm	<3	6	-
La	La II 433,38	7	0,02	ppm	<2	52	-

Les fractions massiques des éléments déduites de l'analyse LIBS autocalibrée du verre SF5 avec les deux spectromètres sont comparées dans le tableau 15.4 aux valeurs de référence obtenues par analyse ICP-AES. Un bon accord est observé pour la quantification des éléments majeurs et mineurs à partir des spectres enregistrés avec le spectromètre Aryelle Butterfly. Ceci est illustré par les erreurs relatives $\Delta C' = |C - C_{ref}|/C_{ref}$, où C est la fraction massique mesurée par LIBS autocalibrée. La quantification des éléments à partir des spectres enregistrés avec le spectromètre Mechelle 5000 montre une légère sous-estimation des éléments majeurs Si et Pb et une surestimation de l'élément mineur K. En effet, les raies des éléments Si et K sont affectées par le problème d'étalonnage du spectromètre Mechelle 5000, en particulier la raie de potassium qui se trouve dans la partie rouge du spectre.

TABLE 15.4 – Fractions massiques des éléments composants le verre SF5 mesurées par LIBS autocalibrée avec deux spectromètres. Épaisseur optique τ , incertitude sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}$ (%), fractions massiques obtenues avec les spectromètres Aryelle Butterfly C_A et Mechelle 5000 C_M avec les incertitudes ΔC_A (%) et ΔC_M (%) obtenues de l'équation 8.16 et $\Delta C'_A$ (%) et $\Delta C'_M$ (%) les erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence obtenues par analyse ICP-AES.

SF5											
Elmt	Raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	unité	C_{ref}	C_A	ΔC_A	$\Delta C'_A$	C_M	ΔC_M	$\Delta C'_M$
O	O I 770,19	7	0,15	%	27,52±0,50	26,7	11	3	26,1	15	5
Si	Si I 390,55	15	0,10	%	18,04±0,15	18,5	16	3	16,1	20	10
Pb	Pb I 405,78	20	0,49	%	49,45±0,92	49,2	11	1	48,2	13	3
K	K I 769,90	5	0,20	%	3,50±0,03	3,60	15	3	7,40	17	>100
Na	Na I 589,00	2	0,56	%	1,21±0,07	1,50	15	24	1,70	21	40
Ba	Ba II 455,40	15	0,23	%	0,246±0,003	0,22	21	11	0,30	23	22
Ca	Ca II 393,37	25	0,25	ppm	50±2	45	29	10	(152)	32	>100
Mg	Mg I 285,21	7	0,02	ppm	5,7±0,3	2	17	65	(51)	22	>100
Al	Al I 396,15	10	0,01	ppm	68±1	55	16	18	(129)	22	89
Ti	Ti II 336,12	25	0,01	ppm	13±1	16	29	23	32	30	>100
Ag	Ag I 328,07	5	0,01	ppm	4,0±0,2	6	16	50	5	32	25
Sr	Sr II 407,77	7	0,01	ppm	1,4±0,3	1	17	29	(10)	21	>100
Fe	Fe I 358,12	7	0,01	ppm	5±2	10	17	>100	12	21	>100
Li	Li I 670,78	1	0,01	ppm	<5	(28)	15	-	(71)	20	-
Cu	Cu 324,75	2	0,01	ppm	<3	(6)	22	-	(14)	42	-
La	La II 433,38	7	0,02	ppm	<2	(52)	18	-	(37)	33	-
Zn	Zn I 213,86	7	0,07	ppm	-	(22)	17	-	(25)	21	-

Verre NBaK4

La raie du baryum utilisée pour la mesure de la fraction massique de cet élément majeur est présentée sur la figure 15.15 pour les deux spectromètres. Les raies utilisées pour la mesure quantitative d'un élément mineur et de quelques éléments de trace enregistrées avec les deux spectromètres sont illustrées sur les figures 15.16 et 15.17.

On observe un bon accord entre les spectres mesuré et calculé pour les raies de mesure de l'élément majeur Ba et de l'élément mineur Zr. En revanche l'accord est moins bon pour les raies des éléments de traces ayant un faible rapport signal-sur-bruit, particulièrement pour celles enregistrées avec le spectromètre Mechelle 5000. Cela impacte directement la mesure des concentrations de ces éléments. De plus, les mesures en profondeur ne sont pas effectuées pour ce verre. Ainsi, les fractions massiques des éléments de trace mesurées à la surface de l'échantillon, attendues différentes de celles mesurées dans le bulk, sont mises entre parenthèses.

Notons ici que nous n'utilisons pas la même raie analytique Al et Zr pour les deux spectromètres. En effet, la raie Zr II 383,68 nm a un plus faible rapport signal-sur-bruit et la raie Al I 396,15 nm n'est pas détectée par le spectromètre Mechelle 5000, ce qui nous impose le choix d'autres raies pour mesurer la fraction massique.

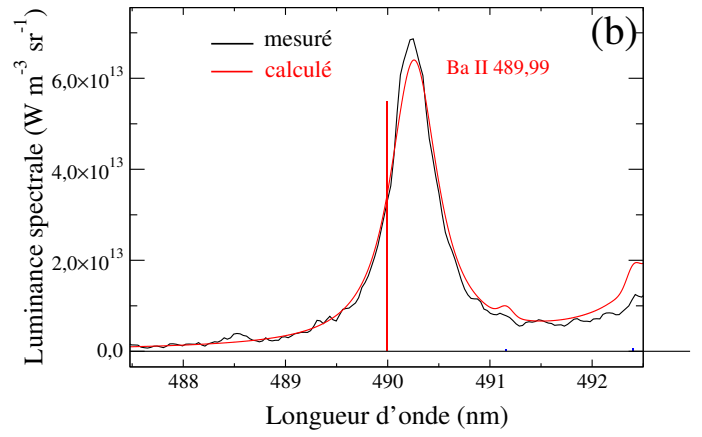
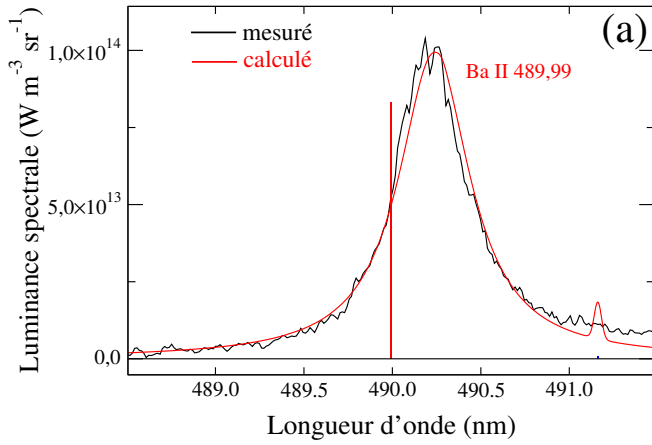


FIGURE 15.15 – Profil de raie Ba II 489,99 nm du plasma de verre NBaK4 enregistré à $t = 475$ ns pour le spectromètre Aryelle Butterfly (a) et Mechelle 5000 (b).

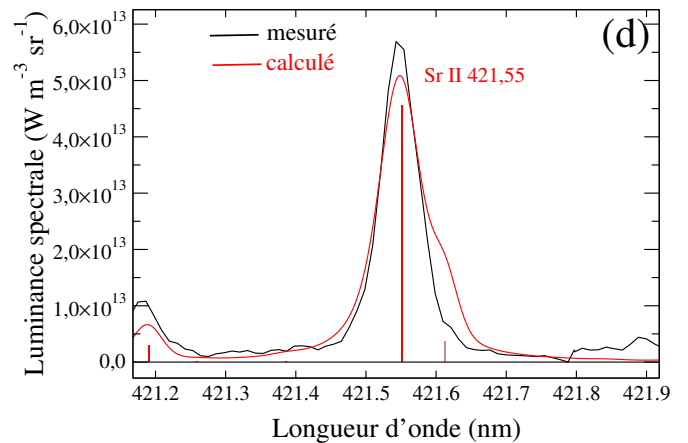
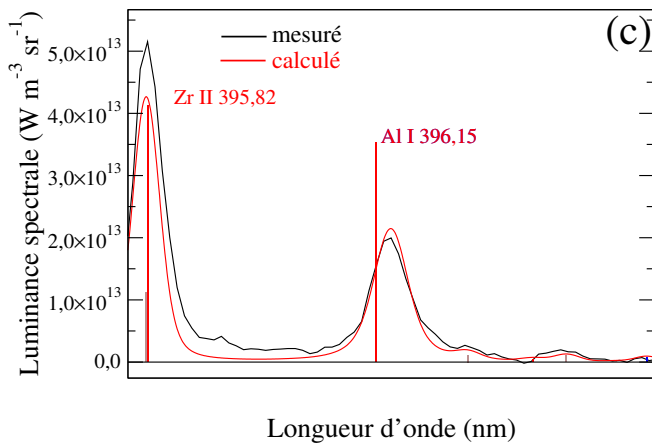
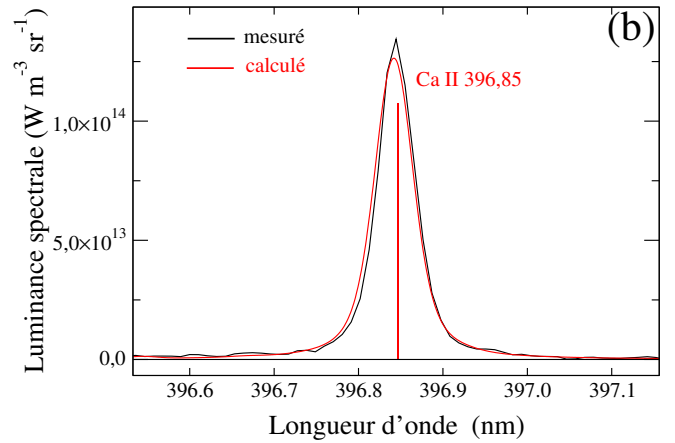
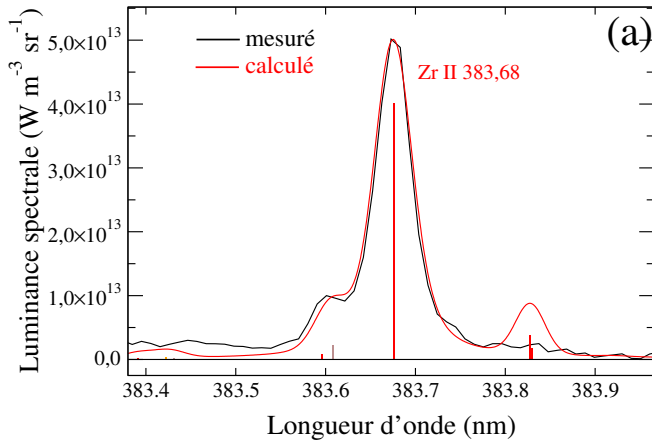


FIGURE 15.16 – Profils des raies Zr II 383,68 nm (a), Ca II 396,85 nm (b), Al I 396,15 nm (c) et Sr II 421,55 nm (d) du plasma de verre NBaK4 enregistrés à $t = 1,25$ μs avec le spectromètre Aryelle Butterfly.

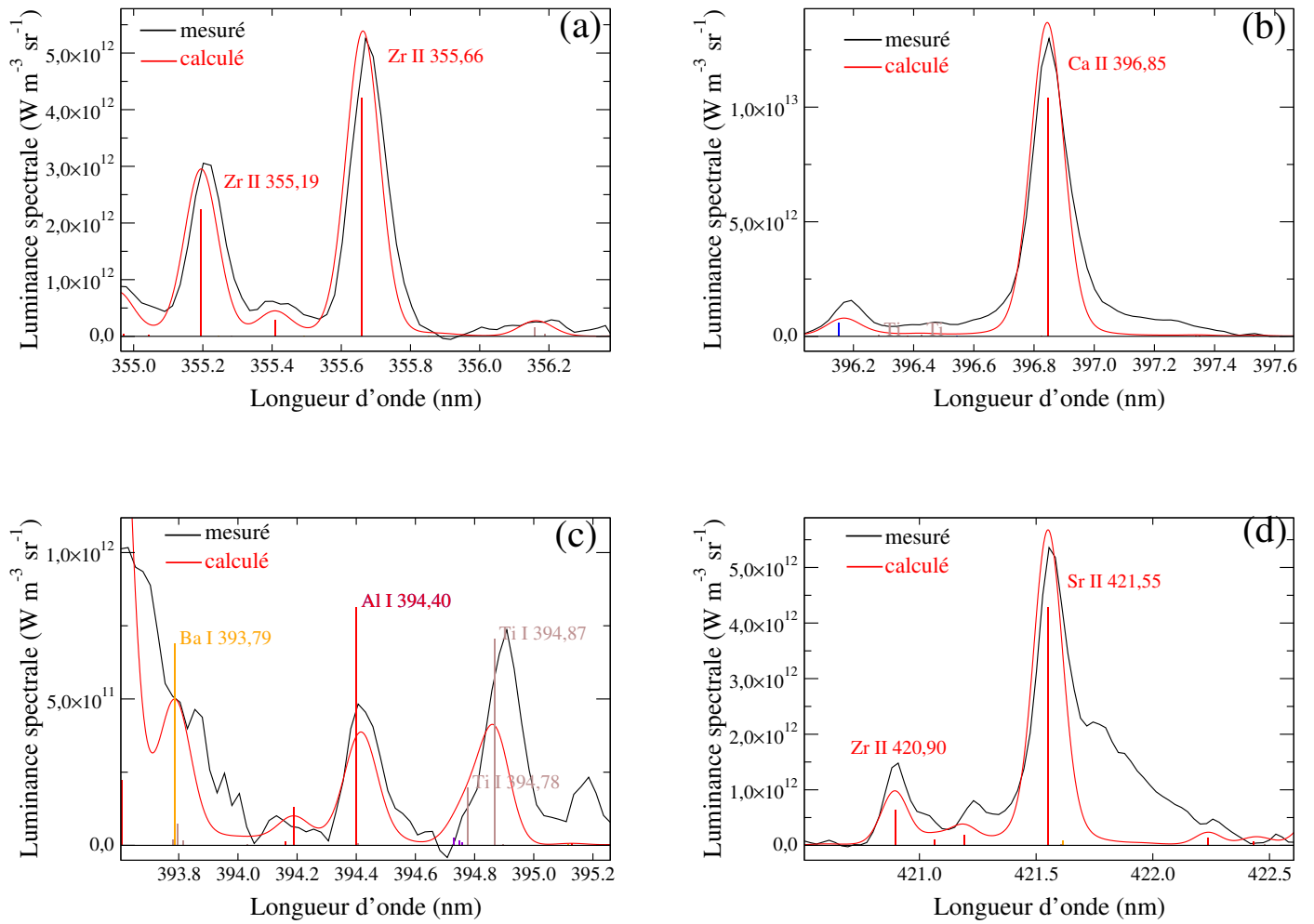


FIGURE 15.17 – Profils des raies Zr II 355,66 nm (a), Ca II 396,85 nm (b), Al I 394,40 nm (c) et Sr II 421,55 nm (d) du plasma de verre NBaK4 enregistrés à $t = 1,25 \mu\text{s}$ avec le spectromètre Mechelle 5000.

Les fractions massiques des éléments composants le verre NBaK4 sont données dans le tableau 15.5 pour des mesures réalisées avec les deux spectromètres. Les valeurs sont comparées aux valeurs de référence obtenues par analyse ICP-AES. Un bon accord est observé pour les éléments majeurs et mineurs comme le montrent les erreurs relatives. Comme déjà observées pour l'analyse du verre SF5, les fractions massiques obtenues avec le spectromètre Aryelle Butterfly sont plus proches des valeurs de référence que celles obtenues avec le spectromètre Mechelle 5000. Par exemple, l'élément Zn est sous-estimé, et les éléments B et K surestimés lors de l'analyse des spectres enregistrés avec le spectromètre Mechelle 5000. Cela est dû à son faible pouvoir de résolution d'une part qui provoque une augmentation des interférences entre les raies spectrales. D'autre part, l'élément K a un faible potentiel d'ionisation et donc fortement ionisé se trouvant dans la zone froide au sein du plasma. Ainsi, le modèle décrit par un plasma uniforme à une zone ne permet pas une quantification précise de cet élément.

Pour les deux verres SF5 et NBaK4, la quantification des éléments de traces est moins précise que celle des éléments majeurs et mineurs en raison du faible rapport signal-sur-bruit des raies émises par des espèces de faibles densités.

TABLE 15.5 – Fractions massiques des éléments composants le verre NBaK4 mesurées par LIBS autocalibrée avec deux spectromètres. Épaisseur optique τ , incertitude sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}(\%)$, fractions massiques obtenues avec les spectromètres Aryelle Butterfly C_A et Mechelle 5000 C_M avec les incertitudes $\Delta C_A(\%)$ et $\Delta C_M(\%)$ obtenues de l'équation 8.16 et $\Delta C'_A(\%)$ et $\Delta C'_M(\%)$ les erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence obtenues par analyse ICP-AES.

NBaK4											
Elmt	Raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	unité	C_{ref}	C_A	ΔC_A	$\Delta C'_A$	C_M	ΔC_M	$\Delta C'_M$
O	O I 770,19	7	0,15	%	36,14±0,50	38,8	8	7	38,2	10	6
Si	Si I 390,55	15	0,08	%	24,34 ± 0,23	24,4	13	1	21,3	15	12
Ba	Ba II 489,99	15	0,20	%	17,24± 0,19	17,7	15	3	18,4	17	7
Zn	Zn I 330,26	15	0,04	%	8,81±0,16	8,70	16	2	7,40	18	16
B	B II 345,13	7	0,05	%	1,77±0,03	2,20	12	24	3,70	13	>100
K	K I 769,90	5	0,14	%	3,91 ± 0,03	4,30	10	32	6,60	14	68
Na	Na I 589,00	2	0,60	%	2,80 ± 0,05	3,0	16	7	3,10	18	10
Ti	Ti II 349,10	10	0,13	%	-	0,40	17	-	0,90	31	-
Zr	Zr II 383,68	25	0,18	%	0,32 ± 0,01	0,30	29	6	0,36	31	13
Fe	Fe II 259,84	10	0,36	ppm	9±1	(492)	19	>100	(327)	32	>100
Al	Al II 396,15	10	0,09	ppm	411 ± 30	(312)	16	24	(354)	20	14
Sr	Sr II 421,55	7	0,20	ppm	111±3	(80)	16	27	(246)	18	>100
Ca	Ca II 396,85	25	0,65	ppm	550 ± 90	(72)	31	86	(238)	32	57
Mg	Mg II 279,55	5	0,14	ppm	12,3±0,6	(29)	15	>100	(59)	23	>100

15.2.3 Analyse des étalons NIST

Diagnostic du plasma

Un spectre d'émission enregistré pour un échantillon de verre NIST-610 avec le spectromètre Aryelle Butterfly est présenté sur la figure 15.18 (a). On y observe des raies atomiques et ioniques de calcium et la raie Si I 390,55 nm. La fenêtre spectrale 370-420 nm entourée en vert est présentée sur la figure 15.18 (b). La raie Si I 390,55 nm étant interférée avec des raies intenses de calcium avoisinantes, la densité électronique est déduite de l'élargissement Stark de la raie Si I 263,13 nm.

La raie Si I 263,13 nm est présentée sur la figure 15.19 pour chacun des spectromètres. On observe un plus grand rapport signal-sur-bruit et un meilleur accord entre spectre mesuré et calculé pour celle enregistrée avec le spectromètre Aryelle Butterfly. L'élargissement Stark de la raie Si I 263,13 nm enregistrée avec le spectromètre Mechelle 5000 est plus grand que celui de la raie enregistrée avec le spectromètre Aryelle Butterfly. Ainsi, les valeurs de densités électroniques mesurées à partir des spectres enregistrés avec le spectromètre Aryelle Butterfly sont légèrement moins élevées, et cela pour les deux étalons NIST comme montré dans le tableau 15.6. On trouve néanmoins des valeurs de température assez proches pour les spectres enregistrés avec chaque spectromètre comme montrés dans le tableau 15.7.

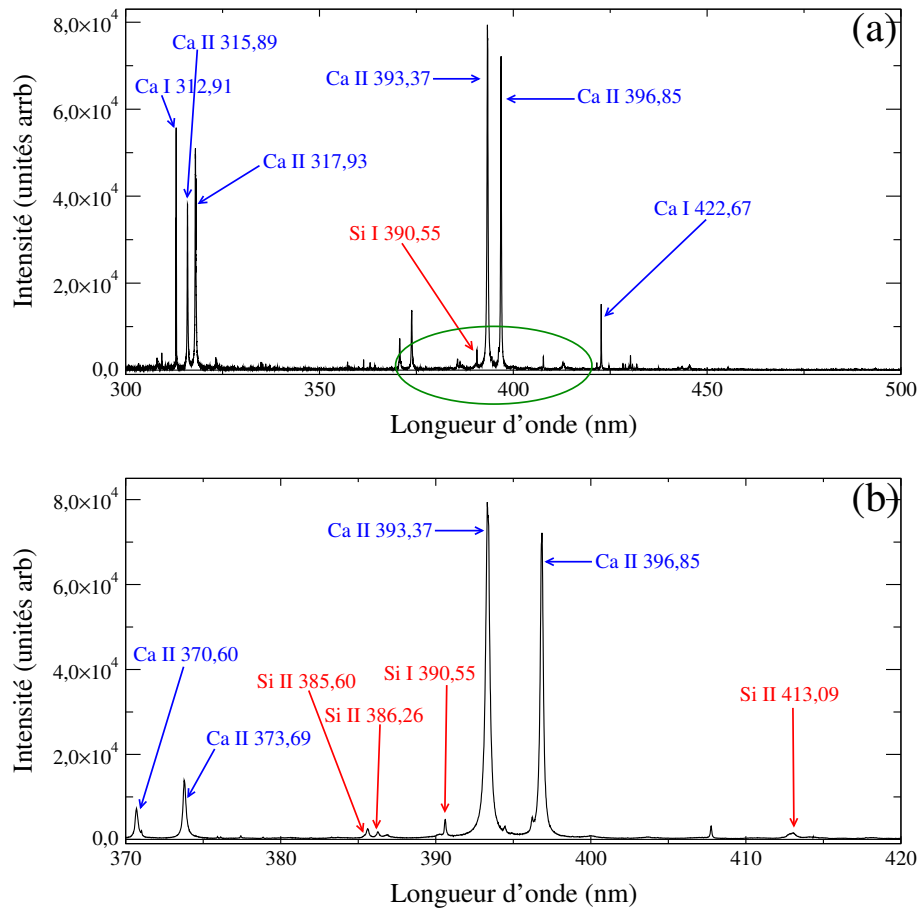


FIGURE 15.18 – Spectre du plasma de verre NIST-610 enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly à $t = 475$ ns (a) et un agrandissement de sa fenêtre spectrale 370-420 nm (b).

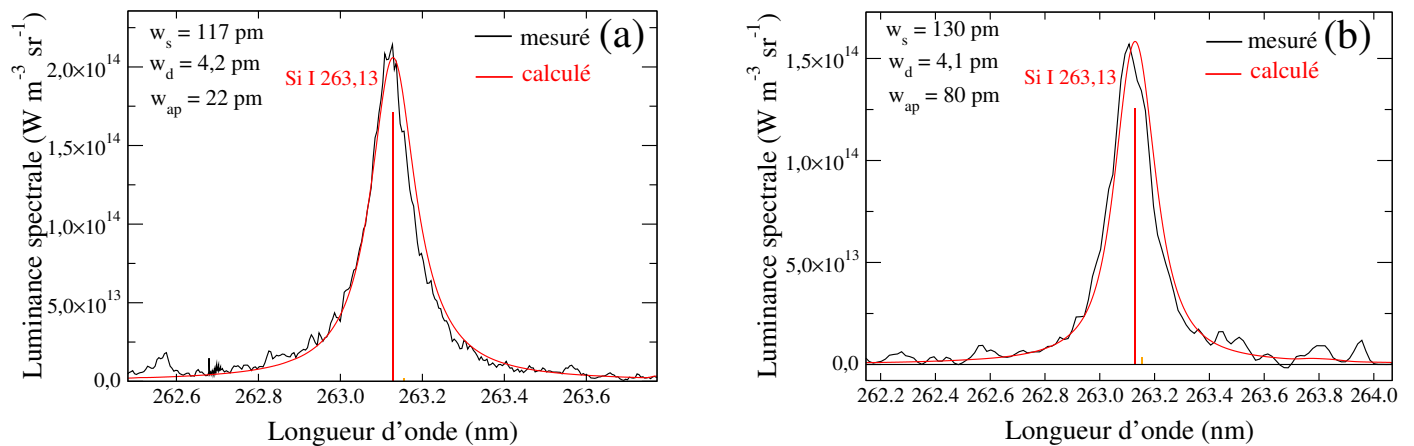


FIGURE 15.19 – Profil de raie de silicium utilisé pour la mesure de la densité électronique du plasma produit sur le verre NIST-610. Les spectres (a) et (b) sont enregistrés respectivement avec les spectromètres Aryelle Butterfly et Mechelle 5000.

TABLE 15.6 – Densité électronique mesurée des plasmas produits par laser des étalons NIST-610 et NIST-612 pour différents temps et pour les deux spectromètres.

Verre	t	spectromètre	n_e (cm ⁻³)	erreur (%)	raies	τ
NIST-610	475 ns	Aryelle	$(3,5 \pm 0,9) 10^{17}$	25	Si I 263,13 nm	0,16
		Mechelle	$(3,8 \pm 1,0) 10^{17}$	25	Si I 263,13 nm	0,10
	1250 ns	Aryelle	$(1,0 \pm 0,3) 10^{17}$	27	Si I 263,13 nm	0,30
		Mechelle	$(1,4 \pm 0,4) 10^{17}$	28	Si I 263,13 nm	0,35
NIST-612	475 ns	Aryelle	$(2,8 \pm 0,7) 10^{17}$	25	Si I 263,13 nm	0,40
		Mechelle	$(3,3 \pm 0,9) 10^{17}$	27	Si I 263,13 nm	0,34
	1250 ns	Aryelle	$(7,3 \pm 2,1) 10^{16}$	28	Si I 263,13 nm	0,30
		Mechelle	$(1,1 \pm 0,3) 10^{17}$	27	Si I 263,13 nm	0,37

TABLE 15.7 – Température mesurée des plasmas produits par laser des étalons NIST-610 et NIST-612 pour différents temps et pour les deux spectromètres.

Verre	t	spectromètre	T (K)	erreur (%)	raies	τ
NIST-610	475 ns	Aryelle	13700 ± 280	2	Si I 263,13 nm	0,10
					Si II 637,10 nm	0,04
		Mechelle	14000 ± 420	3	Si I 390,55 nm	0,08
					Si II 385,6 nm	0,05
	1250 ns	Aryelle	10700 ± 210	2	Si I 390,55 nm	0,22
					Si II 637,10 nm	0,02
		Mechelle	11400 ± 300	3	Si I 390,55 nm	0,22
					Si II 385,6 nm	0,04
NIST-612	475 ns	Aryelle	11900 ± 360	3	Si I 263,13 nm	0,36
					Si II 637,10 nm	0,02
		Mechelle	12150 ± 600	5	Si I 390,55 nm	0,21
					Si II 634,71 nm	0,04
	1250 ns	Aryelle	9200 ± 280	3	Si I 263,13 nm	0,60
					Si II 385,6 nm	0,01
		Mechelle	10500 ± 420	4	Si I 390,55 nm	0,22
					Si II 385,6 nm	0,01

Fractions élémentaires

Les étalons NIST-610 et NIST-612 sont principalement composés des éléments oxygène, silicium, sodium, calcium et aluminium (voir les tableaux 15.8 et 15.9). Pour les résultats obtenus des spectres enregistrés avec le spectromètre Aryelle Butterfly, la fraction massique de l'oxyde de silicium est en bon accord avec sa concentration donnée dans les certificats NIST des deux échantillons. La surestimation de l'élément Na est due à l'épaisseur optique élevée de sa raie de mesure ($\tau > 1$) illustrée sur la figure 15.20 (a). Comme toutes les concentrations dépendent les unes des autres, il y a une sous-estimation de la fraction massique du calcium mesurée à partir de la raie Ca I 422,67 nm illustrée sur la figure 15.20 (c).

En raison de la température élevée du plasma et sa plus grande incertitude de mesure, les résultats obtenus des spectres enregistrés avec le spectromètre Mechelle 5000 montrent une surestimation de la fraction massique du calcium dont la raie de mesure est illustrée sur la figure 15.20 (d). On observe alors une sous-estimation de la fraction massique de l'oxyde de silicium. La fraction massique de l'oxyde de sodium est plus précise malgré le faible rapport signal-sur-bruit de la raie Na I 330,24 nm utilisée pour la mesure et illustrée sur la figure 15.20 (b), car elle est faiblement autoabsorbée ($\tau = 0,01$).

Notons ici que les concentrations de l'étalon NIST-610, obtenues des spectres enregistrés par les deux spectromètres, sont plus précises que celles de l'étalon NIST-612 en raison d'un diagnostic du plasma plus précis pour le verre NIST-610.

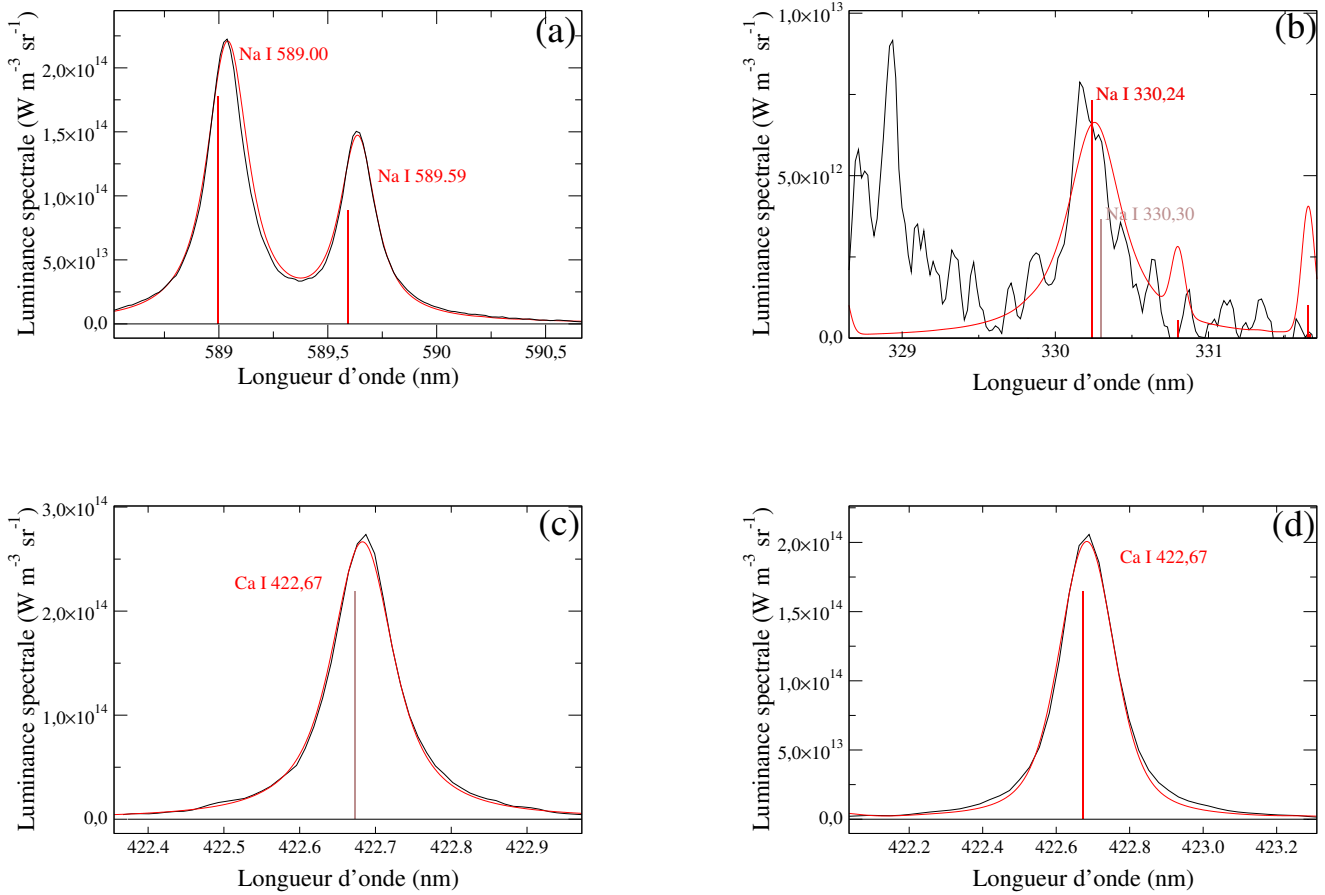


FIGURE 15.20 – Profils des raies de sodium et de calcium utilisées pour la mesure des fractions massiques de l'échantillon de verre NIST-610. Les spectres (a) et (c) sont enregistrés avec les spectromètres Aryelle Butterfly et les spectres (b) et (d) avec le spectromètre Mechelle 5000. Les spectres mesuré et calculé sont respectivement en noir et en rouge.

TABLE 15.8 – Fractions massiques des éléments majeurs et mineurs composants l'étalon NIST-610 mesurées par LIBS autocalibrée avec deux spectromètres. Épaisseur optique τ , incertitude sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}(\%)$, fractions massiques obtenues avec les spectromètres Aryelle Butterfly $C_A(\%)$ et Mechelle 5000 $C_M(\%)$ avec les incertitudes $\Delta C_A(\%)$ et $\Delta C_M(\%)$ obtenues de l'équation 8.16 et $\Delta C'_A(\%)$ et $\Delta C'_M(\%)$ les erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence données dans le certificat NIST.

Elmt	raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	C_{NIST}	C_A	ΔC_A	$\Delta C'_A$	C_M	ΔC_M	$\Delta C'_M$
SiO_2	Si I 390,55	15	0,10	72	72,02	18	1	67,57	20	6
NaO_2	Na I 589,59	2	1,30	14	14,90	17	6	14,70	14	5
CaO	Ca I 422,67	10	0,60	12	11,25	18	6	15,33	23	28
Al_2O_3	Al I 309,27	10	0,05	2	1,83	15	9	2,40	18	20

TABLE 15.9 – Fractions massiques des éléments majeurs et mineurs composants l'étalon NIST-612 mesurées par LIBS autocalibrée avec deux spectromètres. Épaisseur optique τ , incertitude sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}$ (%), fractions massiques obtenues avec les spectromètres Aryelle Butterfly C_A (%) et Mechelle 5000 C_M (%) avec les incertitudes ΔC_A (%) et ΔC_M (%) obtenues de l'équation 8.16 et $\Delta C'_A$ (%) et $\Delta C'_M$ (%) les erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence données dans le certificat NIST.

Elmt	raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	C_{NIST}	C_A	ΔC_A	$\Delta C'_A$	C_M	ΔC_M	$\Delta C'_M$
<i>SiO₂</i>	Si I 390,55	15	0,18	72	71,70	18	1	69,26	19	6
<i>NaO₂</i>	Na I 589,59	2	1,80	14	15,40	22	10	13,09	20	7
CaO	Ca I 430,25	20	0,25	12	11,10	23	8	15,45	24	29
<i>Al₂O₃</i>	Al I 309,27	10	0,13	2	1,80	15	10	2,20	18	10

Pour une majorité des raies utilisées pour quantifier les éléments de trace, on observe un faible rapport signal-sur-bruit. Néanmoins, cela n'empêche pas la quantification des éléments comme le démontre la figure 15.21 (a), (b) qui illustre les raies de titane utilisée pour la mesure de sa fraction massique par les deux spectromètres avec une erreur relative d'environ 15%.

Les fractions massiques des éléments de traces obtenues des deux étalons NIST avec les deux spectromètres sont comparées dans les tableaux 15.10 et 15.11 aux valeurs de références données dans les certificats NIST. Les résultats sont en accord avec les valeurs de référence avec des exceptions. Par exemple, les concentrations des éléments Mg [voir figure 15.21 (c), (d)], Zr et Be ne sont pas estimées dans la base de données, mais son certificat confirme leur présence. Ainsi la LIBS autocalibrée peut être une méthode d'analyse appropriée pour évaluer la concentration des éléments difficiles à détecter. Les éléments Se et Tl de l'étalon NIST-610 et les éléments Dy, Er, Eu, Sm et Yb de l'étalon NIST-612 ne sont pas détectés à cause de concentrations inférieures à la limite de détection (LOD). Pour l'élément Zn de l'étalon NIST-610, ou les éléments Pb et Gd de l'étalon NIST-612, la surestimation est due au faible rapport signal-sur-bruit des raies utilisées et la faible précision de leurs données spectroscopiques.

Notons ici qu'il y a plus d'éléments de traces détectés en effectuant l'analyse avec le spectromètre Aryelle Butterfly, et que la précision de leurs fractions élémentaires est plus élevée en raison de la grande résolution de l'appareil et du rapport signal-sur-bruit plus élevé des raies d'éléments de petite abondance. Cela est en concordance avec les résultats l'analyse des verres précédents, et confirme l'appareil le plus approprié pour l'analyse CF-LIBS des verres.

En ce qui concerne les éléments tels que le potassium, le rubidium et le lithium, leur surestimation est due au faible potentiel d'ionisation de ces éléments qui se trouvent dans la même colonne du tableau périodique. Ayant des énergies d'ionisation très faibles, ils sont fortement ionisés, et nous retrouvons 1% d'atomes pour 99% d'ions de ces éléments dans le plasma d'ablation, mais seulement les raies atomiques sont observables. Dans ce cas, la description supposant un plasma uniforme a une faiblesse. La non-uniformité du plasma aura une forte influence sur les mesures puisque la zone plus froide augmente considérablement l'intensité des raies d'émission, ce qui implique une surestimation de leurs concentrations élémentaires.

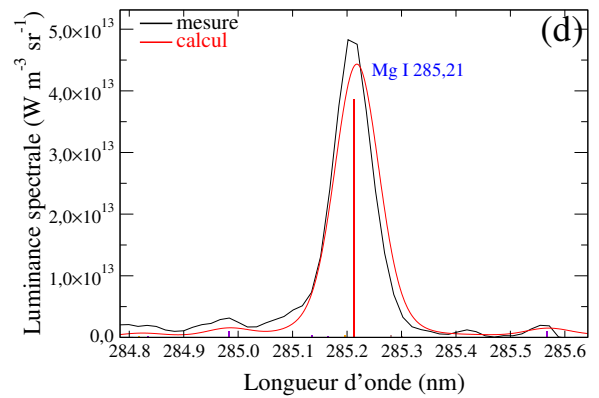
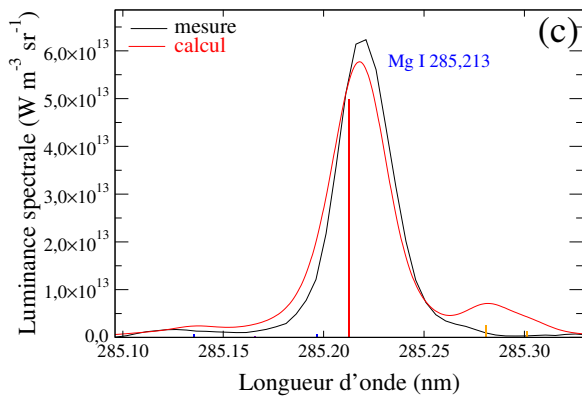
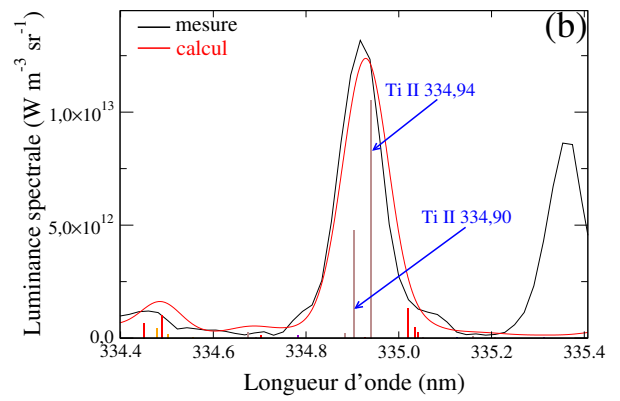
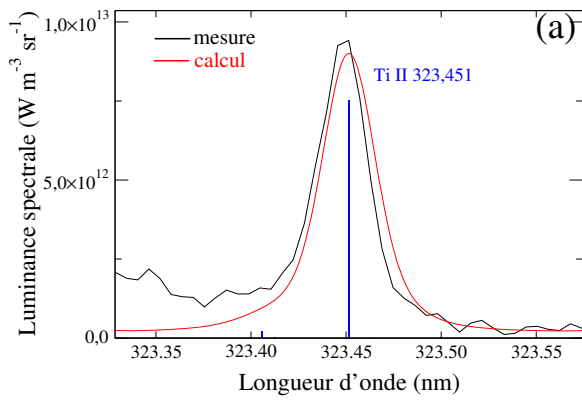


FIGURE 15.21 – Profils des raies de titane et de magnésium utilisées pour la mesure des fractions massiques de l'échantillon de verre NIST-610. Les spectres (a) et (c) sont enregistrés avec les spectromètres Aryelle Butterfly et les spectres (b) et (d) avec le spectromètre Mechelle 5000.

TABLE 15.10 – Fractions massiques des éléments de trace composants l'étalon NIST-610 mesurées par LIBS autocalibrée avec deux spectromètres. Épaisseur optique τ , incertitude sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}(\%)$, fractions massiques obtenues avec les spectromètres Aryelle Butterfly $C_A(\text{ppm})$ et Mechelle 5000 $C_M(\text{ppm})$ avec les incertitudes $\Delta C_A(\%)$ et $\Delta C_M(\%)$ obtenues de l'équation 8.16 et $\Delta C'_A(\%)$ et $\Delta C'_M(\%)$ les erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence données dans le certificat NIST.

NIST-610										
Elmt	raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	C_{NIST}	C_A	ΔC_A	$\Delta C'_A$	C_M	ΔC_M	$\Delta C'_M$
Ba	Ba I 455,40	15	0,04	453	(363)	20	20	(590)	24	30
B	B I 249,77	7	0,02	351	(220)	15	37	(435)	20	24
Cd	Cd I 228,80	25	0,10	244	(140)	29	42	-	-	-
Cr	Cr II 283,56	25	0,03	415	(411)	28	1	(260)	31	37
Co	Co II 238,35	15	0,02	390	(325)	20	17	-	-	-
Cu	Cu I 327,40	15	0,02	444	(563)	18	26	(933)	22	>100
Fe	Fe I 239,56	10	0,04	458	(314)	17	31	(614)	21	34
Sr	Sr II 421,55	7	0,07	515,5	(423)	16	18	(640)	20	24
Ti	Ti II 323,45	10	0,03	437	(362)	17	15	(370)	21	15
Ni	Ni II 216,56	25	0,03	458,7	(305)	21	33	(0,19) u.m	24	>100
Li	Li I 670,79	1	0,07	488	(945)	15	92	(0,17) u.m	19	>100
Mn	Mn II 257,61	5	0,28	457	(352)	17	23	(357)	21	22
K	K I 769,90	5	0,03	461	(0,76) u.m	15	>100	(1,40) u.m	19	>100
Zn	Zn I 481,05	25	0,01	33	(412)	29	>100	-	-	-
Ag	Ag I 328,07	5	0,02	268	(410)	15	52	(701)	19	92
Sb	Sb I 276,99	25	0,03	415,3	(169)	29	59	(155)	31	62
As	As I 228,81	25	0,01	340	(229)	28	32	(580)	31	70
Pb	Pb I 238,31	25	0,01	426	(480)	29	13	-	-	-
Th	Th II 283,73	25	0,01	457,2	(421)	28	8	-	-	-
Mg	Mg I 285,21	7	0,17	-	(518)	17	-	(798)	22	-
Zr	Zr II 349,62	25	0,02	-	(397)	28	-	(421)	31	-
Be	Be I 249,47	25	0,02	-	(258)	29	-	(359)	32	-
Rb	Rb I 780,03	5	0,01	425,7	(0,28) u.m	15	>100	-	-	-
Se	Se I 096,02	25	0,01	115,2	LOD	-	-	-	-	-
Tl	Tl I 231,59	25	0,01	61,8	LOD	-	-	-	-	-

TABLE 15.11 – Fractions massiques des éléments de trace composants l'étalon NIST-612 mesurées par LIBS autocalibrée avec deux spectromètres. Épaisseur optique τ , incertitude sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}(\%)$, fractions massiques obtenues avec les spectromètres Aryelle Butterfly $C_A(\text{ppm})$ et Mechelle 5000 $C_M(\text{ppm})$ avec les incertitudes $\Delta C_A(\%)$ et $\Delta C_M(\%)$ obtenues de l'équation 8.16 et $\Delta C'_A(\%)$ et $\Delta C'_M(\%)$ les erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence données dans le certificat NIST.

NIST-612										
Elmt	raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	C_{NIST}	C_A	ΔC_A	$\Delta C'_A$	C_M	ΔC_M	$\Delta C'_M$
Ba	Ba I 455,40	15	0,01	38,66	(45)	20	3	(40)	23	5
B	B I 249,77	7	0,03	32	(43)	15	34	(109)	19	>100
Cd	Cd I 228,80	25	0,05	29,9	(32)	29	1	(79)	31	>100
Cr	Cr II 283,56	25	0,01	35	(40)	28	14	(23)	31	34
Co	Co II 238,35	2	0,02	35,5	(36)	20	1	-	-	-
Cu	Cu I 327,40	2	0,05	37,7	(620)	17	>100	(180)	21	>100
Fe	Fe I 239,56	10	0,04	51	(62)	15	21	(138)	19	>100
Sr	Sr II 421,55	7	0,02	78,4	(64)	15	18	(63)	19	19
Ti	Ti II 323,45	10	0,01	50,1	(52)	17	1	-	-	-
Ni	Ni II 216,56	25	0,03	38,8	(47)	28	21	-	-	-
Li	Li I 670,79	1	0,06	40	(96)	14	>100	(301)	18	>100
Mn	Mn II 260,57	5	0,02	37,7	(23)	15	38	(24)	18	37
K	K I 769,90	5	0,05	64	(0,48) u.m	15	>100	(0,33) u.m	20	>100
Zn	Zn I 481,05	25	0,01	64	(52)	28	19	-	-	-
Ag	Ag I 328,07	5	0,01	22	(46)	14	>100	(126)	18	>100
Sb	Sb I 276,99	25	0,03	34,9	(37)	28	6	-	-	-
As	As I 228,81	25	0,01	37,4	(313)	29	>100	-	-	-
Pb	Pb I 238,31	25	0,01	38,57	(140)	28	>100	-	-	-
Mg	Mg I 285,21	7	0,17	-	(116)	17	-	(31)	21	-
Zr	Zr II 357,25	25	0,01	-	(486)	28	-	-	-	-
Be	Be II 313,04	25	0,02	-	(26)	28	-	(13)	31	-
Gd	Gd I 366,46	25	0,10	39	(144)	29	>100	(513)	31	>100
Rb	Rb I 780,03	5	0,01	31,4	(180)	14	>100	-	-	-
Th	Th II 283,73	25	0,01	37,79	LOD	-	-	-	-	-
Se	Se I 096,02	25	0,01	16,1	LOD	-	-	-	-	-
Tl	Tl I 231,59	25	0,01	15,7	LOD	-	-	-	-	-
Ce	Ce II 246,30	25	0,18	39	LOD	-	-	-	-	-
La	La II 361,03	25	0,01	36	LOD	-	-	-	-	-
Nd	Nd 311,51	25	0,01	36	LOD	-	-	-	-	-
Dy				35	-	-	-	-	-	-
Er				39	-	-	-	-	-	-
Eu				36	-	-	-	-	-	-
Sm				39	-	-	-	-	-	-
Yb				42	-	-	-	-	-	-

15.3 Analyse LIBS autocalibrée de l'alliage d'aluminium

L'acquisition des spectres des plasmas obtenus par ablation laser de l'alliage d'aluminium 512X-GOOH3 est effectuée avec trois spectromètres différents afin d'évaluer l'influence des caractéristiques de l'appareil sur la performance de l'analyse LIBS autocalibrée. L'étalonnage en intensité des spectromètres est fait au le même jour afin d'avoir les mêmes conditions de mesures.

La densité électronique du plasma d'ablation est mesurée avec la raie Al II 358,66 nm. Cette raie est bien isolée comme le montrent les spectres présentés sur les figures 15.22 et 15.23. Un très bon accord entre spectres mesuré et calculé et un bon rapport signal-sur-bruit sont observés pour les raies d'aluminium enregistrées avec les trois spectromètres.

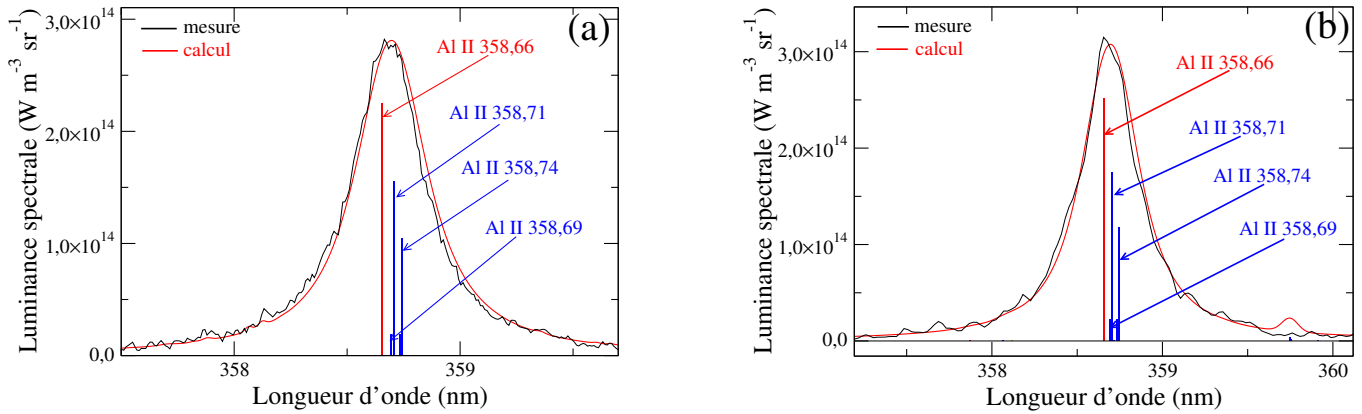


FIGURE 15.22 – Profil de la raie d'aluminium sélectionnée pour la mesure de la densité électronique. Les spectres (a) et (b) ont été respectivement enregistrés avec les spectromètres Aryelle Butterfly et Mechelle 5000 à $t = 475$ ns.

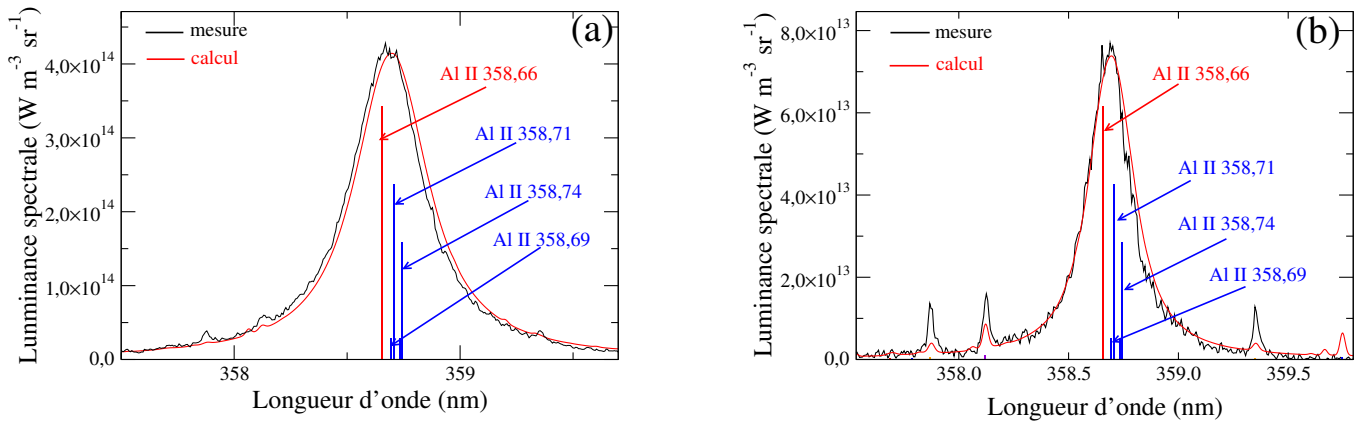


FIGURE 15.23 – Profil de la raie d'aluminium sélectionnée pour la mesure de la densité électronique enregistrée avec le spectromètre SA 300 à $t = 475$ ns (a) et $t = 850$ ns (b).

La température est mesurée en utilisant le rapport entre les coefficients d'émission de deux raies d'aluminium telles que la raie Al I 394,40 nm présentée sur la figure 15.24 et la raie Al II 358,66 nm enregistrées avec le spectromètre SA 300 [voir figure 15.23 (a)]. Un exemple de raies enregistrées avec le spectromètre Aryelle Butterfly et utilisées pour la mesure de T sont présentées sur la figure 15.25. L'incertitude sur la mesure de la température est estimée à 2% et 3% respectivement pour les spectromètres LTB et le spectromètre Mechelle 5000. Pour augmenter la précision, la température est déduite du diagramme de Boltzmann comme illustré sur la figure 15.26 pour les raies d'aluminium.

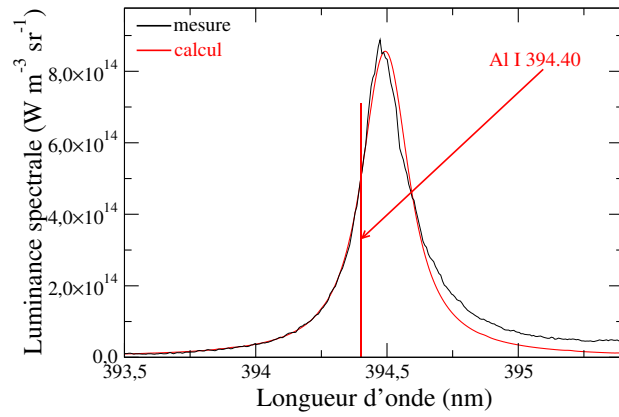


FIGURE 15.24 – Spectre d'émission du plasma de l'alliage d'aluminium enregistré avec le spectromètre SA 300 montrant la raie Al I 394,40 sélectionnée pour la mesure de la température.

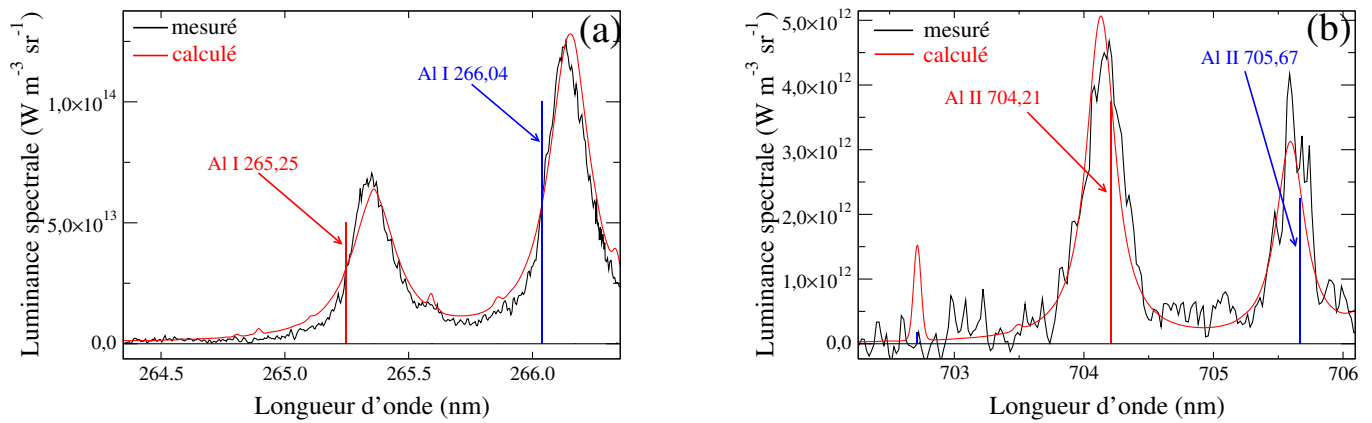


FIGURE 15.25 – Spectre d'émission du plasma de l'alliage d'aluminium enregistré avec le spectromètre Aryelle Butterfly montrant des raies sélectionnées pour les mesures de température Al I 265,25 nm (a) et Al II 705,67 nm (b).

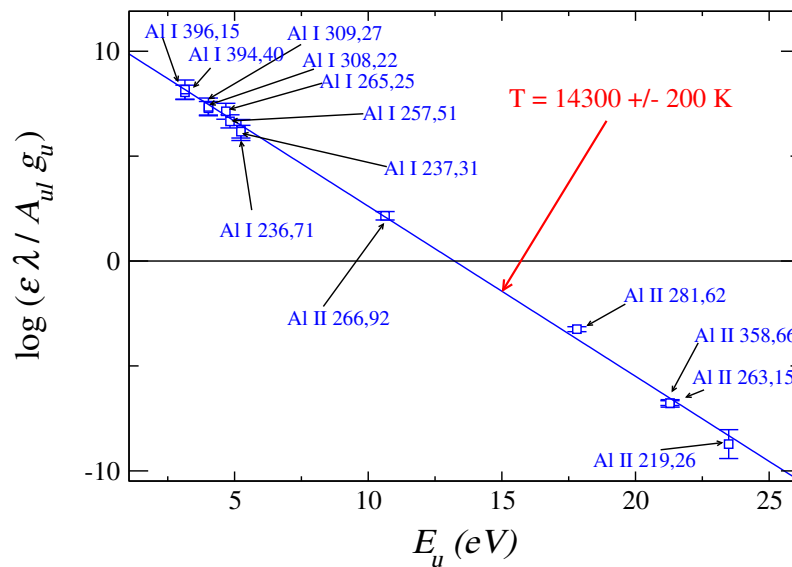


FIGURE 15.26 – Diagramme de Saha-Boltzmann des raies d'aluminium pour $t = 475$ ns.

Les valeurs de densités électroniques et températures du plasma produit par laser de l'échantillon d'aluminium sont proches pour les trois spectromètres. Leurs valeurs mesurées pour $t=350\pm 50$ ns, $t=475\pm 150$ ns, $t=850\pm 150$ ns, $t=1,25\pm 0,5$ μ s, $t=2,5\pm 0,5$ μ s et $t=6\pm 1$ μ s sont affichées sur une double échelle logarithmique illustrée sur la figure 15.27. Dans l'intervalle de temps de 350 ns à 6 μ s, la densité électronique diminue de près de deux ordres de grandeur à partir de valeurs proches de 10^{18} cm^{-3} à des valeurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} . En même temps, la température diminue d'environ 16000 K à 7000 K.

L'évolution temporelle est approximée par des fonctions $f(t) = At^B$ représentées par les traits continus sur la figure. Il a été montré que cette approximation décrit étroitement les variations de $n_e(t)$ et $T(t)$ des plasmas produits par ablation laser de différents matériaux dans des conditions d'irradiation identiques [42], [43], [130].

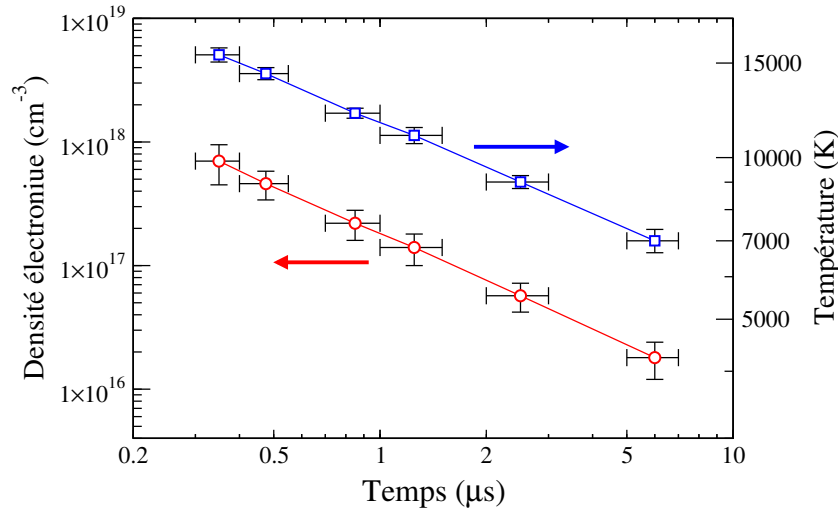


FIGURE 15.27 – Densité électronique (en rouge) et température (en bleu) du plasma d'aluminium en fonction du temps. Les barres d'erreur verticales représentent les incertitudes de mesure et les barres d'erreur horizontales indiquent la largeur de porte d'observation.

15.3.1 Fractions élémentaires

Les mesures LIBS autocalibrées permettant d'obtenir les fractions massiques de l'échantillon d'aluminium sont effectuées à partir des spectres enregistrés entre 350 ns à 1,25 μ s, où la densité électronique est suffisamment grande pour assurer l'ETL. Les fractions massiques déduites avec les trois spectromètres sont comparées dans le tableau 15.12 aux valeurs de référence fournies dans son certificat par le fabricant. Elles sont aussi comparées entre elles afin de constater l'appareil le plus approprié pour effectuer l'analyse LIBS autocalibrée de ce type d'échantillons.

Les fractions massiques des éléments majeurs et mineurs sont particulièrement proches des valeurs de référence. On observe que celles obtenues du spectre enregistré par le spectromètre Aryelle Butterfly, sont les plus précises pour l'élément majeur Al [voir figure 15.22 (a)] et les éléments mineurs Si et Mn (voir figure 15.28). La fraction massique de l'élément Si est surestimée pour le spectre enregistré avec le spectromètre Mechelle 5000 due à un faible rapport signal-sur bruit de sa raie de mesure illustrée sur la figure 15.29 (a). La fraction massique de l'élément Mn est estimée avec une bonne précision pour le spectre enregistré avec le spectromètre Mechelle 5000 due à un bon accord entre les spectres mesuré et calculé et un rapport signal-sur-bruit élevé de sa raie de mesure illustrée sur la figure 15.29 (b).

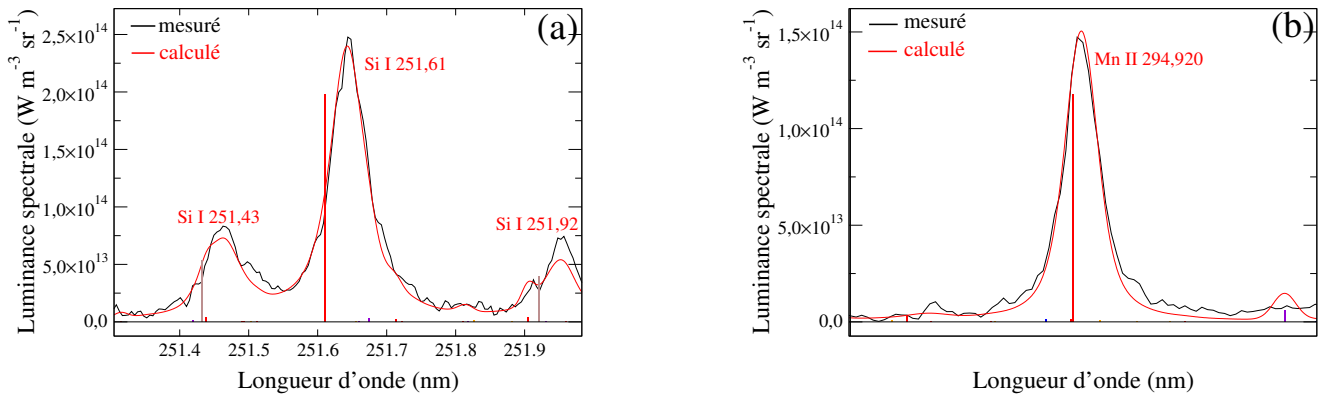


FIGURE 15.28 – Profils des raies des éléments mineurs Si I 251,61 nm (a) et Mn II 294,92 nm (b) du plasma de l'échantillon d'aluminium enregistrés avec le spectromètre Aryelle Butterfly.

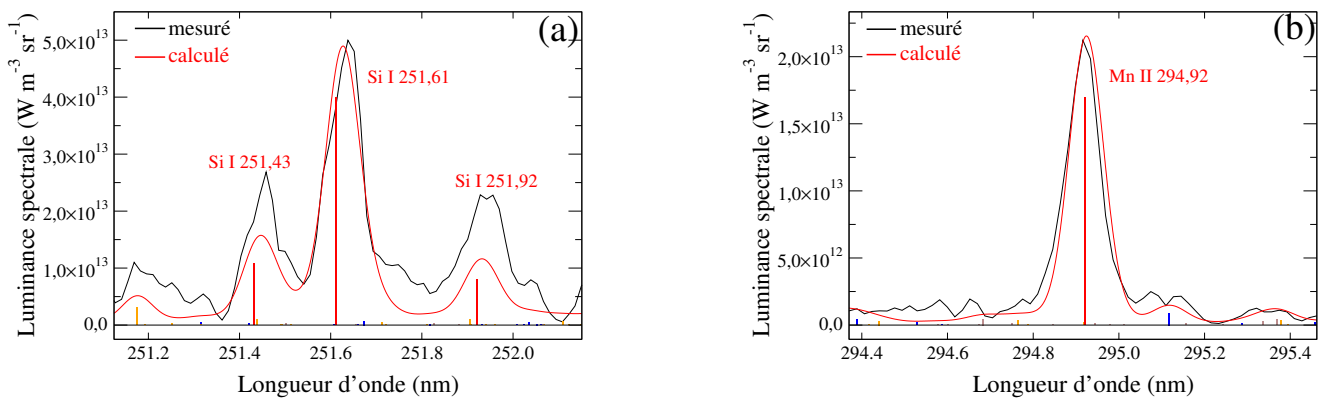


FIGURE 15.29 – Profils des raies des éléments mineurs Si I 251,61 nm (a) et Mn II 294,92 nm (b) du plasma de l'échantillon d'aluminium enregistrés avec le spectromètre Mechelle 5000.

Concernant les autres éléments de trace, les fractions massiques obtenues du spectre enregistré par le spectromètre stabilisé en température (SA 300) sont plus précises que celle obtenues par les deux autres spectromètres. Les raies utilisées pour la mesure des concentrations des éléments mineurs Fe et Mn et des éléments de trace Mg et Ca avec le spectromètre SA 300 sont présentées sur la figure 15.30. On y observe le bon accord entre les spectres mesuré et calculé et le bon rapport signal-sur-bruit qui confirment la bonne précision de l'estimation de la fraction massique. La concentration du calcium n'est pas estimée dans le certificat de l'échantillon d'aluminium, mais il est possible de le détecter et mesurer sa concentration par analyse LIBS autocalibrée et cela pour chaque spectromètre, comme le démontre la présence de la raie Ca II 393,37 nm illustrée sur la figure 15.30 (d). Cependant, les éléments de traces Sb et As ne sont pas détectés, dû à une limite de détection supérieurs à leurs fractions massiques. Les éléments de trace Sn, Ni et Ag sont surestimés à cause du mauvais rapport signal-sur-bruit de leurs raies de mesure.

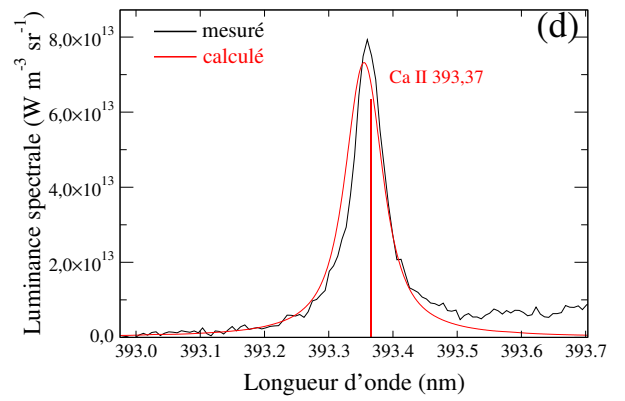
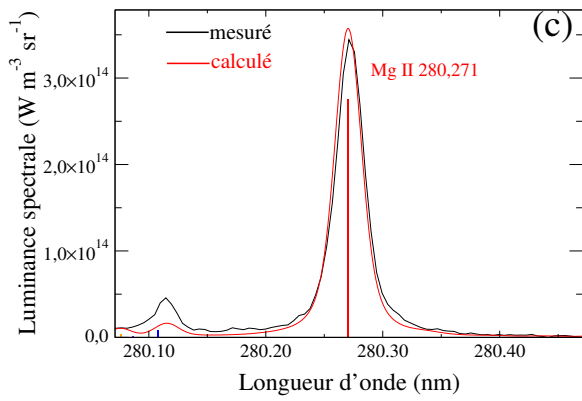
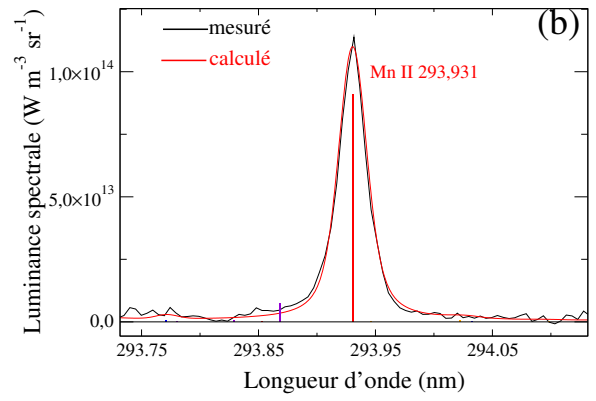
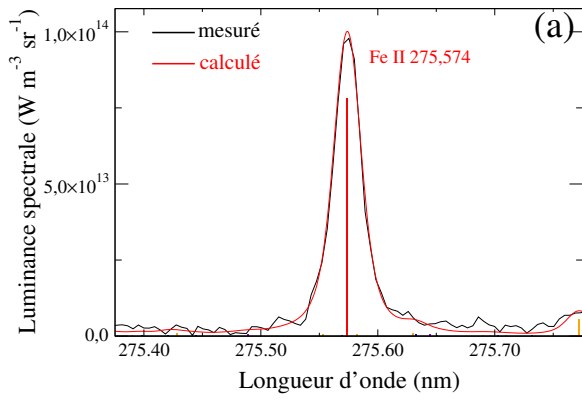


FIGURE 15.30 – Profils des raies Fe II 275,57 nm (a), Mn 293,93 nm (b), Mg 280,27 nm (c) et Ca II 393,37 nm (d) du plasma de l'échantillon d'aluminium enregistrés avec le spectromètre stabilisé en température SA 300.

TABLE 15.12 – Fractions massiques des éléments composants l'échantillon d'aluminium mesurées par LIBS autocalibrée avec trois spectromètres. Fractions massiques obtenues avec les spectromètres Aryelle Butterfly C_A , Mechelle 5000 C_M et SA 300 C_{SA} avec les incertitudes $\Delta C_A(\%)$, $\Delta C_M(\%)$ et $\Delta C_{SA}(\%)$ obtenues de l'équation 8.16 et $\Delta C'_A(\%)$, $\Delta C'_M(\%)$ et $\Delta C'_{SA}(\%)$ les erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence données dans le certificat du fabricant.

Elmt	unité	C_{ref}	C_A	ΔC_A	$\Delta C'_A$	C_M	ΔC_M	$\Delta C'_M$	C_{SA}	ΔC_{SA}	$\Delta C'_{SA}$
Al	%	97,68	97,8	1	1	96,5	2	1	97,2	1	1
Cu	%	0,399	0,43	15	7	1,40	25	> 100	0,40	15	1
Si	%	0,895	0,90	21	1	1,20	28	33	1,0	21	11
Fe	%	0,313	0,29	18	4	0,25	25	19	0,30	15	4
Mn	%	0,210	0,20	16	4	0,22	28	5	0,22	17	4
Zn	%	970 ppm	0,10	24	3	0,30	33	> 100	901	24	7
Mg	ppm	77	210	18	> 100	122	28	58	209	21	> 100
Zr	ppm	95	275	29	> 100	-	-	-	155	28	63
Ca	ppm	-	480	28	-	467	33	-	255	27	-
Ti	ppm	43	57	20	32	174	29	> 100	78	21	80
Co	ppm	42	45	29	7	-	-	-	-	-	-
Cr	ppm	950	0,12 u.m	30	27	644	47	32	763	32	20
B	ppm	-	450	16	-	-	-	-	242	15	-
Pb	ppm	550	-	-	-	200	32	62	-	-	-
Sn	ppm	830	-	-	-	-	-	-	0,55	23	> 100
V	ppm	142	-	-	-	-	-	-	137	26	4
Bi	ppm	760	-	-	-	-	-	-	161	29	78
Sb	ppm	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	ppm	186	852	30	> 100	-	-	-	255	21	37
Ga	ppm	100	-	-	-	-	-	-	185	22	85
As	ppm	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	ppm	79	-	-	-	-	-	-	260	21	> 100
Ni	ppm	115	392	29	> 100	41	36	62	-	-	-

15.4 Évaluation de la précision de la mesure

15.4.1 Estimation des incertitudes

La température est mesurée avec des incertitudes de 2% et de 3% pour les spectres enregistrés respectivement avec les spectromètres Aryelle Butterfly et Mechelle 5000. L'incertitude de la densité électronique est évaluée à environ 25% en raison du large intervalle de confiance associé aux paramètres d'élargissement des raies. Cependant, la base de données spectroscopiques développée au LP3 depuis une décennie est constituée des paramètres d'élargissement sélectionnés dont les incertitudes sont probablement bien inférieures à l'intervalle de confiance affichée comme le montrent le bon accord entre les valeurs de densités électroniques mesurées simultanément avec différentes raies et aussi la présentation des diagrammes Saha-Boltzmann par une droite unique pour les raies atomiques et ioniques. Comme, en plus, l'influence de Δn_e est atténuée en raison du changement similaire entre densités atomique et ionique pour tous les éléments, la contribution à l'incertitude analytique peut être considérée comme étant négligeable pour des raies faiblement autoabsorbées.

L'incertitude de la dimension du plasma dans la direction d'observation est estimée à 10%, et c'est cette valeur qui est utilisée pour le calcul de l'incertitude globale de la concentration élémentaire.

L'incertitude de la fraction massique est calculée à partir des équations 8.16 qui donne l'incertitude de la densité atomique de l'espèce et 8.7 qui détermine l'incertitude de C_A . Elle est davantage plus grande lorsque l'incertitude du coefficient d'Einstein, de l'épaisseur optique et de l'intensité mesurée sont grandes. L'incertitude des coefficients d'Einstein ΔA_{ul} est extraite des bases de données et l'incertitude de la largeur d'appareil Δw_{ap} est estimée à 5%. Les incertitudes associées aux largeurs de raies mesurées Δw_{sd}^m et calculées Δw_{sd}^c affichées dans le tableau 15.14 sont comparées et l'incertitude la plus faible est choisie pour le calcul. L'incertitude de l'intensité mesurée ΔI est estimée de 5 à 10% pour les éléments majeurs et mineurs et de 10 à 20% pour les éléments de trace. Cette incertitude peut être plus grande pour les raies enregistrées avec le spectromètre Mechelle 5000.

Les détails de l'évaluation de l'incertitude de la fraction massique calculée en prenant en compte toutes les contributions déjà citées sont présentés dans le tableau 15.13 pour quelques éléments d'un échantillon de verre et de l'échantillon d'aluminium analysés par LIBS autocalibrée. Les raies choisies illustrent des exemples de l'estimation de l'incertitude d'éléments majeurs (Pb, Si, Al), mineurs (Na, Mn) et de trace (Ca, Cu, Mg, Cr). Comme attendu des calculs théoriques, l'incertitude associée aux éléments de trace est la plus grande. On observe une incertitude plus élevée des fractions massiques obtenues par analyse LIBS autocalibrée avec le spectromètre Mechelle 5000. Cette grande incertitude est due à la faible précision de l'intensité mesurée avec cet appareil illustrée par la valeur de ΔI qui augmente lorsque les raies ont un faible rapport signal-sur-bruit et en présence d'interférence entre les raies.

Nous pouvons citer l'exemple de l'élément majeur Si de l'échantillon de verre SF5. Sa fraction massique de référence est 18,04%, tandis que ses fractions massiques mesurées avec les deux spectromètres Aryelle Butterfly et Mechelle 5000 sont respectivement 18,5% et 16,1%. L'incertitude calculée est d'environ 16% pour le spectromètre Aryelle Butterfly et d'environ 20% pour le spectromètre Mechelle 5000. L'incertitude calculée des fractions massiques de l'alliage d'aluminium est plus élevée pour les spectres enregistrés avec le spectromètre Mechelle 5000. Les incertitudes calculées des fractions massiques obtenues en utilisant les spectromètres Aryelle Butterfly et SA 300 sont relativement proches. Par exemple, la fraction massique de référence de l'élément de trace Mn de l'échantillon d'aluminium est de 0,21%. Ses fractions massiques mesurées avec les trois spectromètres Aryelle Butterfly, SA 300 et Mechelle 5000 sont précises, mais l'incertitude calculée de la fraction massique obtenue par le spectromètre Mechelle 5000 est plus grande. La fraction massique de l'élément Mg obtenue avec le spectromètre Mechelle 5000 est la plus précise (122 ppm). Néanmoins, son incertitude calculée est la plus grande due à une grande incertitude associée à la mesure de l'intensité de sa raie analytique.

TABLE 15.13 – Incertitudes associées à la fraction élémentaire de différents éléments composant les échantillons de verre SF5 et d'aluminium analysés par LIBS autocalibrée avec différents spectromètres. C fraction massique, τ_0 épaisseur optique au centre de la raie, $1 - e^{-\tau_0}$ facteur empirique (voir équation 8.16) et g facteur de croissance de l'incertitude. L'incertitude de l'intensité mesurée $\Delta I/I$, l'incertitude de la largeur de raie $\Delta w_{sd}/w_{sd}$, l'incertitude de la densité atomique $\Delta n_A/n_A$, l'incertitude de la dimension du plasma $\Delta L/L$ et l'incertitude de la fraction massique $\Delta C/C$ sont estimées pour chaque élément.

Échantillon	spectro	raie (nm)	$C(\%)$	τ_0	$1 - e^{-\tau_0}$	Incertitudes					
						$\frac{\Delta I}{I}$	$\frac{\Delta w_{sd}}{w_{sd}}$	g	$\frac{\Delta n_A}{n_A}$	$\frac{\Delta L}{L}$	$\frac{\Delta C}{C}$
SF5	Aryelle	Pb I 405,78	49,2	0,49	0,39	5	8	1,20	20	10	11
	Mechelle	Pb I 363,96	48,2	0,24	0,21	5	15	1,06	22	10	13
	Aryelle	Si I 390,55	18,5	0,10	0,10	5	9	1,05	16	10	16
	Mechelle	Si I 390,55	16,1	0,08	0,08	5	14	1,02	18	10	20
	Aryelle	Na II 589,00	1,50	0,56	0,42	5	8	1,16	11	10	15
	Mechelle	Na II 589,00	1,70	0,73	0,51	10	14	1,21	17	10	21
	Aryelle	Ca II 396,85	45 ppm	0,25	0,22	5	12	1,03	27	10	29
	Mechelle	Ca II 396,85	152 ppm	0,22	0,20	10	27	1,02	30	10	32
	Aryelle	Cu II 324,75	6 ppm	0,01	0,01	19	21	1,01	19	10	22
	Mechelle	Cu II 324,75	14 ppm	0,01	0,01	45	24	1,01	40	10	42
Aluminium	Aryelle	Al II 358,66	97,8	0,02	0,02	5	7	1,01	9	10	1
	Mechelle	Al I 396,156	96,5	1,50	0,77	7	10	1,40	20	10	2
	SA 300	Al II 358,66	97,2	0,04	0,04	5	7	1,02	9	10	1
	Aryelle	Mn II 294,92	0,20	0,11	0,10	9	20	1,03	13	10	16
	Mechelle	Mn II 294,92	0,22	0,07	0,07	18	27	1,04	21	10	28
	SA 300	Mn II 293,93	0,22	0,16	0,14	12	13	1,05	15	10	17
	Aryelle	Mg II 280,27	210 ppm	0,39	0,32	10	15	1,12	15	10	18
	Mechelle	Mg II 280,27	122 ppm	0,20	0,18	15	25	1,07	21	10	28
	SA 300	Mg II 280,27	209 ppm	0,60	0,45	12	13	1,16	19	10	21
	Aryelle	Cr II 276,26	0,12	0,02	0,02	12	25	1,01	29	10	30
	Mechelle	Cr II 283,56	644 ppm	0,01	0,01	35	28	1,01	43	10	47
	SA 300	Cr II 276,26	763 ppm	0,05	0,05	15	27	1,02	30	10	32

TABLE 15.14 – Évaluation de l'incertitude associée aux largeurs calculée et mesurée du profil de raie dans le plasma : élargissement Doppler w_d et son incertitude $\Delta w_d/w_d$, élargissement Stark w_s et son incertitude $\Delta w_s/w_s$, élargissement de raie dû aux élargissements Doppler et Stark w_{sd} et ses incertitudes associées calculée $\Delta w_{sd}^c/w_{sd}^c$ et mesurée $\Delta w_{sd}^m/w_{sd}^m$. Les largeurs de raies et leurs incertitudes associées sont donnés respectivement en pm et en %.

Échantillon	raie	spectro	w_d	$\frac{\Delta w_d}{w_d}$	w_s	$\frac{\Delta w_s}{w_s}$	w_{sd}	$\frac{\Delta w_{sd}^c}{w_{sd}^c}$	$\frac{\Delta w_{sd}^m}{w_{sd}^m}$
SF5	Pb I 405,78	Aryelle	2,3	1	87	8	87	28	8
	Pb I 363,96	Mechelle	2,1	1,5	94	15	94	28	15
	Si I 390,55	Aryelle	5,9	1	75	9	76	28	9
	Si I 390,55	Mechelle	6,0	1,5	108	14	109	28	14
	Na II 589,00	Aryelle	9,9	1	107	8	108	28	8
	Na II 589,00	Mechelle	10,0	1,5	153	14	154	28	14
	Ca II 396,85	Aryelle	5,0	1	49	12	50	28	12
	Ca II 396,85	Mechelle	5,1	1,5	71	27	72	28	27
	Cu II 324,75	Aryelle	3,0	1	6,4	29	7,6	21	>100
	Cu II 324,75	Mechelle	3,0	1,5	8,9	24	9,9	24	>100
Aluminium	Al II 358,66	Aryelle	5,9	1	330	7	338	28	7
	Al I 396,156	Mechelle	6,6	1	126	10	126	28	10
	Al II 358,66	Sa 300	6,2	1	428	7	428	28	7
	Mn II 294,92	Aryelle	3,4	1	20	21	21	28	20
	Mn II 294,92	Mechelle	3,4	1	19	28	20	27	>100
	Mn II 293,93	SA 300	3,6	1	28	13	29	27	13
	Mg II 280,27	Aryelle	5,0	1	51	8	52	25	15
	Mg II 280,27	Mechelle	4,9	1	17	28	19	25	>100
	Mg II 280,27	SA 300	5,1	1	23	13	25	26	13
	Cr II 276,26	Aryelle	3,3	1	21	25	23	25	45
	Cr II 283,56	Mechelle	3,4	1	44	28	44	28	>100
	Cr II 276,26	SA 300	3,5	1	23	28	24	27	54

15.4.2 Performance de la CF-LIBS avec différents spectromètres

En s'appuyant sur le calcul d'erreurs, on déduit que les spectromètres Aryelle Butterfly et SA 300 sont les plus appropriés pour effectuer des mesures précises. En effet, leur grand pouvoir de résolution permet d'obtenir des raies spectrales avec une faible largeur d'appareil. La mesure de la densité électronique est ainsi plus précise, notamment à grand délai. De plus, les raies analytiques fournies par leurs spectres ont un grand rapport signal-sur-bruit permettant une quantification précise des fractions massiques. Le spectromètre Aryelle Butterfly est le plus approprié pour l'analyse LIBS autocalibrée des verres, car sa large gamme spectrale inclut toutes les raies analytiques nécessaires aux mesures. La gamme spectrale du spectromètre SA 300 étant plus étroite, elle fournit des spectres dont les raies ont des longueurs d'onde rapprochées avec un grand gain en rapport signal-sur-bruit et moins d'interférences entre les raies. Cela lui procure un gain en sensibilité et il est approprié pour l'analyse des alliages permettant la détection des éléments de trace qui n'ont pas pu être quantifiés avec les autres spectromètres.

Le spectromètre qui semble être le moins performant pour l'analyse des verres, est le spectromètre Mechelle 5000. Son petit pouvoir de résolution augmente les interférences entre les raies spectrales provoquant l'augmentation de l'incertitude de mesure de l'intensité. De plus, sa plus grande largeur d'appareil augmente l'incertitude associée à la mesure de la largeur de raie. Pour la mesure de n_e ces deux effets sont gênants et augmentent son incertitude. Pour les raies analytiques permettant la

mesure de la fraction massique, ce sont les interférences entre les raies qui ont la plus grande influence sur la précision de la mesure. Si les raies analytiques sont autoabsorbées, l'incertitude de la largeur de raie aura aussi une influence sur la précision de la fraction massique. Outre le petit pouvoir de résolution, le spectromètre Mechelle 5000 fournit des raies avec un petit rapport signal-sur-bruit, plus particulièrement pour les raies des éléments mineurs et des traces, ce qui diminue la précision de mesure de leurs fractions massiques.

15.5 Conclusion

Les fractions élémentaires obtenues dans les conditions expérimentales appropriées démontrent que l'analyse LIBS autocalibrée est un outil puissant pour l'analyse quantitative des verres et des alliages. En effet, en utilisant la procédure de mesure à deux délais, nous avons pu mesurer la composition complexe en éléments majeurs, mineurs et traces de plusieurs échantillons de verre et d'un alliage d'aluminium. Les performances analytiques de la méthode sont évaluées par la comparaison des fractions massiques mesurées par LIBS autocalibrée aux valeurs de référence obtenues par analyse ICP-AES ou à celles fournies dans les certificats des fabricants. Les calculs d'incertitudes servent principalement à comprendre l'origine des incertitudes afin de les minimiser. La comparaison entre incertitudes calculées ΔC et erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence $\Delta C'$ permet de donner des perspectives en vue de possibles améliorations qui minimiseraient les erreurs de mesure.

Pour le verre SF5, des mesures résolues en profondeur nous ont permis de mettre en évidence une contamination de surface qui provient du polissage lors de la fabrication des verres. La caractérisation des contaminants en éléments traces des verres contribue à une meilleure compréhension des outils et des matériaux utilisés dans la fabrication des optiques. Les résultats sont donc utiles pour améliorer les procédés de fabrication et par conséquent les performances des composants optiques. La méthode présentée est applicable à tous les matériaux qui nécessitent une analyse de surface précise en vue de leurs applications technologiques.

L'analyse LIBS autocalibrée dans les conditions expérimentales optimales a été effectuée avec différents spectromètres pour montrer la perte de sa performance analytique lorsqu'on passe d'un spectromètre hautement résolu avec une certaine stabilité de l'étalonnage à un spectromètre moins résolu qui perd son étalonnage plus rapidement. La faible résolution engendre plus d'interférences entre les raies spectrales et un faible rapport signal-sur-bruit, ainsi qu'une augmentation de l'incertitude associée à la largeur de raie. Les interférences entre les raies, le faibles rapport signal-sur-bruit et la perte de stabilité provoquent une augmentation de l'incertitude sur la mesure d'intensité. Les mesures des largeurs de raies étant moins précises, il y a aussi une augmentation de l'incertitude de mesure de la densité électronique et de l'incertitude associée à l'autoabsorption.

Toutes ces incertitudes dues à l'utilisation d'un spectromètre à faibles résolution spectrale, diminuent la qualité du spectre enregistré et amplifient l'incertitude de la fraction massique, comme le démontrent les résultats de l'analyse des différents échantillons effectuée avec le spectromètre Mechelle 5000.

16 Analyse élémentaire dans des conditions industrielles

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats d'analyse LIBS autocalibrée obtenus dans des conditions expérimentales «industrielles» avec le dispositif LIBS du Cetim Grand Est. Ces mesures sont faites sous air ambiant sans et avec la présence d'un jet d'argon.

16.1 Analyse des verres sous air et sous argon

La procédure de mesure en deux temps est employée, ainsi le spectre enregistré à $t = 475$ ns est utilisé pour l'estimation des éléments majeurs et mineurs, et le spectre enregistré à $t = 1,25$ μ s pour l'estimation des éléments mineurs et des traces.

L'influence du jet d'argon sur l'intensité d'émission des est illustrée sur la figure 16.1 où sont présentés les profils de deux raies appartenant à des éléments de trace des verres SF5 et NBaK4. Par rapport à la mesure sous air, l'intensité des raies est significativement plus grande pour des expériences réalisées avec le jet d'argon.

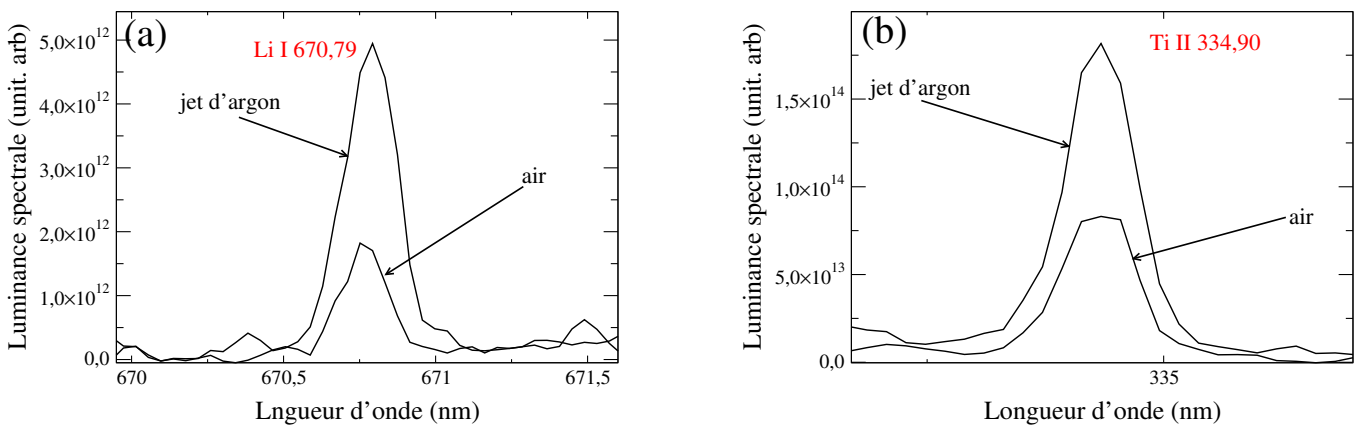


FIGURE 16.1 – Profils de raies enregistrés pour des verres SF5 (a) et NBaK4 (b) pour $t = 1,25$ μ s sous air sans et avec un jet d'argon.

Nous avons vu que les conditions d'irradiation appliquées au laboratoire LP3 génèrent un plasma aux propriétés appropriées à la validité du modèle d'un plasma uniforme en ETL. Grâce à la masse atomique élevée de l'argon, l'effet de confinement du plasma en laboratoire est similaire à celui sous air ambiant, ce qui facilite le passage à des mesures LIBS autocalibrées sous air ou sous un jet d'argon.

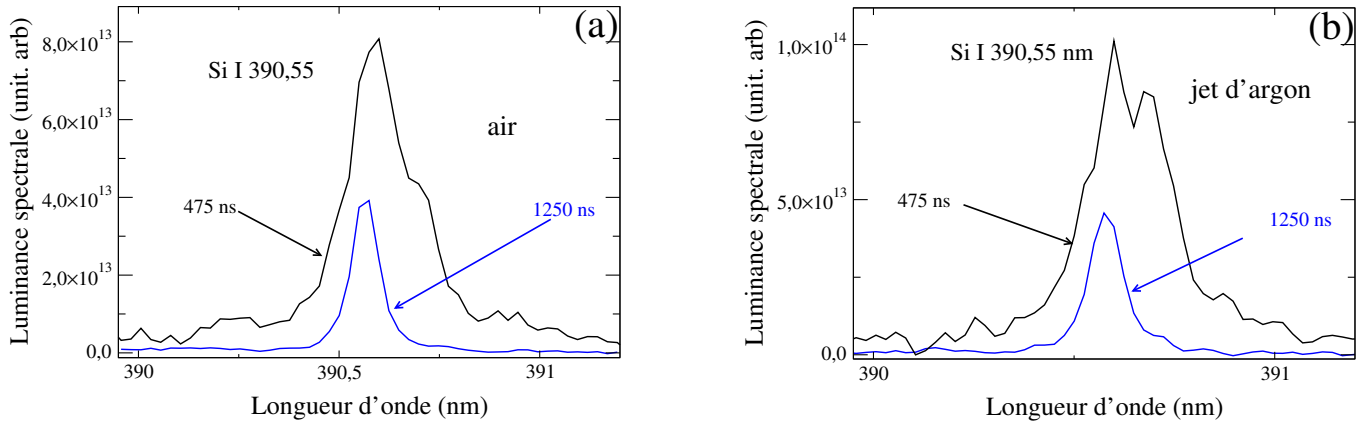


FIGURE 16.2 – Profil de la raie Si I 390,55 nm enregistré lors de l’ablation laser du verre SF5 sous air, sans (a) et avec un jet d’argon (b) pour deux délais différents.

Les creux observés pour l’ablation laser sous jet d’argon sur la figure 16.2 (b) sont un défaut dû au changement d’ordre de diffraction (voir figure 16.3). Ce défaut indique la perte de l’étalonnage du spectromètre en longueur d’onde et en intensité. Il montre que les zones spectrales correspondant au changement d’ordre sont à éviter pour le choix des raies analytiques.

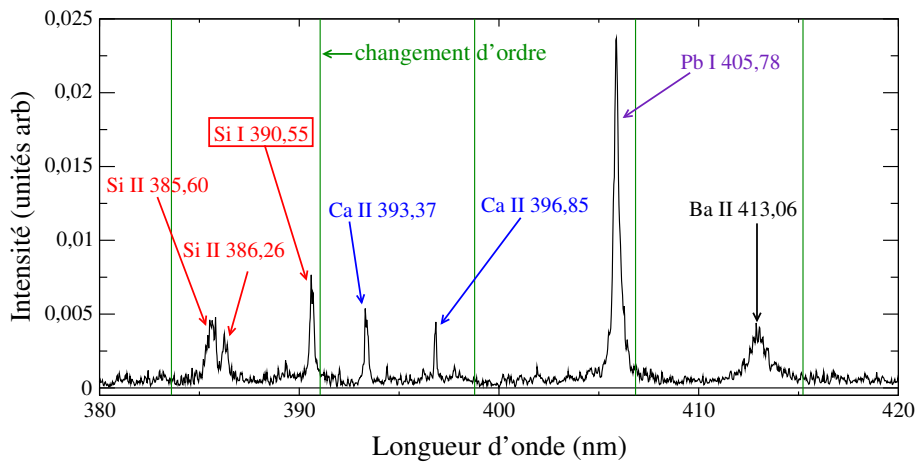


FIGURE 16.3 – Spectre du plasma produit lors de l’ablation laser du verre SF5 sous un jet d’argon enregistré avec le spectromètre Mechelle 5000 à $t = 475$ ns.

16.1.1 Concentration de l’oxygène

Lors des analyses LIBS autocalibrées sous air, la présence de l’oxygène rend la mesure de sa concentration élémentaire dans les échantillons de verre difficile et cela a des conséquences sur les concentrations de tous les autres éléments. Pour remédier au problème de quantification de l’oxygène, la mesure compositionnelle est faite en fraction massique des oxydes composant le verre $\omega_x = M_x/M_{tot}$, où M_x est la masse de l’oxyde $X_\alpha O_\beta$ associé à l’élément X, et où $M_{tot} = \sum_{j \neq 0} M_j$ est la masse totale du panache d’ablation. La fraction massique de l’oxyde $X_\alpha O_\beta$ est

$$\omega_x = C_x \left(m_x + \frac{\beta}{\alpha} m_O \right) / m_{av}, \quad (16.1)$$

où C_x est la fraction massique de l’élément X et $m_{av} = \sum_{j \neq 0} m_j C_j / \sum_{j \neq 0} C_j$ la masse atomique moyenne des éléments. En pratique, la concentration de l’oxygène est omise des éléments majeurs dans notre boucle de mesure et sa quantité est ajustée à la valeur attendue par la composition du verre en oxydes

dont la stoechiométrie est connue.

Lors des analyses LIBS autocalibrée sous argon, on est capable de mesurer la concentration de l'oxygène. Pour vérifier si la fraction massique d'oxygène mesurée est attribuée aux oxydes de l'échantillon, la fraction «résiduelle» d'oxygène non attribué doit être nulle et est calculée par

$$f_O^r = \left(C_O - \sum_{j \neq 0} C_j \frac{\beta}{\alpha} \right) / C_O, \quad (16.2)$$

où C_O est la fraction massique de l'oxygène. La somme dans la relation 16.2 correspond à l'oxygène attribué aux oxydes.

16.1.2 Diagnostic du plasma

Les mesures de densité électronique et de température sont effectuées à l'aide des mêmes raies spectrales que celles choisies pour l'analyse sous atmosphère d'argon (voir §15.2.2 et §15.2.3). Les profils de deux raies utilisées pour la mesure de la densité électronique sont présentés sur la figure 16.4 pour l'irradiation sous jet d'argon. Le rapport signal-sur-bruit est inférieur pour la raie Si I 390,55 nm (b), notamment pour le délai le plus court. Le profil de la raie ionique utilisée pour la mesure de la température est illustré sur la figure 16.5. Par rapport aux enregistrements réalisés sous atmosphère d'argon, le rapport signal-sur-bruit est plus faible pour les mesures du diagnostic du plasma effectuées sous air avec un jet d'argon.

Les valeurs n_e et T des plasmas des verres mesurées sous jet d'argon sont plus grandes que celles mesurées sous air (voir le tableau 16.1). Cela est attribué au confinement du plasma plus important en présence du jet d'argon (voir §6.1).

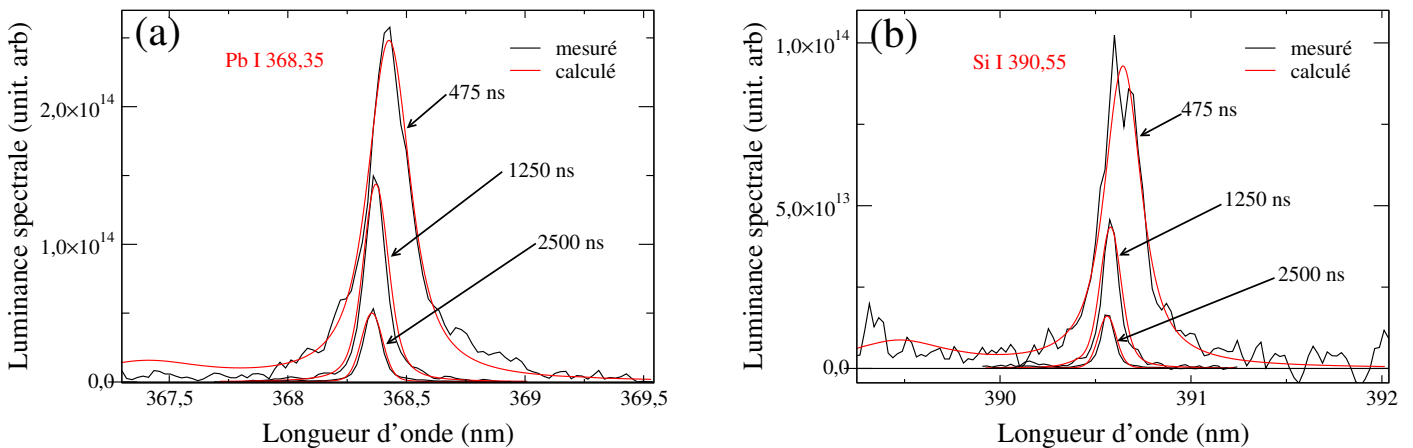


FIGURE 16.4 – Profils des raies utilisées pour la mesure de la densité électronique du plasma de verre SF5 généré sous un jet d'argon et enregistrées à différents délais.

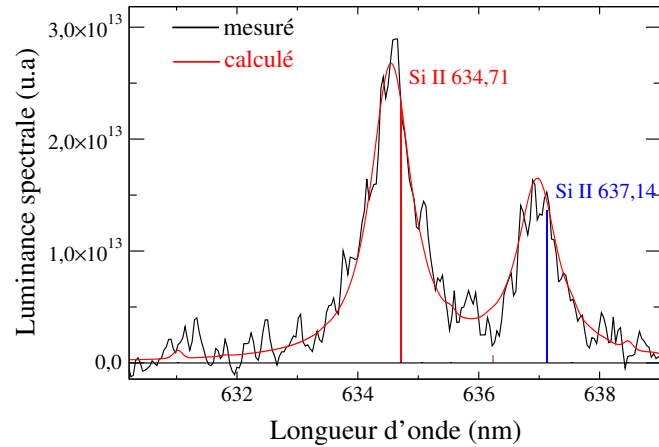


FIGURE 16.5 – Raie utilisée pour la mesure de la température du plasma de verre SF5 généré sous un jet d’argon.

La densité électronique et la température du plasma de verre SF5 produit sous air sans et avec un jet d’argon sont présentées sur la figure 16.6 en fonction du temps. Par rapport au plasma produit sous argon, la décroissance de la densité électronique sous air de deux ordres de grandeur dans l’intervalle de temps de 350 ns à 2,5 μ s est plus rapide. Cela montre que la perte de l’état d’équilibre est attendue pour des temps plus courts. L’application du jet d’argon conduit à une élévation des valeurs de n_e et T et ralentit leur décroissance, augmentant ainsi la durée de vie de l’état d’équilibre.

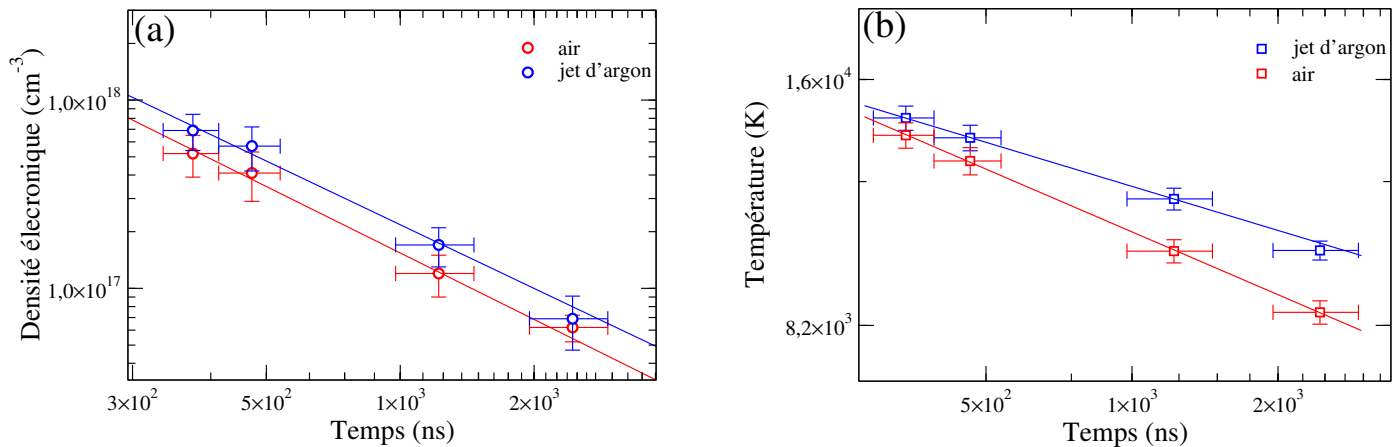


FIGURE 16.6 – Évolution temporelle de la densité électronique (a) et de la température (b) du plasma d’ablation de l’échantillon de verre SF5 produit sous air ambiant et sous un jet d’argon. Les barres d’erreur verticales représentent les incertitudes de mesure et les barres d’erreur horizontales indiquent la largeur de porte d’observation.

TABLE 16.1 – Densité électronique et température mesurées pour différents temps sous air ambiant sans et avec un jet d'argon pour les verres SF5, NBaK4 et NIST-610.

Verre	t (ns)	paramètre	valeur	erreur	raies	τ
SF5	475	n_e (air) cm^{-3}	$(4,1 \pm 1,1) 10^{17}$	26	Pb II 560,88 nm	0,18
		n_e (argon) cm^{-3}	$(5,7 \pm 1,4) 10^{17}$	25	Pb I 368,35 nm	0,30
		T (air) K	13020 ± 550	4	Si I 390,55 nm	0,13
					Si II 385.60 nm	0,05
		T (argon) K	13900 ± 420	3	Si I 390,55 nm	0,07
					Si II 385.60 nm	0,07
	1250	n_e (air) cm^{-3}	$(1,2 \pm 0,4) 10^{17}$	29	Pb II 560,88 nm	0,06
		n_e (argon) cm^{-3}	$(1,7 \pm 0,4) 10^{17}$	27	Pb II 560,88 nm	0,15
		T (air) K	10100 ± 400	4	Si I 390,55 nm	0,27
					Si II 385.60 nm	0,01
		T (argon) K	11900 ± 500	4	Si I 390,55 nm	0,10
					Si II 385.60 nm	0,05
NBaK4	475	n_e (air) cm^{-3}	$(4,7 \pm 1,4) 10^{17}$	29	Si II 385,60 nm	0,05
		n_e (argon) cm^{-3}	$(5,5 \pm 1,4) 10^{17}$	26	Si II 385,60 nm	0,03
		T (air) K	13700 ± 400	3	Si I 390,55 nm	0,05
					Si II 634.7 nm	0,06
		T (argon) K	14300 ± 580	4	Si I 390,55 nm	0,11
					Si II 385.60 nm	0,07
	1250	n_e (air) cm^{-3}	$(1,6 \pm 0,4) 10^{17}$	25	Si II 634,7 nm	0,02
		n_e (argon) cm^{-3}	$(1,7 \pm 0,5) 10^{17}$	29	Si II 385,60 nm	0,04
		T (air) K	11300 ± 360	3	Si I 390,55 nm	0,24
					Si II 385.60 nm	0,03
		T (argon) K	12100 ± 480	4	Si I 390,55 nm	0,17
					Si II 385.60 nm	0,04
NIST-610	475	n_e (air) cm^{-3}	$(3,3 \pm 0,9) 10^{17}$	27	Si I 390,55 nm	0,08
		n_e (argon) cm^{-3}	$(5,4 \pm 1,3) 10^{17}$	25	Si I 390,55 nm	0,11
		T (air) K	13550 ± 600	5	Si I 390,55 nm	0,08
					Si II 505.60 nm	0,01
		T (argon) K	14000 ± 400	3	Si I 390,55 nm	0,11
					Si II 505.60 nm	0,02
	1250	n_e (air) cm^{-3}	$(1,3 \pm 0,4) 10^{17}$	28	Si I 390,55 nm	0,40
		n_e (argon) cm^{-3}	$(2,3 \pm 0,6) 10^{17}$	26	Si I 390,55 nm	0,17
		T (air) K	10800 ± 360	3	Si I 390,55 nm	0,24
					Si II 505.60 nm	0,03
		T (argon) K	12100 ± 380	3	Si I 390,55 nm	0,30
					Si II 505.60 nm	0,04

16.1.3 Fractions élémentaires

Par rapport aux expériences faites sous atmosphère d'argon, les spectres enregistrés sous air sans et avec jet d'argon sont caractérisés par un rapport signal-sur-bruit inférieur, et le nombre de raies exploitables pour la mesure analytique est réduit. Les raies des éléments de trace (Li, Al) de l'échantillon de verre SF5 sont illustrées sur la figure 16.7, et les raies de l'élément mineur (Ca) et l'élément de trace (Be) de l'échantillon de verre NIST-610 sont illustrées sur la figure 16.8, et cela pour les deux conditions atmosphériques (sous air/sous jet d'argon). On y observe clairement le faible rapport signal-sur-bruit, plus accentué pour les raies des éléments de trace Al et Be appartenant au spectre du plasma produit sous air ambiant.

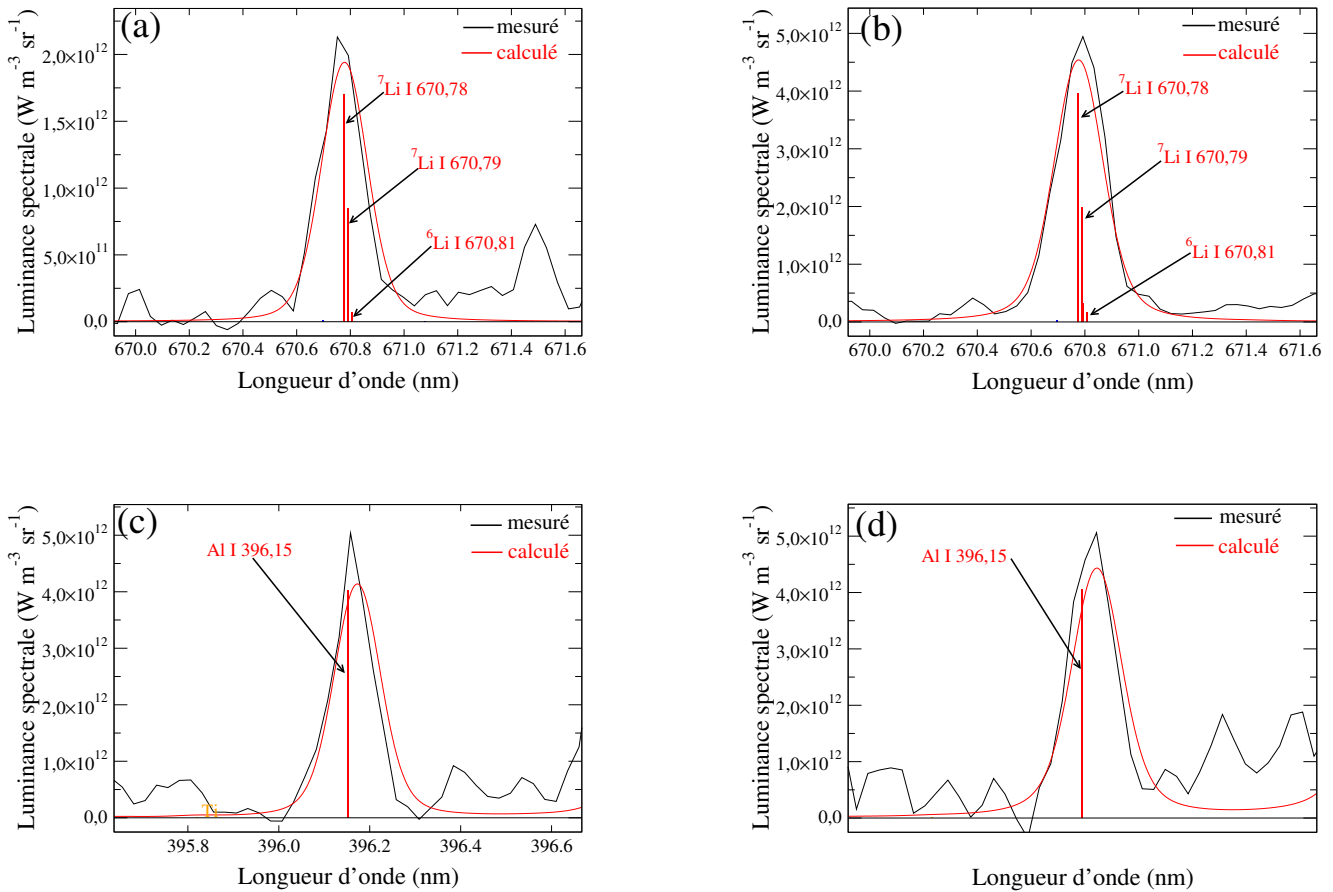
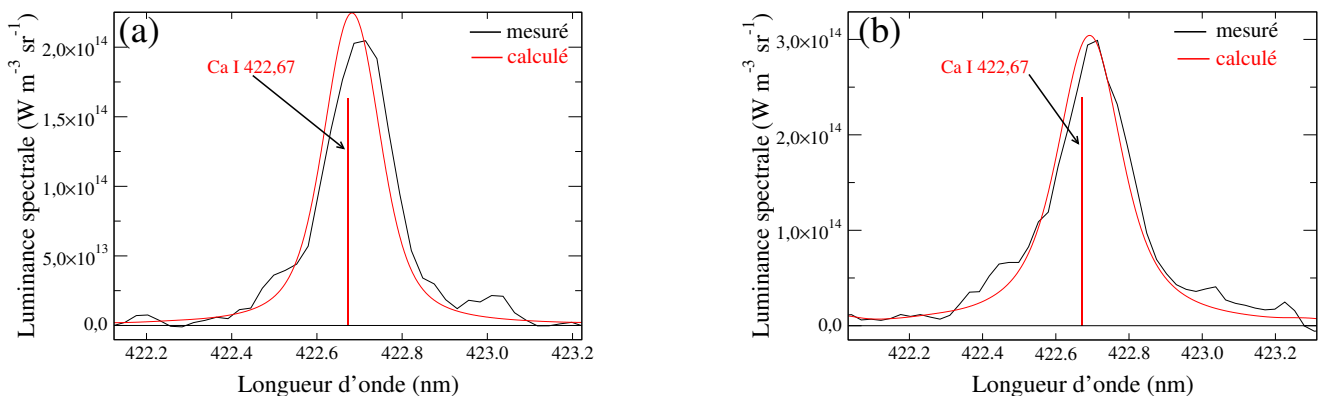


FIGURE 16.7 – Profils des raies des éléments de trace lithium et aluminium du plasma produit par ablation laser de l'échantillon de verre SF5 : les raies Li (a) et Al (c) appartiennent au spectre enregistré sous air ambiant et Li (b) et Al (d) appartiennent au spectre enregistré sous un jet d'argon.



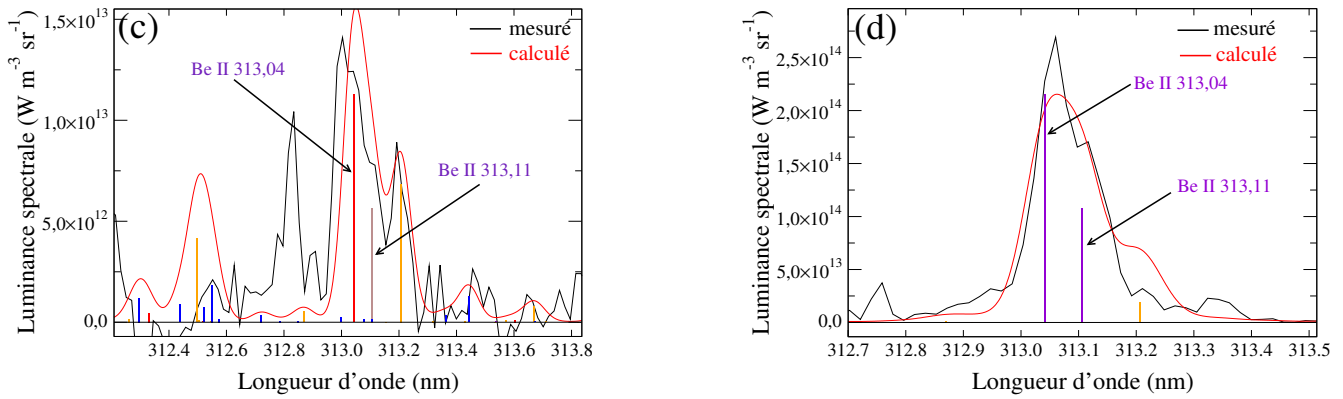


FIGURE 16.8 – Profils des raies de l’élément mineur calcium et l’élément de trace béryllium du plasma produit par ablation laser de l’étalon de verre NIST-610 : les raies Ca (a) et Be (c) appartiennent au spectre enregistré sous air et Ca (b) et Be (d) appartiennent au spectre enregistré sous un jet d’argon.

Les fractions massiques déduites de l’analyse LIBS autocalibrée sous air et sous un jet d’argon des deux échantillons de verre SF5 et NBaK4 sont comparées dans les tableaux 16.2 et 16.3 aux valeurs de référence obtenues par analyse ICP-AES. Les fractions massiques des éléments majeurs et mineurs du verre SF5 sont proches des valeurs de références avec une meilleure précision pour l’analyse effectuée sous un jet d’argon où la valeur de n_e est plus élevée.

En ce qui concerne les résultats obtenus pour le verre NBaK4, on observe une surestimation de la fraction massique de l’élément majeur Ba, due à la faible précision de la mesure de température du plasma de ce verre dans les deux conditions de la pression atmosphérique.

Les fractions massiques des éléments majeurs, mineurs et de trace déduites de l’analyse LIBS autocalibrée sous air et sous un jet d’argon de l’étalon NIST-610 sont comparées respectivement dans les tableaux 16.4 et 16.5 aux valeurs de référence de son certificat NIST. Les concentrations des éléments majeurs sont plus proches des valeurs de référence pour le plasma produit sous un jet d’argon avec une sous-estimation de l’aluminium due à la surestimation du calcium mesuré avec une raie autoabsorbée. Notons ici que l’estimation de la fraction massique du sodium est très difficile, car la raie utilisée pour la mesure a une grande épaisseur optique. Ainsi, les concentrations des autres éléments sont mesurées, et la fraction massique du Na est déduite par ajustement de toutes les concentrations élémentaires dans la boucle de calcul.

Concernant les éléments de traces, peu de raies sont détectées et les fractions massiques obtenues sont surestimées comparées à celle mesurées dans un environnement d’argon à haute pression. Cela est dû au faible rapport signal-sur-bruit des raies des traces, enregistrées avec le spectromètre Mechelle 5000. Le plasma n’étant plus confiné dans un milieu d’argon à haute pression a aussi une influence sur la précision des mesures, puisqu’aux délais tardifs le plasma n’est plus en ETL partiel.

TABLE 16.2 – Fractions massiques des éléments composants le verre SF5 déduites de l'analyse LIBS autocalibrée sous air ambiant C_{air} et avec un jet d'argon C_{ar} . Incertitude sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}(\%)$ et épaisseur optique τ . $\Delta C_{air}(\%)$ et $\Delta C_{ar}(\%)$ sont les incertitudes calculées à l'aide de l'équation 8.16 et $\Delta C'_{air}(\%)$ et $\Delta C'_{ar}(\%)$ sont les erreurs par rapport aux valeurs de référence obtenue par analyse ICP-AES.

SF5											
Elmt	Raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	unité	C_{ref}	C_{air}	ΔC_{air}	$\Delta C'_{air}$	C_{ar}	ΔC_{ar}	$\Delta C'_{ar}$
O	O I 770,19	7	0,12	%	27,52±0,50	26,6	15	3	26,1	15	5
Si	Si I 390,55	15	0,13	%	18,04±0,15	18,6	19	4	18,0	19	1
Pb	Pb I 363,96	5	0,23	%	49,45±0,92	47,5	14	4	50,1	11	2
K	K I 769,90	5	0,21	%	3,50±0,03	5,0	21	42	4,10	35	17
Na	Na I 589,00	2	0,65	%	1,21±0,07	1,50	23	24	1,20	37	1
Ba	Ba II 493,41	5	0,13	%	0,246±0,003	0,21	29	15	0,17	20	30
Zn	Zn I 330,26	15	0,01	%	-	(0,57)	30	-	(0,32)	52	-
Ca	Ca II 396,85	5	0,07	ppm	50±2	(98)	35	96	(121)	29	>100
Mg	Mg I 383,83	10	0,02	ppm	5,7±0,3	(755)	39	>100	(185)	29	>100
Al	Al I 396,15	10	0,01	ppm	68±1	(464)	52	>100	(567)	34	>100
Li	Li I 670,78	1	0,01	ppm	<5	(64)	17	-	(190)	14	-
Ti	Ti II 334,94	20	0,01	ppm	13±1	54	35	>100	40	34	>100
Ag	Ag I 546,55	10	0,01	ppm	4,0±0,2	501	29	>100	-	-	-
Sr	Sr II 407,77	2	0,01	ppm	1,4±0,3	-	-	-	(26)	27	>100

TABLE 16.3 – Fractions massiques des éléments composants le verre NBaK4 déduites de l'analyse LIBS autocalibrée sous air ambiant C_{air} et avec un jet d'argon C_{ar} . Incertitudes sur le coefficient d'Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}(\%)$ et épaisseur optique τ . $\Delta C_{air}(\%)$ et $\Delta C_{ar}(\%)$ sont les incertitudes calculées à l'aide de l'équation 8.16 et $\Delta C'_{air}(\%)$ et $\Delta C'_{ar}(\%)$ sont les erreurs par rapport aux valeurs de référence obtenue par analyse ICP-AES.

NBaK4											
Elmt	Raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	unité	C_{ref}	C_{air}	ΔC_{air}	$\Delta C'_{air}$	C_{ar}	ΔC_{ar}	$\Delta C'_{ar}$
O	O I 770,19	7	0,15	%	36,14±0,50	31,7	12	12	38,9	10	7
Si	Si II 390,55	15	0,20	%	24,34 ± 0,23	20,0	21	17	26,6	23	9
Ba	Ba II 489,99	15	0,46	%	17,24± 0,19	27,1	19	58	21,5	18	24
Zn	Zn I 330,26	15	0,18	%	8,81±0,16	7,60	20	19	5,10	22	42
B	B II 345,13	7	0,05	%	1,77±0,03	-	-	-	1,50	25	15
K	K I 769,90	5	0,60	%	3,91 ± 0,03	7,70	28	96	4,10	27	5
Na	Na I 589,00	2	0,90	%	2,80 ± 0,05	4,60	24	64	1,80	26	35
Ti	Ti II 334,90	10	0,51	%	-	0,87	26	-	0,30	25	-
Zr	Zr II 339,20	25	0,26	%	0,32 ± 0,01	0,40	39	23	0,14	48	46
Al	Al II 396,15	10	0,02	ppm	411±30	(613)	24	50	(312)	25	24
Sr	Sr II 407,77	2	0,04	ppm	111±3	(120)	36	9	(151)	24	36
Ca	Ca II 396,85	25	0,05	ppm	550 ± 90	(39)	29	92	(72)	32	86

TABLE 16.4 – Fractions massiques des éléments majeurs et mineurs composants le verre NIST-610 déduites de l’analyse LIBS autocalibrée sous air ambiant C_{air} (%) et avec un jet d’argon C_{ar} (%). Incertitude sur le coefficient d’Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}$ (%) et épaisseur optique τ . ΔC_{air} (%) et ΔC_{ar} (%) sont les incertitudes calculées à l’aide de l’équation 8.16 et $\Delta C'_{air}$ (%) et $\Delta C'_{ar}$ (%) sont les erreurs par rapport aux valeurs de référence données dans le certificat NIST.

Elmt	raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	C_{NIST}	C_{air}	ΔC_{air}	$\Delta C'_{air}$	C_{ar}	ΔC_{ar}	$\Delta C'_{ar}$
SiO_2	Si I 390,55	15	0,08	72	68,8	22	4	69,8	21	3
NaO_2	Na I 589,59	2	1,50	14	13,5	32	4	13	23	7
CaO	Ca I 422,67	10	0,60	12	16,4	32	37	15,6	22	30
Al_2O_3	Al I 309,27	10	0,03	2	1,3	18	43	1,6	40	20

TABLE 16.5 – Fractions massiques des éléments de trace composants le verre NIST-610 déduites de l’analyse LIBS autocalibrée sous air ambiant C_{air} (ppm) et avec un jet d’argon C_{ar} (ppm). Incertitude sur le coefficient d’Einstein $\Delta A_{ul}/A_{ul}$ (%) et épaisseur optique τ . ΔC_{air} (%) et ΔC_{ar} (%) sont les incertitudes calculées à l’aide de l’équation 8.16 et $\Delta C'_{air}$ (%) et $\Delta C'_{ar}$ (%) sont les erreurs par rapport aux valeurs de référence données dans le certificat NIST.

NIST-610										
Elmt	raie (nm)	$\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}$	τ	C_{NIST}	C_{air}	ΔC_{air}	$\Delta C'_{air}$	C_{ar}	ΔC_{ar}	$\Delta C'_{ar}$
Ba	Ba I 455,40	15	0,04	453	(541)	24	19	(456)	20	1
Cr	Cr II 283,56	25	0,22	415	(0,25 u.m)	57	>100	(320)	31	23
Cu	Cu I 327,40	15	0,18	444	-	-	-	(549)	37	24
Fe	Fe II 259,94	6	0,20	458	(0,15 u.m)	40	>100	-	-	-
Sr	Sr II 421,55	7	0,08	515,5	(580)	19	13	(486)	20	6
Ti	Ti II 337,28	10	0,09	437	(841)	23	92	(713)	43	63
Li	Li I 670,78	1	0,12	488	(0,36 u.m)	21	>100	(0,15 u.m)	17	>100
Mn	Mn II 257,61	5	0,23	457	-	-	-	(0,13 u.m)	48	>100
Ag	Ag I 338,29	5	0,02	268	(839)	52	>100	-	-	-
Zr	Zr II 349,62	25	0,04	-	-	-	-	(686)	34	-
Be	Be II 313,11	25	0,02	-	(182)	35	-	(30)	31	-

16.2 Estimation des incertitudes

Par rapport aux mesures sous argon, les spectres enregistrés sous air ambiant ont un rapport signal-sur-bruit plus faible. La dégradation de la qualité du spectre est amplifiée par l’utilisation du spectromètre Mechelle 5000 en raison de son faible pouvoir de résolution. Des difficultés supplémentaires proviennent de l’étalonnage du spectromètre. D’une part, la perte de l’étalonnage du spectromètre en raison des variations de température due au chauffage du détecteur qui est plus importante pour le Mechelle 5000 à cause de sa taille réduite. D’autre part, la procédure de correction de l’étalonnage ne pouvait pas être appliquée pour le plasma produit sous air, car les conditions d’une modélisation précise par le plasma uniforme ne sont pas requises. L’ensemble des difficultés conduisent à des incertitudes de température et de densité électronique plus grandes et par conséquent à une amplification des incertitudes sur les mesures des fractions élémentaires.

Les incertitudes associées aux contributions déjà énumérées sont présentées dans le tableau 16.6 pour les éléments de deux échantillons de verre analysés par LIBS autocalibrée. Les raies choisies pour illustrer l’estimation de l’incertitude de la fraction massique sont celles utilisées pour mesurer la fraction massique des éléments majeurs (Pb,Si), mineurs (K,Ca) et de trace (Li,Zn,Ba,Cr). Les incertitudes associées aux largeurs de raies mesurées Δw_{sd}^m et calculées Δw_{sd}^c affichées dans le tableau 16.7 sont comparées et l’incertitude la plus faible est choisie pour le calcul. On observe l’augmentation

de l'incertitude de l'intensité mesurée $\Delta I/I$ qui est estimée entre 5% et 10% pour les éléments majeurs, et de 10 à 20% pour les éléments mineurs et les éléments de trace. Cette incertitude peut même aller jusqu'à 30% pour des éléments mineurs tels que le potassium dans le verre SF5 et à 50% pour certaines traces comme le Zn dans le verre SF5 et le Cr dans le verre NIST-610. Cela augmente directement l'incertitude de leurs fractions massiques.

Notons ici que les incertitudes calculées des fractions massiques de la majorité des éléments obtenues sous air ambiant sans jet d'argon sont légèrement plus élevées. La densité électronique et la température du plasma produit par ablation laser sous air ambiant avec un jet d'argon étant plus élevées, cela influence directement les fractions massiques. Nous pouvons citer l'exemple de l'élément majeur Pb de l'échantillon de verre SF5. Sa fraction massique de référence est 49,45%, tandis que ses fractions massiques mesurées sous air et avec un jet d'argon sont respectivement 47,5% et 50,1%. L'incertitude calculée est d'environ 14% pour la fraction massique mesurée sous air et d'environ 11% pour celle mesurée sous un jet d'argon. L'incertitude calculée de la fraction massique des éléments K et Zn de ce même échantillon, s'est avérée plus grande pour les concentrations mesurées sous un jet d'argon. Cela est dû à la grande incertitude associée à la mesure de l'intensité des raies analytiques enregistrées sous un jet d'argon qui arrive jusqu'à 50% pour le Zn.

TABLE 16.6 – Incertitudes associées à la fraction élémentaire de différents éléments composant les échantillons de verre SF5 et NIST-610 analysés par LIBS autocalibrée sous air ambiant, sans et avec un jet d'argon. C fraction massique, τ_0 épaisseur optique au centre de la raie, $1 - e^{-\tau_0}$ facteur empirique (voir équation 8.16) et g facteur de croissance de l'incertitude. L'incertitude de l'intensité mesurée $\Delta I/I$, l'incertitude de la largeur de raie $\Delta w_{sd}/w_{sd}$, l'incertitude de la densité atomique $\Delta n_A/n_A$, l'incertitude de la dimension du plasma $\Delta L/L$ et l'incertitude de la fraction massique $\Delta C/C$ sont estimées pour chaque élément.

Échantillon	atm	raie (nm)	$C(\%)$	τ_0	$1 - e^{-\tau_0}$	Incertitudes					
						$\frac{\Delta I}{I}$	$\frac{\Delta w_{sd}}{w_{sd}}$	g	$\frac{\Delta n_A}{n_A}$	$\frac{\Delta L}{L}$	$\frac{\Delta C}{C}$
SF5	air	Pb I 363,96	47,5	0,26	0,23	7	28	1,07	24	10	14
	jet Ar	Pb I 363,96	50,1	0,27	0,24	6	12	1,08	20	10	11
	air	K I 769,90	5,0	0,21	0,34	13	6	1,05	17	10	21
	jet Ar	K I 769,90	4,1	0,37	0,31	32	3	1,05	34	10	35
	air	Li I 670,78	64 ppm	0,03	0,03	10	23	1,02	11	10	17
	jet Ar	Li I 670,78	190 ppm	0,02	0,02	6	25	1,01	7	10	14
	air	Zn I 330,26	0,57	0,01	0,01	26	11	1,01	27	10	30
	jet Ar	Zn I 330,26	0,32	0,01	0,01	50	28	1,01	50	10	52
NIST-610	air	Si I 390,55	32,1	0,08	0,08	12	13	1,02	20	10	22
	jet Ar	Si I 390,55	32,6	0,10	0,09	10	28	1,03	21	10	21
	air	Ca I 422,67	11,7	0,70	0,50	15	28	1,18	29	10	32
	jet Ar	Ca I 422,67	10,1	0,91	0,60	6	17	1,23	20	10	22
	air	Ba I 455,40	541 ppm	0,07	0,07	12	39	1,02	21	10	24
	jet Ar	Ba I 455,40	456 ppm	0,06	0,06	8	12	1,03	18	10	20
	air	Cr II 283,56	0,25	0,18	0,16	45	36	1,10	56	10	57
	jet Ar	Cr II 283,56	320 ppm	0,20	0,18	10	28	1,04	30	10	31

TABLE 16.7 – Évaluation de l'incertitude associée aux largeurs calculée et mesurée du profil de raie dans le plasma : élargissement Doppler w_d et son incertitude $\Delta w_d/w_d$, élargissement Stark w_s et son incertitude $\Delta w_s/w_s$, élargissement de raie dû aux élargissements Doppler et Stark w_{sd} et ses incertitudes associées calculée $\Delta w_{sd}^c/w_{sd}^c$ et mesurée $\Delta w_{sd}^m/w_{sd}^m$. Les largeurs de raies et leurs incertitudes associées sont donnés respectivement en pm et en %.

Échantillon	raie	atm	w_d	$\frac{\Delta w_d}{w_d}$	w_s	$\frac{\Delta w_s}{w_s}$	w_{sd}	$\frac{\Delta w_{sd}^c}{w_{sd}^c}$	$\frac{\Delta w_{sd}^m}{w_{sd}^m}$
SF5	Pb I 363,96	air	2,1	1,3	99	28	99	28	36
	Pb I 363,96	jet Ar	2,1	1,9	146	12	146	28	12
	K I 769,90	air	10	1,3	386	6	386	29	6
	K I 769,90	jet Ar	10	1,9	567	3	568	28	3
	Li I 670,78	air	18	1,4	46	29	52	23	93
	Li I 670,78	jet Ar	20	1,2	73	28	79	25	43
	Zn I 330,26	air	3,3	1,3	245	11	245	29	11
	Zn I 330,26	jet Ar	3,4	1,9	360	28	360	28	32
NIST-610	Si I 390,55	air	6,1	2,3	104	13	104	28	13
	Si I 390,55	jet Ar	6,2	1,2	161	28	161	28	65
	Ca I 422,67	air	5,6	2,3	65	29	66	28	29
	Ca I 422,67	jet Ar	5,7	1,2	102	17	102	28	17
	Ba I 455,40	air	2,9	1	52	39	53	39	45
	Ba I 455,40	jet Ar	3,1	1	107	12	108	28	12
	Cr II 283,56	air	2,9	1	13	39	14	36	>100
	Cr II 283,56	jet Ar	3,1	1	27	28	27	28	>100

16.3 Conclusion

Les fractions élémentaires des échantillons de verre obtenues en milieu industriel sont moins précises comme le démontre l'augmentation des incertitudes calculées ΔC et des erreurs déduites de la comparaison avec les valeurs de référence $\Delta C'$. La performance analytique limitée de l'analyse LIBS autocalibrée dans le milieu industriel est principalement due à l'environnement où le plasma est généré et à l'utilisation du spectromètre Mechelle 5000 non stabilisé en température et de faible résolution. En effet, sous air ambiant, la modélisation sous l'hypothèse d'un plasma uniforme et ETL est difficile. De plus, le spectromètre Mchelle 5000 amplifie la dégradation de la qualité des spectres en raison de la perte de son étalonnage et l'incapacité d'effectuer la procédure de correction de l'étalonnage. À cela il faut rajouter le faible rapport signal-sur-bruit des spectres obtenus dans les conditions industrielles dû aux deux sources d'erreur. L'inconvénient de la condition atmosphérique étant difficile à éviter, l'étude sous air ambiant avec un spectromètre ayant une plus grande résolution et une stabilité en température plus élevée, permettrait de minimiser une des sources d'erreur et augmenter la performance analytique de l'analyse LIBS autocalibrée sous air.

Cinquième partie
Conclusion générale

Conclusion et perspectives de recherche

Dans ce travail de thèse, la performance de l'analyse LIBS autocalibrée est évaluée à travers une étude approfondie des erreurs associées aux mesures compositionnelles en tenant compte de toutes les sources d'erreur qui affectent les intensités mesurées et calculées des raies analytiques.

En partant des équations du calcul de la composition du plasma et du transfert radiatif, le calcul rigoureux de la propagation des incertitudes a permis d'établir des expressions pour l'évaluation de l'incertitude analytique en fonction des différentes sources d'erreur. On a montré notamment que les principales incertitudes de l'analyse LIBS autocalibrée sont les intervalles de confiance associés aux probabilités de transition, l'incertitude de la réponse de l'appareil et le faible rapport signal-sur-bruit. On a aussi montré que l'incertitude due à l'autoabsorption dépend du profil spectral de la raie et de la façon dont l'intensité est mesurée. Les mesures d'intensité au centre de la raie conduisent à une croissance exponentielle de l'incertitude en fonction de l'épaisseur optique. Pour les mesures d'intensité intégrées spectralement, la croissance de l'incertitude la plus modérée se produit pour le profil de raie lorentzien. Comme l'autoabsorption dépend de la largeur de la raie analytique et de la dimension du plasma, les incertitudes qui y sont associées sont une source d'erreur majeure lorsque des raies autoabsorbées sont utilisées pour la mesure analytique.

Le calcul d'erreurs nous a permis de définir les raies les plus appropriées pour les mesures, permettant de réduire l'incertitude globale sur la fraction élémentaire. Les raies isolées sont ainsi choisies dans une fenêtre spectrale étroite pour minimiser les incertitudes dues à l'incertitude de la réponse de l'appareil. Les raies sont aussi choisies selon la précision de leur probabilité de transition, leur épaisseur optique et leur rapport signal-sur-bruit. Les raies avec une faible épaisseur optique et un rapport signal-sur-bruit élevé sont prioritaires pour les mesures des propriétés du plasma et de sa composition, dans la mesure du possible. Toutefois, les raies avec une épaisseur optique élevée peuvent être utilisées pour la mesure analytique dans le cas où la largeur de raie peut être mesurée précisément. La modélisation basée sur l'hypothèse d'un plasma uniforme ne tient pas compte des variations spatiales de la température et de la densité électronique. Par conséquent, l'incertitude associée à la température a une grande influence sur les fractions massiques, plus particulièrement sur celles obtenues par analyse LIBS autocalibrée sous air ambiant. Pour minimiser les incertitudes dues à la variation de la température, les raies spectrales doivent être choisies avec des valeurs proches de leurs énergies du niveau supérieur.

Les appareils les plus appropriés pour effectuer l'analyse LIBS autocalibrée sont les spectromètres à échelle car ils permettent l'observation de grandes fenêtres spectrales avec un pouvoir de résolution élevé en un seul enregistrement. Cependant, ces appareils sont extrêmement sensibles aux variations de température, et même de petits changements de l'ordre du Kelvin peuvent altérer à la fois l'étalonnage en longueur d'onde et la fonction de réponse d'appareil. Cette étude a montré que l'utilisation efficace des spectromètres à échelle nécessite une procédure d'étalonnage simple et rapide qui peut être fournie par l'exploitation du plasma laser lui-même. Ainsi, nous avons proposé une méthode de contrôle et de correction de l'étalonnage basée sur l'émission d'un plasma produit par ablation laser de l'acier. Un premier spectre enregistré avec un grand délai entre l'impulsion laser et la porte d'observation présente des raies fines qui sont exploitées pour l'étalonnage en longueur d'onde. Un second spectre est enregistré avec un délai plus court pour lequel les propriétés du plasma permettent une simulation précise du spectre d'émission. La réponse d'appareil est déduite du rapport entre intensités mesurée et calculée pour des centaines de raies du fer distribuées sur toute la gamme spectrale. La validation de cette procédure d'étalonnage des spectromètres a été effectuée par l'analyse LIBS autocalibrée sur

plusieurs types d'échantillons, montrant une nette amélioration de la précision de l'analyse avec la fonction de réponse corrigée.

La performance analytique de l'analyse LIBS autocalibrée dépend des conditions expérimentales qui doivent être choisies afin d'assurer la validité du modèle à la base du calcul du spectre d'émission du plasma laser. Le dispositif expérimental approprié est composé d'un laser émettant du rayonnement UV afin de garantir l'absorption d'énergie près de la surface et une dynamique d'expansion du panache d'ablation favorable à une distribution spatiale uniforme du plasma. Une durée d'impulsion de quelques ns permet de chauffer le panache au cours de son expansion et d'obtenir ainsi une brillance élevée du plasma, tandis qu'une énergie de quelques mJ permet de générer un plasma suffisamment petit pour limiter l'effet d'autoabsorption, ayant une durée de vie assez grande pour garantir l'établissement de l'état d'équilibre thermodynamique local. Les spectres doivent être enregistrés avec un délai suffisamment court entre l'impulsion laser et la porte d'observation du détecteur, de sorte que la densité électronique soit suffisamment grande pour satisfaire la condition de validité de l'ETL. De plus, la porte d'observation doit être assez courte, pour que les variations des propriétés du plasma pendant le temps d'observation soient négligeables. Le choix de la porte d'observation est ainsi donné par un compromis entre des variations de T et n_e suffisamment faibles, et un rapport signal-sur-bruit suffisamment grand. On a montré que dans des cas particuliers, l'état ETL complet n'est pas requis et un ETL partiel est suffisant pour la quantification des éléments traces. Par conséquent, ces mesures sont effectuées dans des conditions de rapport signal-sur-bruit amélioré, en utilisant des valeurs plus élevées du délai d'acquisition et de la porte d'observation.

La nature et la pression du gaz environnant ont une grande influence sur la dynamique d'expansion du panache d'ablation et ses propriétés. Ainsi, l'analyse LIBS autocalibrée est effectuée au laboratoire LP3 sous atmosphère d'argon qui assure la validité du modèle d'un plasma uniforme en ETL. La densité massique de l'argon est plus élevée que celle de l'air, et une pression subatmosphérique permet d'obtenir un effet de confinement du plasma similaire à celui généré par l'air ambiant. Cela facilite le passage à l'analyse autocalibrée dans les conditions expérimentales industrielles.

Les avantages de l'analyse LIBS autocalibrée dans les conditions expérimentales *idéales* ont été démontrés dans cette étude par des analyses quantitatives de plusieurs échantillons de verre et d'un alliage. On a montré que les analyses LIBS autocalibrées des verres les plus précises sont celles effectuées avec le spectromètre Aryelle Butterfly. Son grand pouvoir de résolution permet d'obtenir des raies spectrales avec une faible largeur d'appareil et un grand rapport signal-sur-bruit donnant ainsi un diagnostic précis du plasma et une quantification précise des fractions élémentaires. On a montré aussi que le spectromètre SA 300 stabilisé en température est le plus approprié pour l'analyse CF-LIBS des alliages. Sa gamme spectrale réduite permet de minimiser les incertitudes dues à l'incertitude de la réponse de l'appareil. Son grand pouvoir de résolution fournit des spectres dont les raies ont un grand rapport signal-sur-bruit et moins d'interférences entre les raies. Ainsi, il permet la détection des éléments de trace qui n'ont pas pu être quantifiés avec le spectromètre Aryelle Butterfly. Le spectromètre Mechelle 5000 de chez Andor est le moins performant pour l'analyse des verres. Son faible pouvoir de résolution augmente les interférences entre les raies spectrales provoquant une élévation de l'incertitude sur la mesure d'intensité. De plus, sa largeur d'appareil est plus grande ce qui rend les mesures de la largeur de raie moins précises. A cela se rajoutent le faible rapport signal-sur-bruit de ses raies spectrales et le problème de la perte d'étalonnage due au chauffage du spectromètre Mechelle 5000 par le détecteur qui diminuent la précision de mesure des fractions massiques.

Les mesures en milieu industriel sont faites sous air ambiant où la modélisation sous l'hypothèse d'un plasma spatialement uniforme s'est avérée difficile et la perte des conditions d'équilibre du plasma est plus rapide. Cet inconvénient du dispositif industriel limite sa performance analytique. Pour limiter la perte des performances analytiques, on a utilisé un jet d'argon qui permet d'obtenir un diagnostic du plasma plus précis. Cependant, en raison du faible rapport signal-sur-bruit dans dû à cette condition atmosphérique et à l'utilisation du spectromètre Mechelle 5000 non stabilisé en température et de faible résolution spectrale, la dégradation de la qualité des spectres est amplifiée et la mesure de la fraction élémentaire de nombreux éléments n'atteint pas la précision de celle mesurée dans un

environnement d'argon à haute pression. En effet, les difficultés liées à la perte de l'étalonnage et à l'incapacité d'effectuer la procédure de correction de l'étalonnage du spectromètre, conduisent à des incertitudes de température et de densité électronique plus grandes et donc à une amplification des incertitudes sur les mesures des fractions massiques.

L'étude présentée dans le cadre de cette thèse permet de dégager plusieurs pistes pour le futur développement de l'analyse LIBS autocalibrée. Tout d'abord, il existe un manque de données spectroscopiques fiables. En effet, les coefficients d'Einstein d'émission spontanée sont encore inconnus ou connus avec une faible précision pour de nombreuses transitions. Des paramètres d'élargissement Stark ayant une précision suffisante manquent également pour la plupart des transitions. Cependant, la connaissance des valeurs A_{ul} et des paramètres Stark s'améliore continuellement et on observe des mises à jour régulières de la base de données spectroscopiques NIST. En raison de ses propriétés exceptionnelles, le plasma produit par ablation laser dans des conditions expérimentales appropriées représente une source de rayonnement d'un grand intérêt pour de telles mesures. On s'attend ainsi à la diminution progressive des incertitudes de mesure due aux données spectroscopiques.

Puis l'incertitude de la fonction de réponse d'appareil étant une autre source d'erreur majeure dans l'analyse LIBS autocalibrée, des améliorations sont attendues à travers la stabilisation de la température des spectromètres et par de nouvelles méthodes qui permettent de mesurer la réponse de l'appareil en utilisant le plasma produit par laser. La méthode présentée dans cette thèse permet seulement de vérifier et de corriger la fonction de réponse mesurée préalablement à l'aide des sources de rayonnement standard telles que des lampes au deutérium et au tungstène. L'émission continue générée par le plasma laser pendant la phase d'expansion initiale peut présenter une alternative à l'utilisation de ces lampes. En particulier, les plasmas de métaux lourds tels que le tungstène sont prometteurs en raison de l'intensité élevée de leur émission continue. Ainsi, des mesures de réponse d'appareil rapides et précises via le simple changement d'échantillon peuvent présenter une avancée significative dans la méthodologie des futures analyses LIBS autocalibrées.

Une autre voie à explorer concerne la dégradation de la performance de l'analyse LIBS autocalibrée observée dans des conditions expérimentales « industrielles » au Cetim Grand Est. Elle est due à la combinaison de deux principales causes associées au spectromètre et à la condition atmosphérique. Une étude sous air ambiant avec un spectromètre ayant un meilleur pouvoir de résolution et une plus grande stabilité en température permettrait de minimiser la première source d'erreur et ainsi évaluer la performance analytique des mesures LIBS autocalibrées sous air.

Enfin, les réactions chimiques au sein du plasma pourraient jouer un rôle important pour l'analyse de certains matériaux, notamment quand les mesures sont faites sous air ambiant. Cela est illustré par des bandes moléculaires observées dans de nombreux spectres d'émission des plasmas d'ablation laser. L'étude de la chimie du plasma est donc d'un grand intérêt, en particulier pour l'analyse des matériaux organiques. La question est alors si les réactions chimiques peuvent être décrites par le modèle d'équilibre thermodynamique local. Cette possibilité ouvrirait de nouvelles perspectives à travers l'exploitation des spectres d'émission moléculaire pour l'analyse élémentaire de nombreux matériaux.

Sixième partie

Annexes

17 Détails des calculs d'erreurs

17.1 Incertitude sur la mesure de la fraction massique

17.1.1 Incertitude de la fraction massique pour matériaux composés de deux éléments

Nous supposons le plasma composé de deux éléments : un majeur A et un mineur B . La fraction massique de l'élément A est donnée par

$$C_A = \frac{m_A n_A}{m_A n_A + m_B n_B} = \frac{m_A}{m_A + m_B \frac{n_B}{n_A}}. \quad (17.1)$$

En appliquant la règle de la propagation des incertitudes de variables non corrélées (équation 8.2), l'incertitude sur la fraction massique d'un élément A s'écrit

$$\Delta C_A = \sqrt{\left(\frac{\partial C_A}{\partial n_A}\right)^2 \Delta n_A^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial n_B}\right)^2 \Delta n_B^2}. \quad (17.2)$$

En calculant les dérivées partielles

$$\frac{\partial C_A}{\partial n_A} = \frac{m_B n_B}{m_A n_A^2} C_A^2 \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_A}{\partial n_B} = \frac{m_B}{m_A n_A} C_A^2, \quad (17.3)$$

l'incertitude sur la fraction massique de l'élément A devient

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = C_A \frac{m_B n_B}{m_A n_A} \sqrt{\left(\frac{\Delta n_A}{n_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n_B}{n_B}\right)^2}. \quad (17.4)$$

En substituant $C_A m_B n_B / m_A n_A = 1 - C_A$, on obtient finalement

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = (1 - C_A) \sqrt{\left(\frac{\Delta n_A}{n_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n_B}{n_B}\right)^2}. \quad (17.5)$$

17.1.2 Incertitude de la fraction massique pour matériaux composés de trois éléments

Nous supposons le plasma composé de trois éléments : A , B et C . La fraction massique de l'élément A est donnée par

$$C_A = \frac{m_A n_A}{m_A n_A + m_B n_B + m_C n_C} = \frac{m_A}{m_A + m_B \frac{n_B}{n_A} + m_C \frac{n_C}{n_A}}. \quad (17.6)$$

En appliquant la règle de la propagation des incertitudes de variables non corrélées (équation 8.2), l'incertitude sur la fraction massique d'un élément A s'écrit

$$\Delta C_A = \sqrt{\left(\frac{\partial C_A}{\partial n_A}\right)^2 \Delta n_A^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial n_B}\right)^2 \Delta n_B^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial n_C}\right)^2 \Delta n_C^2}. \quad (17.7)$$

En calculant les dérivées partielles

$$\frac{\partial C_A}{\partial n_A} = \frac{(m_B n_B + m_C n_C)}{m_A n_A^2} C_A^2, \quad \frac{\partial C_A}{\partial n_B} = \frac{m_B}{m_A} \frac{1}{n_A} C_A^2 \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_A}{\partial n_C} = \frac{m_C}{m_A} \frac{1}{n_A} C_A^2, \quad (17.8)$$

l'incertitude sur la fraction massique de l'élément A devient

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \sqrt{\left[\frac{C_A}{m_A n_A} (m_B n_B + m_C n_C) \right]^2 \left(\frac{\Delta n_A}{n_A} \right)^2 + \left(C_A \frac{m_B n_B}{m_A n_A} \right)^2 \left(\frac{\Delta n_B}{n_B} \right)^2 + \left(C_A \frac{m_C n_C}{m_A n_A} \right)^2 \left(\frac{\Delta n_C}{n_C} \right)^2}. \quad (17.9)$$

En substituant $\frac{C_A}{m_A n_A} (m_B n_B + m_C n_C) = 1 - C_A$, $C_A \frac{m_B n_B}{m_A n_A} = C_B$ et $C_A \frac{m_C n_C}{m_A n_A} = C_C$, on obtient finalement

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \sqrt{(1 - C_A)^2 \left(\frac{\Delta n_A}{n_A} \right)^2 + C_B^2 \left(\frac{\Delta n_B}{n_B} \right)^2 + C_C^2 \left(\frac{\Delta n_C}{n_C} \right)^2}. \quad (17.10)$$

17.1.3 Généralisation du calcul d'erreurs à M éléments

Nous partons de l'équation de la fraction massique donnée par

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + \sum_{j \neq A}^M m_j \frac{n_j}{n_A}}. \quad (17.11)$$

En appliquant la règle de la propagation des incertitudes de variables non corrélées (équation 8.2), l'incertitude sur la fraction massique d'un élément A s'écrit

$$\Delta C_A = \sqrt{\left(\frac{\partial C_A}{\partial n_A} \right)^2 \Delta n_A^2 + \sum_{j \neq A}^M \left(\frac{\partial C_A}{\partial n_j} \right)^2 \Delta n_j^2}. \quad (17.12)$$

En calculant les dérivées partielles

$$\frac{\partial C_A}{\partial n_A} = \frac{\sum_{j \neq A}^M m_j n_j}{m_A n_A^2} C_A^2, \quad (17.13)$$

et

$$\frac{\partial C_A}{\partial n_j} = \frac{m_j}{m_A n_A} C_A^2, \quad (17.14)$$

l'incertitude sur la fraction massique de l'élément A devient

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \sqrt{\left[\frac{C_A}{m_A n_A} \left(\sum_{j \neq A}^M m_j n_j \right) \right]^2 \left(\frac{\Delta n_A}{n_A} \right)^2 + \sum_{j \neq A}^M \left(C_A \frac{m_j n_j}{m_A n_A} \right)^2 \left(\frac{\Delta n_j}{n_j} \right)^2}. \quad (17.15)$$

En substituant $\frac{C_A}{m_A n_A} \left(\sum_{j \neq A}^M m_j n_j \right) = 1 - C_A$ et $C_A \frac{m_j n_j}{m_A n_A} = C_j$, on obtient finalement l'incertitude sur la fraction massique généralisée à M éléments dans la relation 8.7

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \sqrt{(1 - C_A)^2 \left(\frac{\Delta n_A}{n_A} \right)^2 + \sum_{j \neq A}^M C_j^2 \left(\frac{\Delta n_j}{n_j} \right)^2}. \quad (17.16)$$

17.2 Incertitude de la densité atomique

17.2.1 Cas optiquement mince

La densité atomique d'un élément A est donnée par

$$n_A = \Theta_1 \frac{I_0 w_m}{A_{ul} L}, \quad (17.17)$$

avec $\Theta_1 = K \times f(n_e)U(T)e^{\frac{E_u}{k_B T}}$ tel que K est une constante.

En ignorant les incertitudes de Θ_1 et utilisant la relation 8.2, on peut calculer les dérivées ci-dessous

$$\frac{\partial n_A}{\partial I_0} = n_A \frac{1}{I_0}, \quad \frac{\partial n_A}{\partial w_m} = n_A \frac{1}{w_m}, \quad \frac{\partial n_A}{\partial A_{ul}} = n_A \frac{1}{A_{ul}}. \quad (17.18)$$

L'ncertitude de la densité de l'espèce dans le cas optiquement mince, si la mesure est faite avec les intensités au centre de la raie, est finalement déduite par

$$\frac{\Delta n_A}{n_A} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_0}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta w_m}{w_m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}}\right)^2}. \quad (17.19)$$

17.2.2 Cas général

Dans le cas général, la densité d'espèce est donnée par la relation 8.15

$$n_A = \Theta_2 \frac{\tau_0 w_{sd}}{A_{ul} L}, \quad (17.20)$$

avec $\Theta_2 = K' \times C^{st}(1 - e^{-\frac{hc}{\lambda k_B T}})$, où K' est une constante.

En ignorant les incertitudes de Θ_2 et en utilisant la relation 8.2, on peut calculer les dérivées ci-dessous

$$\frac{\partial n_A}{\partial \tau_0} = n_A \frac{1}{\tau_0}, \quad \frac{\partial n_A}{\partial A_{ul}} = n_A \frac{1}{A_{ul}}, \quad \frac{\partial n_A}{\partial w_{sd}} = n_A \frac{1}{w_{sd}}, \quad \frac{\partial n_A}{\partial L} = n_A \frac{1}{L}, \quad (17.21)$$

Et l'ncertitude de la densité d'espèce dans ce cas est déduite dans la relation 8.16. Le facteur $1 - e^{-\tau_0}$ est rajouté pour retomber sur l'expression du cas optiquement mince (17.19).

17.3 Incertitude de l'épaisseur optique

Selon la dépendance $I = f(\tau_0)$, l'ncertitude de mesure d'intensité est liée à l'ncertitude de l'épaisseur optique au centre de la raie via

$$\Delta I = \frac{\partial I}{\partial \tau_0} \Delta \tau_0. \quad (17.22)$$

En introduisant la dérivée $f' \equiv \frac{\partial I}{\partial \tau_0}$, l'ncertitude de l'intensité mesurée peut s'écrire

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{f'}{f} \Delta \tau_0. \quad (17.23)$$

En divisant l'équation 17.23 par τ_0 , on obtient

$$\frac{\Delta \tau_0}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_0} \frac{f'}{f} \frac{\Delta I}{I} \equiv g(\tau_0) \frac{\Delta I}{I}. \quad (17.24)$$

En supposant que l'épaisseur optique au centre de la raie ne dépend que de l'intensité au centre de la raie I_0 , et que la largeur d'appareil est négligeable, τ_0 s'écrit

$$\tau_0 \approx \ln \left(\frac{B_\lambda^0}{B_\lambda^0 - I_0} \right). \quad (17.25)$$

La dérivation par rapport à I_0 donne

$$\frac{\partial \tau_0}{\partial I_0} = \frac{1 - e^{-\tau_0}}{e^{-\tau_0}} \frac{1}{I_0}. \quad (17.26)$$

Les détails du calcul de dérivation sont illustrés ci-dessous

$$\frac{\partial \tau_0}{\partial I_0} = \frac{\partial}{\partial I_0} \ln \left(\frac{B_\lambda^0}{B_\lambda^0 - I_0} \right), \quad (17.27)$$

$$\frac{\partial}{\partial I_0} \left(\frac{B_\lambda^0}{B_\lambda^0 - I_0} \right) = \frac{B_\lambda^0}{(B_\lambda^0 - I_0)^2}, \quad (17.28)$$

$$\frac{\partial \tau_0}{\partial I_0} = \frac{B_\lambda^0}{(B_\lambda^0 - I_0)^2} \times \frac{B_\lambda^0 - I_0}{B_\lambda^0} = \frac{1}{B_\lambda^0 - B_\lambda^0 + B_\lambda^0 e^{-\tau_0}} = \frac{1}{B_\lambda^0 e^{-\tau_0}}. \quad (17.29)$$

En utilisant une astuce de calcul nous obtenons

$$\frac{\partial \tau_0}{\partial I_0} = \frac{\tau_0}{I_0} \times \frac{1}{B_\lambda^0 e^{-\tau_0}} \times \frac{I_0}{\tau_0}, \quad (17.30)$$

ce qui nous donne

$$\frac{\partial \tau_0}{\partial I_0} = \frac{\tau_0}{I_0} \times \frac{1}{B_\lambda^0 e^{-\tau_0}} \times \frac{B_\lambda^0 (1 - e^{-\tau_0})}{\tau_0}, \quad (17.31)$$

$$\frac{\partial \tau_0}{\partial I_0} = \frac{\tau_0}{I_0} \times \frac{1 - e^{-\tau_0}}{\tau_0 e^{-\tau_0}}. \quad (17.32)$$

Ainsi l'incertitude sur τ_0 est retrouvée

$$\frac{\Delta \tau_0}{\tau_0} = \sqrt{\left(\frac{1 - e^{-\tau_0}}{\tau_0 e^{-\tau_0}} \right)^2 \left(\frac{\Delta I_0}{I_0} \right)^2}, \quad (17.33)$$

et peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\Delta \tau_0}{\tau_0} = \frac{1 - e^{-\tau_0}}{\tau_0 e^{-\tau_0}} \frac{\Delta I_0}{I_0} = g_0 \frac{\Delta I_0}{I_0}. \quad (17.34)$$

17.4 Incertitude de la largeur spectrale de la raie

17.4.1 Incertitude de la largeur calculée du profil de Voigt

Pour la forme de raie décrite par un profil de Voigt qui est la convolution d'un profil gaussien (effet Doppler) et d'un profil lorentzien (effet Stark), la largeur de la raie est donnée par

$$w_{sd}^c \approx \frac{w_s}{2} + \sqrt{\frac{w_s^2}{4} + w_d^2}. \quad (17.35)$$

En appliquant la règle de la propagation des incertitudes de variables non corrélées (équation 8.2), on peut calculer les dérivées ci-dessous

$$\frac{\partial w_{sd}^c}{\partial w_s} = \frac{1}{2\sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{w_d}{w_s}\right)^2}} \times \frac{w_{sd}^c}{w_s}, \quad (17.36)$$

$$\frac{\partial w_{sd}^c}{\partial w_d} = \frac{w_d^2}{w_{sd}^c \times w_s \sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{w_d}{w_s}\right)^2}} \times \frac{w_{sd}^c}{w_s}, \quad (17.37)$$

et ainsi nous obtenons la relation de l'ncertitude associée à la largeur de raie calculée qui s'écrit

$$\frac{\Delta w_{sd}^c}{w_{sd}^c} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{w_d^2}{w_s^2}}} \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{\Delta w_s}{w_s}\right)^2 + \left(\frac{w_d^2}{w_{sd}^c \times w_s}\right)^2 \left(\frac{\Delta w_d}{w_d}\right)^2}. \quad (17.38)$$

17.4.2 Incertitude de la largeur de raie déduite de la mesure

La largeur du profil de raie dans le plasma due aux effets Doppler et Stark est déduite de la mesure par

$$w_{sd}^m \simeq \frac{1}{g_w} \sqrt{w_m^2 - w_{ap}^2}. \quad (17.39)$$

En appliquant la règle de la propagation des incertitudes de variables non corrélées (équation 8.2), on peut calculer les dérivées ci-dessous

$$\frac{\partial w_{sd}^m}{\partial w_m} = \frac{w_{sd}^m}{w_m} \times \frac{1}{g^2} \times \left(\frac{w_m}{w_{sd}^m}\right)^2, \quad (17.40)$$

$$\frac{\partial w_{sd}^m}{\partial w_{ap}} = \frac{w_{sd}^m}{w_{ap}} \times \frac{1}{g^2} \times \left(\frac{w_{ap}}{w_{sd}^m}\right)^2, \quad (17.41)$$

$$\frac{\partial w_{sd}^m}{\partial g_w} = \frac{w_{sd}^m}{g_w}, \quad (17.42)$$

et nous obtenons l'ncertitude sur la largeur de la raie mesurée qui s'écrit

$$\frac{\Delta w_{sd}^m}{w_{sd}^m} = \sqrt{\left(\frac{1}{g_w^4}\right) \left[\left(\frac{w_m}{w_{sd}^m}\right)^4 \left(\frac{\Delta w_m}{w_m}\right)^2 + \left(\frac{w_{ap}}{w_{sd}^m}\right)^4 \left(\frac{\Delta w_{ap}}{w_{ap}}\right)^2 \right] + \left(\frac{\Delta g_w}{g_w}\right)^2}. \quad (17.43)$$

18 Données spectroscopiques

TABLE 18.1 – Plasma de la couche mince : Raies utilisées pour les mesures. Probabilité de transition : A_{ul} avec son incertitude ΔA_{ul} , énergie E et poids statistique g des niveaux inférieur (indice l) et supérieur (indice u), élargissement Stark w et déplacement Stark d pour $n_e = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

mes	raie	$A_{ul}(\mu\text{s}^{-1})$	$\Delta A_{ul}(\%)$	$E_l(\text{eV})$	g_l	$E_u(\text{eV})$	g_u	$w(\text{pm})$	$d(\text{pm})$
n_e	Si I 390,552	13,3	15	1,91	1	5,08	3	31 ^a	16 ^a
n_e	Ge I 326,949	25,0	25	0,88	5	4,67	3	20	12
T	Si I 390,552	13,3	15	1,91	1	5,08	3	31 ^a	16 ^a
	Si II 385,602	44,0	20	6,86	6	10,07	4	58	0,0
T	Ge I 326,949	25,0	25	0,88	5	4,67	3	20	12
	Ge II 589,339	92,0	40	7,74	2	9,84	4	117	17
Ge	Ge I 326,949	25,0	25	0,88	5	4,67	3	20	12
O	O I 777,417	36,9	7	9,15	5	10,74	5	105	15
Si	Si I 390,552	13,3	15	1,91	1	5,08	3	31	16
Al	Al I 308,215	58,7	10	0,00	2	4,02	4	35	12
Ca	Ca II 393,366	147	25	0,00	2	3,15	4	10	-4,0

Les données spectroscopiques des raies de mesure des fractions élémentaires des couches minces ont été extraites des bases de données NIST et Kurucz. Comme la faible précision du coefficient d'Einstein de plusieurs raies occulte les incertitudes dues à l'autoabsorption, une incertitude $\Delta A_{ul}/A_{ul} = 5 \%$ a été utilisée pour toutes les raies afin de permettre une présentation claire de l'évaluation des erreurs. Pour le reste des échantillons de verre et l'alliage analysés dans différentes conditions expérimentales, une grande majorité des raies ne sont pas fortement autoabsorbées, et l'incertitude $\Delta A_{ul}/A_{ul}$ est prise directement des bases de données (valeur réelle).

TABLE 18.2 – Plasma de verre SF5 : Raies utilisées pour les mesures. Probabilité de transition A_{ul} avec son incertitude ΔA_{ul} , énergie E et poids statistique g des niveaux inférieur (indice l) et supérieur (indice u), élargissement Stark w et déplacement Stark d pour $n_e = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

mesure	raie	$A_{ul}(\mu\text{s}^{-1})$	$\Delta A_{ul}(\%)$	$E_l(\text{eV})$	g_l	$E_u(\text{eV})$	g_u	$w(\text{pm})$	$d(\text{pm})$
T	Pb I 261,417	198	18	0,97	3	5,71	5	40	-4,1
T	Pb I 280,200	161	20	1,32	5	5,74	7	60	-10
T	Pb I 357,273	103	>100	2,66	5	6,13	3	56	30
T,C	Pb I 363,957	32,0	5	0,97	3	4,38	3	27	14
n_e,T	Pb I 368,346	137	15	0,97	3	4,33	1	28	14
n_e	Pb II 560,885	124	25	7,37	2	9,58	4	109	-8,3
C	O I 777,194	36,9	7	9,15	5	10,74	7	105	15
T	Si I 243,515	44,3	6	0,78	5	5,87	5	30	-2,5
T	Si I 263,128	106	9	1,91	1	6,62	3	34	0,0
T	Si I 300,674	0,00	23	0,01	3	4,13	5	-	-
n_e,T,C	Si I 390,552	13,3	15	1,91	1	5,08	3	31	16
T	Si I 526,839	7,02	25	5,62	7	7,97	9	-	-
T	Si I 741,595	5,48	25	5,62	5	7,29	7	-	-
T	Si II 385,602	44,0	20	6,86	6	10,07	4	58	0,0
T	Si II 419,071	94,9	25	13,49	6	16,45	4	-	-
T	Si II 505,598	145	15	10,07	4	12,53	6	285	104
n_e,T	Si II 634,711	58,4	10	8,12	2	10,07	4	130	-28
C	K I 769,896	37,5	5	0,00	2	1,61	2	105	24
T	Na I 285,281	0,54	10	0,00	2	4,34	4	-	-
T,C	Na I 588,995	61,6	2	0,00	2	2,10	4	44	13
C	Zn I 330,258	120	11	4,03	3	7,78	5	67	-7,1
T	Ba I 606,311	56,0	20	1,14	5	3,19	3	38	18
T	Ba II 413,065	218	15	2,72	4	5,72	6	109	51
T,C	Ba II 455,403	111	15	0,00	2	2,72	4	40	-1,7
T,C	Ba II 493,408	95,3	5	0,00	2	2,51	2	40	0,0
T	Ca I 346,847	1,30	5	1,88	1	5,45	3	-	-
T	Ca I 422,673	218	5	0,00	1	2,93	3	20	2,9
T	Ca I 430,253	136	5	1,90	5	4,78	5	41	-8,0
T	Ca II 317,933	360	5	3,15	4	7,05	6	38	35
T,C	Ca II 396,847	140	5	0,00	2	3,12	2	20	-4,0

TABLE 18.3 – Plasma de verre NBaK4 : Raies utilisées pour les mesures. Probabilité de transition A_{ul} avec son incertitude ΔA_{ul} , énergie E et poids statistique g des niveaux inférieur (indice l) et supérieur (indice u), élargissement Stark w et déplacement Stark d pour $n_e = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

mesure	raie	$A_{ul}(\mu\text{s}^{-1})$	$\Delta A_{ul}(\%)$	$E_l(\text{eV})$	g_l	$E_u(\text{eV})$	g_u	$w(\text{pm})$	$d(\text{pm})$
<i>C</i>	O I 777,194	36,9	7	9,15	5	10,74	7	105	15
<i>T</i>	Si I 243,515	44,3	6	0,78	5	5,87	5	30	-2,5
<i>T</i>	Si I 252,851	90,4	15	0,03	5	4,93	3	11	7,0
<i>T</i>	Si I 288,158	217	13	0,78	5	5,08	3	13	9,8
n_e, T, C	Si I 390,552	13,3	15	1,91	1	5,08	3	31	16
<i>T</i>	Si I 526,839	7,02	25	5,62	7	7,97	9	-	-
<i>T</i>	Si I 741,595	5,48	25	5,62	5	7,29	7	-	-
<i>T</i>	Si II 385,602	44,0	20	6,86	6	10,07	4	58	0,0
<i>T</i>	Si II 386,260	39,1	13	6,86	4	10,07	2	58	0,0
n_e, T	Si II 505,598	145	15	10,07	4	12,53	6	285	104
<i>T</i>	Si II 634,711	58,4	10	8,12	2	10,07	4	130	-28
<i>T</i>	Ba I 606,311	56,0	20	1,14	5	3,19	3	38	18
<i>T</i>	Ba I 652,731	33,0	15	1,14	5	3,04	5	60	0,0
<i>T</i>	Ba II 413,065	218	15	2,72	4	5,72	6	109	51
<i>T</i>	Ba II 416,600	35,4	5	2,72	4	5,70	4	109	56
<i>T</i>	Ba II 452,493	66,3	7	2,51	2	5,25	2	142	64
n_e, T, C	Ba II 489,993	104	15	2,72	4	5,25	2	121	64
<i>T</i>	Ba II 493,408	95,3	5	0,00	2	2,51	2	40	0,0
<i>T</i>	Ba II 585,367	6,00	15	0,60	4	2,72	4	68	14
<i>C</i>	K I 769,896	37,5	5	0,00	2	1,61	2	105	24
<i>C</i>	Zn I 330,258	120	15	4,03	3	7,78	5	67	-7,1
T, C	Na I 588,995	61,6	2	0,00	2	2,10	4	44	13
<i>C</i>	Ti II 334,903	161	10	0,61	8	4,31	10	7,6	0,0
<i>C</i>	Zr II 355,66	49,3	25	0,56	6	3,79	8	21,4	-1,0

TABLE 18.4 – Plasma de verre NIST-610 : Raies utilisées pour les mesures. Probabilité de transition A_{ul} avec son incertitude ΔA_{ul} , énergie E et poids statistique g des niveaux inférieur (indice l) et supérieur (indice u), élargissement Stark w et déplacement Stark d pour $n_e = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

mesure	raie	$A_{ul}(\mu\text{s}^{-1})$	$\Delta A_{ul}(\%)$	$E_l(\text{eV})$	g_l	$E_u(\text{eV})$	g_u	$w(\text{pm})$	$d(\text{pm})$
<i>C</i>	O I 777,194	36,9	7	9,15	5	10,74	7	105	15
n_e	Si I 263,128	106	9	1,91	1	6,62	3	34	0,0
<i>T</i>	Si I 300,674	0,00	23	0,01	3	4,13	5	-	-
n_e, T, C	Si I 390,552	13,3	15	1,91	1	5,08	3	31	16
<i>T</i>	Si II 419,071	94,9	25	13,49	6	16,45	4	-	-
<i>T</i>	Si II 505,598	145	15	10,07	4	12,53	6	285	104
n_e, T	Si II 634,711	58,4	10	8,12	2	10,07	4	130	-28
<i>T</i>	Na I 285,281	0,54	10	0,00	2	4,34	4	-	-
T, C	Na I 330,237	2,75	7	0,00	2	3,75	4	100	0,0
<i>T</i>	Na I 588,995	61,6	2	0,00	2	2,10	4	44	13
<i>T</i>	Ca I 346,847	1,30	5	1,88	1	5,45	3	-	-
n_e, T, C	Ca I 422,673	218	10	0,00	1	2,93	3	20	2,9
<i>T</i>	Ca I 430,253	136	20	1,90	5	4,78	5	41	-8,0
<i>T</i>	Ca II 317,933	360	5	3,15	4	7,05	6	38	35
<i>T</i>	Ca II 396,847	140	5	0,00	2	3,12	2	20	-4,0
<i>C</i>	Al I 309,271	72,9	10	0,01	4	4,02	6	40	15

TABLE 18.5 – Plasma de verre NIST-612 : Raies utilisées pour les mesures. Probabilité de transition A_{ul} avec son incertitude ΔA_{ul} , énergie E et poids statistique g des niveaux inférieur (indice l) et supérieur (indice u), élargissement Stark w et déplacement Stark d pour $n_e = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

mesure	raie	$A_{ul}(\mu\text{s}^{-1})$	$\Delta A_{ul}(\%)$	$E_l(\text{eV})$	g_l	$E_u(\text{eV})$	g_u	$w(\text{pm})$	$d(\text{pm})$
<i>C</i>	O I 777,194	36,9	7	9,15	5	10,74	7	105	15
n_e	Si I 263,128	106	9	1,91	1	6,62	3	34	0,0
<i>T</i>	Si I 300,674	0,00	23	0,01	3	4,13	5	-	-
n_e, T, C	Si I 390,552	13,3	15	1,91	1	5,08	3	31	16
<i>T</i>	Si II 419,071	94,9	25	13,49	6	16,45	4	-	-
<i>T</i>	Si II 505,598	145	15	10,07	4	12,53	6	285	104
n_e, T	Si II 634,711	58,4	10	8,12	2	10,07	4	130	-28
<i>T</i>	Na I 285,281	0,54	10	0,00	2	4,34	4	-	-
<i>T, C</i>	Na I 589,59	61,4	2	0,00	2	2,10	4	44	13
<i>T</i>	Na I 588,995	61,6	2	0,00	2	2,10	4	44	13
<i>T</i>	Ca I 346,847	1,30	5	1,88	1	5,45	3	-	-
n_e, T, C	Ca I 422,673	218	10	0,00	1	2,93	3	20	2,9
<i>T</i>	Ca I 430,253	136	5	1,90	5	4,78	5	41	-8,0
<i>T</i>	Ca II 317,933	360	5	3,15	4	7,05	6	38	35
<i>T</i>	Ca II 396,847	140	5	0,00	2	3,12	2	20	-4,0
<i>C</i>	Al I 309,271	72,9	10	0,01	4	4,02	6	40	15

TABLE 18.6 – Plasma de l’alliage d’aluminium : Raies utilisées pour les mesures. Probabilité de transition A_{ul} avec son incertitude ΔA_{ul} , énergie E et poids statistique g des niveaux inférieur (indice l) et supérieur (indice u), élargissement Stark w et déplacement Stark d pour $n_e = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

mesure	raie	$A_{ul}(\mu\text{s}^{-1})$	$\Delta A_{ul}(\%)$	$E_l(\text{eV})$	g_l	$E_u(\text{eV})$	g_u	$w(\text{pm})$	$d(\text{pm})$
n_e, C	Al II 358,66	235	7	11,85	7	15,30	9	73	0,7
n_e	Al I 257,509	36,0	20	0,01	4	4,83	6	110	40
T	Al II 394,40	49,90	10	0,00	2	3,14	2	30	19
T	Al II 704,21	57,80	5	11,32	3	13,08	5	122	-35,5
C	Al I 396,152	98,5	5	0,01	4	3,14	2	29	19
C	Si I 288,158	217	13	0,78	5	5,08	3	13	9,8
C	Si I 251,61	168	15	0,03	5	4,95	5	11	7,0
C	Zn I 330,258	120	11	4,03	3	7,78	5	67	-7,1
C	Zn I 213,860	714	7	0,00	1	5,80	3	2,0	0,0
C	Cu II 224,262	250	7	3,26	5	8,78	7	5,0	0,0
C	Cu II 213,600	459	5	2,72	7	8,52	9	5,6	1,4
C	Fe II 259,940	235	6	0,00	10	4,77	10	5,0	0,0
C	Fe II 275,57	215	15	0,00	8	5,48	10	5,0	0,0
C	Fe II 274,930	216	10	1,04	10	5,55	10	5,0	0,0
C	Mn II 294,92	196	5	1,17	5	5,38	7	4,4	1,6
C	Mn II 293,93	198	5	1,17	5	5,39	5	4,9	0,0
C	Bi I 339,722	214	25	1,91	6	5,56	4	-	-
C	Cr II 267,716	213	25	1,55	10	6,18	10	6,0	-2,0
C	Cr II 276,260	162,6	25	1,53	8	6,01	6	4,0	0,0
C	Ca II 393,366	147	25	0,00	2	3,15	4	20	-4,0
C	Pb I 368,346	137	15	0,97	3	4,33	1	28	14
C	Ti II 334,940	168	21	0,05	10	3,75	12	11	0,060
C	Mg II 280,271	257	5	0,00	2	4,42	2	4,0	0,0
C	Ga I 417,204	103	25	0,10	4	3,07	2	-	-
C	Co II 238,892	280	5	0,42	11	5,60	11	4,0	1,0
C	Ni II 216,555	240	5	1,04	10	6,76	10	3,0	0,0
C	Cd II 226,50	296	25	0,00	2	5,47	2	3,0	0,0
C	B I 249,77	168	5	0,00	4	4,76	2	12,0	7,0
C	Ca II 393,37	147	5	0,00	2	3,15	4	20,4	-4,0

TABLE 18.7 – Plasma de l’alliage d’aluminium : Résultat de mesure de la composition élémentaire (spectre enregistrée avec le spectomètre Mechelle 5000). Fraction massique C_m de l’élément avec son incertitude ΔC_m , raie utilisée pour la mesure, incertitude de la probabilité de transition ΔA_{ul} , épaisseur optique au centre de la raie τ_0 , et incertitude de mesure associée à l’intensité ΔI_m .

éléments	unité	C_m	$\Delta C_m(\%)$	raie	$\Delta A_{ul}(\%)$	τ_0	$\Delta I_m(\%)$
Al	%	96,5	1	Al I 396,15 nm	5	1,70	7
Si	%	1,20	28	Si I 288,16 nm	13	0,05	15
Zn	%	0,30	33	Zn I 330,26 nm	11	0,00	15
Cu	%	1,40	30	Cu II 224,26 nm	7	0,23	15
Fe	%	0,25	34	Fe II 259,94 nm	6	0,09	15
Mn	%	0,22	5	Mn II 294,92 nm	5	0,07	18
Cr	ppm	644	32	Cr II 283,56 nm	25	0,02	35
Ca	ppm	467	33	Ca II 315,89 nm	5	0,27	20
Pb	ppm	200	32	Pb I 368,35 nm	15	0,00	52
Ti	ppm	174	29	Ti II 334,94 nm	10	0,01	15
Mg	ppm	122	28	Mg II 280,27 nm	5	0,19	15
Ni	ppm	41	36	Ni II 216,56 nm	5	0,00	25

TABLE 18.8 – Plasma de l’alliage d’aluminium : Résultat de mesure de la composition élémentaire (spectre enregistrée avec le spectomètre Aryelle Butterfly). Fraction massique C_m de l’élément avec son incertitude ΔC_m , raie utilisée pour la mesure, incertitude de la probabilité de transition ΔA_{ul} , épaisseur optique au centre de la raie τ_0 , et incertitude de mesure associée à l’intensité ΔI_m .

éléments	unité	C_m	$\Delta C_m(\%)$	raie	$\Delta A_{ul}(\%)$	τ_0	$\Delta I_m(\%)$
Al	%	97,8	1	Al I 358,66 nm	5	0,10	5
Si	%	0,90	1	Si I 288,16 nm	13	0,10	15
Zn	%	0,10	3	Zn I 213,86 nm	7	0,50	25
Cu	%	0,43	7	Cu II 213,60 nm	5	0,40	15
Fe	%	0,29	4	Fe II 273,93 nm	10	0,06	15
Mn	%	0,20	4	Mn II 293,93 nm	5	0,10	9
Cr	%	0,12	27	Cr II 276,26 nm	25	0,05	12
Ca	ppm	480	28	Ca II 393,37 nm	25	0,16	15
Ti	ppm	57	32	Ti II 334,94 nm	10	0,01	15
Mg	ppm	210	18	Mg II 280,27 nm	5	0,4	10
Co	ppm	45	7	Co II 238,89 nm	5	0,00	52
Ni	ppm	392	29	Ni II 216,56 nm	5	0,00	25
Zr	ppm	275	29	Zr II 292,70 nm	25	0,00	25
B	ppm	450	16	B I 249,77 nm	7	0,02	25

TABLE 18.9 – Plasma de l’alliage d’aluminium : Résultat de mesure de la composition élémentaire (spectre enregistrée avec le spectromètre SA 300). Fraction massique C_m de l’élément avec son incertitude ΔC_m , raie utilisée pour la mesure, incertitude de la probabilité de transition ΔA_{ul} , épaisseur optique au centre de la raie τ_0 , et incertitude de mesure associée à l’intensité ΔI_m .

éléments	unité	C_m	$\Delta C_m(\%)$	raie	$\Delta A_{ul}(\%)$	τ_0	$\Delta I_m(\%)$
Al	%	97,2	1	Al I 358,66 nm	5	0,09	5
Si	%	1,0	11	Si I 251,61 nm	15	0,07	15
Zn	ppm	901	7	Zn I 213,86 nm	7	0,30	25
Cu	%	0,40	1	Cu II 224,70 nm	15	0,22	15
Fe	%	0,30	4	Fe II 275,57 nm	10	0,10	15
Mn	%	0,22	4	Mn II 293,93 nm	5	0,10	12
Sn	%	0,55	23	Sn 284,00 nm	15	0,01	20
Cr	ppm	763	20	Cr II 276,26 nm	25	0,02	15
Ca	ppm	255	27	Ca II 393,37 nm	25	0,07	15
Ti	ppm	78	80	Ti II 334,94 nm	10	0,01	15
Mg	ppm	209	21	Mg II 280,27 nm	5	0,4	12
Zr	ppm	155	63	Zr II 343,82 nm	25	0,00	25
B	ppm	242	15	B I 249,77 nm	7	0,02	25
Bi	ppm	161	78	Bi I 351,08 nm	25	0,02	52
Cd	ppm	255	37	Cd I 228,80 nm	25	0,14	25

Bibliographie

- [1] V.K Unnikrishnan, K.S Choudhari, S.D Kulkarni, R. Nayak, V.B Kartha, C. Santhosh, and B.M Suri. Biomedical and environmental applications of laser-induced breakdown spectroscopy. *Pramana journal of physics*, 82 :397–401, 2014.
- [2] Y. Moon, J. Han, J. Choi, S. Shin, Y. Kim, and S. Jeong. Mapping of cutaneous melanoma by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Biomedical Optics*, 24(3) :031011, 2019.
- [3] V. Kumar Singh and A. Kumar Rai. Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications : a review. *Lasers Med Sci*, 26 :673–687, 2011.
- [4] F.J. Fortes, J. Moros, P. Lucena, L.M. Cabalín, and J. Javier Laserna. Laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 85 :640–669, 2013.
- [5] J. L. Gottfried, F.C. De Lucia, C.A. Munson, and A.W. Miziolek. Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 :205–216, 2008.
- [6] M. Dell’Aglia, A. De Giacomo, R. Gaudiuso, O. De Pascale, and S. Longo. Laser induced breakdown spectroscopy of meteorites as a probe of the early solar system. *Spectrochimica Acta Part B*, 101 :68–75, 2014.
- [7] S. M. McLennan, R. B. Anderson, J. F. Bell, J. C. Bridges, and MSL Sci Team. Elemental Geochemistry of Sedimentary Rocks at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science*, 343 :1244734, 2014.
- [8] F. Brech and L. Cross. Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Applied Spectroscopy*, 16 :59–64, 1962.
- [9] Ph. de Montgolfier, P. Dumont, Y. Mille, and J. Villiermaux. Laser-induced gas breakdown : Spectroscopic and chemical studies. *The Journal of Physical Chemistry*, 76 :32–37, 1972.
- [10] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006.
- [11] L. Mercadier. Caractérisation du plasma créé lors de l’interaction laser-cible métallique : Rôle du plasma dans le transfert d’énergie entre le faisceau laser et le métal, université de la méditerranée. *Thèse de doctorat en physique*, 2011.
- [12] I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, L.A. King, B.W. Smith, N. Omenetto, and J.D. Winefordner. Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 54 :491–503, 1999.
- [13] C. Aragon, J. Bengoechea, and J.A. Aguilera. Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, 56 :619–628, 2001.
- [14] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 53 :960–964, 1999.
- [15] I. Borgia, L.M.F. Burgio, M. Corsi, R. Fantoni, V. Palleschi, A. Salvetti, M.C. Squarzialupi, and E. Tognoni. Self-calibrated quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy : application to pigment analysis. *Journal of Cultural Heritage*, 1 :281–286, 2000.

- [16] M. Boudhib, J. Hermann, and C. Dutouquet. Compositional analysis of aerosols using calibration-free-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 88 :4029–4035, 2016.
- [17] S. Beldjilali, D. Borivent, L. Mercadier, E. Mothe, G. Clair, and J. Hermann. Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 65 :727–733, 2010.
- [18] F. de Oliveira Borges, J. Uzuriaga Ospina, G. de Holanda Cavalcanti, E. Eleuterio Farias, A. Araujo Rocha, P I. L. B. Ferreir, G. Cerqueira Gomes, and A. Mello. Cf-libs analysis of frozen aqueous solution samples by using a standard internal reference and correcting the self-absorption effect. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33 :629–641, 2018.
- [19] Z. Cao, Y. An, X. Wang, C. Chen, and Y. Li. Characterization of corrosion behavior of clf-1 in liquid lithium using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in depth profile analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 :240–252, 2020.
- [20] V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, and A. Palucci. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochimica Acta Part B*, 56 :807–820, 2001.
- [21] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. A procedure for correcting self-absorption in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 57 :339–353, 2002.
- [22] A. M. El Sherbini, T. M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, and E. Tognoni. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B*, 60 :1573–1579, 2005.
- [23] C. A. D’Angelo, D. M. D. Pace, G. Bertuccelli, and D. Bertuccelli. Laser induced breakdown spectroscopy on metallic alloys : Solving inhomogeneous optically thick plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, 63 :367–374, 2008.
- [24] J. Hermann, L. Mercadier, E. Mothe, G. Socol, and P. Alloncle. On the stoichiometry of mass transfer from solid to plasma during pulsed laser ablation of brass. *Spectrochimica Acta Part B*, 65 :636–641, 2010.
- [25] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, and D. Hong. Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. *Journal of Applied Physics*, 83 :691–696, 1998.
- [26] R. W. P. McWhirter. *Plasma Diagnostic Techniques, Ch. 5*. Academic, New York, 1965.
- [27] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, and N. Omenetto. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy : Beyond the mcwhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B*, 65 :86–95, 2010.
- [28] G. Cristoforetti, G. Lorenzetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi. 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. *Spectrochimica Acta Part B*, 65 :787–796, 2010.
- [29] G. Cristoforetti, E. Tognoni, and L. A. Gizzi. Thermodynamic equilibrium states in laser-induced plasmas : From the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, 90 :1–22, 2013.
- [30] I. B. Gornushkin, S.V Shabanov, S. Merk, E. Tognoni, and U. Panne. Effects of non-uniformity of laser induced plasma on plasma temperature and concentrations determined by the boltzmann plot method : implications from plasma modeling. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 :1643–1653, 2010.
- [31] C. A. D’Angelo, D. M. Diaz Pace, and G. Bertuccelli. Semiempirical model for analysis of inhomogeneous optically thick laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, 64 :999–1008, 2009.

- [32] J. Hermann, C. Gerhard, E. Axente, and C. Dutouquet. Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes : Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 100 :189–196, 2014.
- [33] L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, and V. Spizzicchino. Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy : A theoretical and experimental approach. *Spectrochimica Acta Part B*, 60 :1186–1201, 2005.
- [34] S. M. Pershin and F. Colao. Laser plasma emission spectrum corrected for the quantitative analysis of alloys. *Technical Physics Letters*, 31 :741–745, 2005.
- [35] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, and A. De Giacomo. Laser-induced plasma expansion : theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B*, 59 :271–289, 2004.
- [36] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi. Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy : State of the art. *Spectrochimica Acta Part B*, 65 :1–14, 2010.
- [37] A. De Giacomo, M. Dell’aglio, O. De Pascale, S. Longo, and M. Capitelli. Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites. *Spectrochimica Acta Part B*, 62 :1606–1611, 2007.
- [38] E. Tognoni and G. Cristoforetti. Signal and noise in laser induced breakdown spectroscopy : An introductory review. *Optics and Laser Technology, Elsevier*, 79 :164–172, 2015.
- [39] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Muellerand U. Panne, and I. Gornushkin. A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma. *Spectrochimica Acta Part B*, 62 :1287–1302, 2007.
- [40] J.J. Maali and S.V. Shabanov. Error analysis in optimization problems relevant for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, page 236–246, 2019.
- [41] J. Hermann. *System and method for the quantitative analysis of the elementary composition of matter by laser-induced plasma spectroscopy (LIBS)*. Brevet CNRS US 8942927 B2 27/01/2015, 2015.
- [42] J. Hermann, D. Grojo, E. Axente, C. Gerhard, M. Burger, and V. Craciun. Ideal radiation source for plasma spectroscopy generated by laser ablation. *Physical Review letters E*, 96 :053210 1–6, 2017.
- [43] J. Hermann, E. Axente, V. Craciun, A. Taleb, and F. Pelascini. Evaluation of pressure in a plasma produced by laser ablation of steel. *Spectrochimica Acta Part B*, 143 :63–70, 2018.
- [44] C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C.R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, and W. Viöl. Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon. *Spectrochimica Acta Part B*, 101 :32–45, 2014.
- [45] J. Hermann, E. Axente, F. Pelascini, and V. Craciun. Analysis of multi-elemental thin films via calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 91 :2544–2550, 2019.
- [46] C.T. Chen, D. Banaru, T. Sarnet, and J. Hermann. Two-step procedure for trace element analysis in food via calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 150 :77–85, 2018.
- [47] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski. Solid interaction in the femtosecond time regimen. *Appl. Surf. Sci.*, 109-110 :1–10, 1997.
- [48] C. Porneala and D.A. Willis. Observation of nanosecond laser-induced phase explosion in aluminium. *Applied Physics Letters*, 89 :1–3, 2006.
- [49] F. Brygo. Etude de l’interaction laser – matière appliquée à la décontamination de peinture, université de bourgogne. *Thèse de doctorat*, 2005.
- [50] C. DeMichelis. Laser-induced gas breakdown : A bibliographical review. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 5 :188–202, 1969.

- [51] D. H. Gili and A. A. Dougal. Breakdown minima due to electron-impact ionization in super-high-pressure gases irradiated by a focused giant-pulse laser. *Physical Review Letters*, 15 :845–847, 1965.
- [52] I. N. Mihailescu and J. Hermann. Laser processing of materials : Fundamentals, applications and developments. *Springer series in materials science, Springer Heidelberg*, pages 49–88, 2010.
- [53] H. R. Griem. High density corrections in plasma spectroscopy. *Physical Review*, 128 :997–1003, 1962.
- [54] H. R. Griem. Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy. *Physical Review*, 131 :1170–1176, 1963.
- [55] H.W.Y. Drawin. Validity conditions for local thermodynamic equilibrium. *Zeitschrift für Physik*, 228 :99–119, 1969.
- [56] N. Konjevic and W. L. Wiese. Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms (a critical review of selected data for the period 1976 to 1982). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13, 1984.
- [57] N. Konjevic and W. L. Wiese. Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms (a critical review of selected data for the period 1983 to 1988). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19 :1307–1385, 1990.
- [58] N. Konjevic and W. L. Wiese. Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms (a critical review of selected data for the period 1989 to 2000). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31, 2002.
- [59] A. Lesage. Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (a critical review of selected data for the period 2001 to 2007). *New Astronomy reviews*, 13, 2008.
- [60] R. D. Cowan and G. H. Dieke. Self-absorption of spectrum lines. *Reviews of Modern Physics*, 20 :418–455, 1948.
- [61] H. Hamamou. Correction des paramètres des raies et des probabilités de transition, thèse en physique, université de toulon et du var. *Thèse de doctorat en physique*, 2002.
- [62] J. Hermann. Caractérisation du plasma créé lors de l’interaction laser-cible métallique : Rôle du plasma dans le transfert d’énergie entre le faisceau laser et le métal, université d’orléans. *Thèse de doctorat en physique des gaz et des plasma*, 1991.
- [63] J.Cooper. Plasma spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, 29 :35–130, 1966.
- [64] H. R. Griem. *Plasma spectroscopy*. Academic, New York, 1964.
- [65] X. Z. Zhao, L. J. Shen, T. X. Lu, and K. Niemax. Spatial distributions of electron-density in microplasmas produced by laser ablation of solids. *Applied Physics B*, 55 :327–330, 1992.
- [66] R. Noll. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications*. Springer, Berlin, 2012.
- [67] Yu. P. Raizer. Possibility of igniting a traveling laser spark at beam intensities much below the breakdown threshold. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, pages 5–55, 1968.
- [68] J. Hermann, C.Shen, A. Hermann, O. Aleixo da Luz, A. Taleb, and F. Pelascini. Analyse élémentaire des matériaux sans étalonnage. *Photoniques*, 103 :46–49, 2020.
- [69] E. Axente, J. Hermann, G. Socol, L. Mercadier, S. A. Beldjilali, M. Cirisan, C. R. Luculescu, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu, and V. Craciun. Accurate analysis of indium-zinc oxide thin films via laser-induced breakdown spectroscopy based on plasma modeling. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 :553–564, 2014.
- [70] J. Hermann and M. Burger. Stark broadening measurements in plasmas produced by laser ablation of hydrogen containing compounds. *Spectrochimica Acta Part B*, 122 :118–126, 2016.

- [71] J. Hermann, A. Lorusso, A. Perrone, F. Strafella, C. Dutouquet, and B. Torralba. Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas. *Physical Review E*, 92 :1–15, 2015.
- [72] W.L. Wiese. 10. electric arcs. In Benjamin Bederson and Wade L. Fite, editors, *Atomic and Electron Physics*, volume 7 of *Methods in Experimental Physics*, pages 307–353. Academic Press, 1968.
- [73] W. Lochte-Holtgreven. Evaluation of plasma parameters. In W. Lochte-Holtgreven, editor, *Plasma Diagnostics*, volume 7 of *American Vacuum Society classics*, page 135. North Holland, 1968.
- [74] C. Aragon and J. A. Aguilera. Multi-element saha–boltzmann and boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, 62 :378–385, 2007.
- [75] Ya. B. Zel’dovich and Yu. P. Raizer. *Physics of Shock Waves and High Temperature Phenomena*. Academic, New York, 1966.
- [76] J. Hermann and C. Dutouquet. Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 91 :10188–10193, 2002.
- [77] G. H. Cavalcanti, D. V. Teixeira, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, L. Pardini, and V. Palleschi. One-point calibration for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, 87 :51–56, 2013.
- [78] R. Gaudiuso, M. Dell’Aglío, O. De Pascale, S. Loperdo, A. Mangone, and A. De Giacomo. Laser-induced breakdown spectroscopy of archaeological findings with calibration-free inverse method : Comparison with classical laser-induced breakdown spectroscopy and conventional techniques. *Analytica Chimica Acta*, 813 :15–24, 2014.
- [79] C. Aragon and J. A. Aguilera. Direct analysis of aluminum alloys by csigma laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 1009 :12–19, 2018.
- [80] P. Yaroshchuk, D. Body, R. J. S. Morrison, and B. L. Chadwick. A semi-quantitative standard-less analysis method for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 61(2) :200–209, 2006.
- [81] R. Gaudiuso. Calibration-free inverse method for depth-profile analysis with laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 123 :105–113, 2016.
- [82] H. Shakeel, S. U. Haq, Q. Abbas, A. Nadeem, and V. Palleschi. Quantitative analysis of ge/si alloys using double-pulse calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 146 :101–105, 2018.
- [83] H. Fu, F. Dong, Z. Ni, and J. Wang. The influence of acquisition delay for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 70 :405–415, 2016.
- [84] T. Takahashi and B. Thornton. Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy signals of solids. *Spectrochimica Acta Part B*, 138 :31–42, 2017.
- [85] J.D. Pedarnig, P. Kolmhofer, N. Huber, B. Praher, J. Heitz, and R. Roessler. Element analysis of complex materials by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 112 :105–111, 2013.
- [86] M. Dell’Aglío, M. Lopez-Claros, J.J. Laserna, S. Longo, and A. De Giacomo. Stand-off laser induced breakdown spectroscopy on meteorites : calibration-free approach. *Spectrochimica Acta Part B*, 147 :87–92, 2018.
- [87] I. B. Gornushkin, T. Volker, and A. Y. Kazakov. Extension and investigation by numerical simulations of algorithm for calibration-free laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 147 :149–163, 2018.

- [88] N. Konjevic. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines : Present status and applications. *Physics Reports*, 316 :339–401, 1999.
- [89] T. Li, Z. Hou, Y. Fu, J. Yu, W. Gu, and Z. Wang. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (cf-libs) with blackbody radiation reference. *Analytica Chimica Acta*, 1058 :39–47, 2019.
- [90] J. Hou, L. Zhang, Y. Zhao, Z. Wang, Y. Zhang, W. Ma Weiguang L., Dong, W. Yin, L. Xiao, and S. Jia. Mechanisms and efficient elimination approaches of self-absorption in libs. *Plasma Science and Technology*, 21 :034016 1–15, 2019.
- [91] Fatemeh Rezaei, Gabriele Cristoforetti, Elisabetta Tognoni, Stefano Legnaioli, Vincenzo Palleschi, and Ali Safi. A review of the current analytical approaches for evaluating, compensating and exploiting self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 169 :105878 1–25, 2020.
- [92] K. Touchet, F. Chartier, J. Hermann, and J.B. Sirven. Laser-induced breakdown self-reversal isotopic spectrometry for isotopic analysis of lithium. *Spectrochimica Acta Part B*, 168 :105868 1–7, 2020.
- [93] M. Rouaud. *Calcul d'incertitudes, Application aux sciences expérimentales*. Mathieu Rouaud, 2013.
- [94] A. Taleb, V. Motto-Ros, V. Craciun, E. Axente, F. Pelascini, and J. Hermann. Measurement error due to self-absorption in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 1185 :1–7, 2021.
- [95] A. Kramida, Y. Ralchenko, and J. Reader. NIST Atomic Spectra Database (version 5.8), 2020. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [96] P. L. Smith, C. Heise, J. R. Esmond, and R. L. Kurucz. Atomic spectral line database built from atomic data files from R. L. Kurucz CD-ROM 23, 2011.
- [97] A. Kramida, Y. Ralchenko, and J. Reader. NIST Atomic Spectra Database (version 5.5), 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [98] A. Kramida, Y. Ralchenko, and J. Reader. NIST Atomic Spectra Database (version 5.6), 2018. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [99] A. Kramida, Y. Ralchenko, and J. Reader. NIST Atomic Spectra Database (version 5.7), 2019. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [100] M. Cirisan, M. Cvejic, M. R. Gavrilovic, S. Jovicevic, N. Konjevic, and J. Hermann. Stark broadening measurement of al ii lines in a laser-induced plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 133 :652–662, 2014.
- [101] C. Aragon, J. A. Aguilera, and J. Manrique. Measurement of stark broadening parameters of fe ii and ni ii spectral lines by laser induced breakdown spectroscopy using fused glass samples. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 134 :39–45, 2014.
- [102] M. Burger and J. Hermann. Stark broadening measurements in plasmas produced by laser ablation of hydrogen containing compounds. *Spectrochimica Acta Part B*, 122 :118–126, 2016.
- [103] A. Elhassan, A. Giakoumaki, D. Anglos, G. M. Ingoand L. Robbiola, and M. A. Harith. Nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopic analysis of bronze alloys. *Spectrochimica Acta Part B*, 63 :504–511, 2008.
- [104] L. Mercadier, J. Hermann, C. Grisolia, and A. Semerok. Plume segregation observed in hydrogen and deuterium containing plasmas produced by laser ablation of carbon fiber tiles from a fusion reactor. *Spectrochimica Acta Part B*, 65 :715–720, 2010.
- [105] G. R. Harrison. The production of diffraction gratings : II. The design of echelle gratings and spectrographs. *Journal of the Optical Society of America*, 39 :522–528, 1949.
- [106] D. J. Schroeder. An echelle spectrometer-spectrograph for astronomical use. *Applied Optics*, 6 :1976–1980, 1967.

- [107] H. Becker-Ross and S. V. Florek. Echelle spectrometers and charge-coupled devices. *Spectrochimica Acta Part B*, 52 :1367–1375, 1997.
- [108] P. Lindblom. New compact echelle spectrographs with multichannel time-resolved recording capabilities. *Analytica Chimica Acta*, 380 :353–361, 1999.
- [109] H. Becker-Ross, M. Okruss, S. Florek, U. Heitmann, and M. D. Huang. Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 57 :1493–1504, 2002.
- [110] H. E. Bauer, F. Leis, and K. Niemax. Laser induced breakdown spectrometry with an echelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta Part B*, 53 :1815–1825, 1998.
- [111] S. R. Goode, S. L. Morgan, R. Hoskins, and A. Oxsher. Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 :1133–1138, 2000.
- [112] V. Detalle, R. Heon, M. Sabsabi, and L. St-Onge. An evaluation of a commercial echelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 56 :1011–1025, 2001.
- [113] S. Florek, C. Haisch, M. Okruss, and H. Becker-Ross. A new, versatile echelle spectrometer relevant to laser induced plasma applications. *Spectrochimica Acta Part B*, 56 :1027–1034, 2001.
- [114] B. Salle, J. L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, and G. Manhes. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B*, 61 :301–313, 2006.
- [115] B. Praher, V. Palleschi, R. Viskup, J. Heitz, and J. D. Pedarnig. Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials. *Spectrochimica Acta Part B*, 65 :671–679, 2010.
- [116] A. Taleb, C. Shen, D. Mory, K. Cieřlik, S. Merk, M. R. Aziz, A. P. Caricato, C. Gerhard, F. Pelascini, and J. Hermann. Echelle spectrometer calibration by means of laser plasma. *Spectrochimica Acta Part B*, 178 :106144, 2021.
- [117] V. Motto-Ros, E. Negre, F. Pelascini, G. Panczer, and J. Yu. Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 92 :60–69, 2014.
- [118] E. Nègre. Couplage ablation laser et imagerie spectrale rapide pour identification et analyses de plastiques : concept, développement et validation. *Thèse de doctorat*, 2016.
- [119] N. Bibinov, H. Halfmann, P. Awakowicz, and K. Wiesemann. Relative and absolute intensity calibrations of a modern broadband echelle spectrometer. *Measurement Science and Technology*, 18 :1327–1337, 2007.
- [120] X. Li, B. W. Smith, and N. Omenetto. Relative spectral response calibration of a spectrometer system for laser induced breakdown spectroscopy using the argon branching ratio method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 :657–664, 2014.
- [121] J.-I. Yun, R. Klenze, and J.-I. Kim. Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt simulants. part ii : analyses of molten glass samples. *Applied Spectroscopy*, 56 :852–858, 2002.
- [122] S. Klein, T. Stratoudaki, V. Zafropoulos, J. Hildenhagen, K. Dickmann, and T. Lehmkuhl. Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning of sandstone and stained glass. *Applied Physics A*, 69 :441–444, 1999.
- [123] S. Klein, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Stratoudaki, and V. Zafropoulos. Libs-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass. *Journal of Cultural Heritage*, 1 :287–292, 2000.
- [124] X. Wang, V. Motto-Ros, G. Panczer, D. De Ligny, J. Yu, J.M. Benoit, J.L. Dussossoy, and S. Peugeot. Mapping of rare earth elements in nuclear waste glass–ceramic using micro laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 87 :139–146, 2013.

- [125] E.C. Jung, D.H. Lee, J.-I. Yun, J.G. Kim, J.W. Yeon, and K. Song. Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 66 :761–764, 2011.
- [126] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, and R. Niessner. Analysis of glass and glassmelts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. part i : normalization and plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B*, 53 :1957–1968, 1998.
- [127] C. Gerhard, A. Taleb, F. Pelascini, and J. Hermann. Quantification of surface contamination on optical glass via sensitivity-improved calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Surface Science*, 537 :147984 1–7, 2021.
- [128] H. M. Christen, S. D. Silliman, and K. S. Harshavardhan. Continuous compositional-spread technique based on pulsed-laser deposition and applied to the growth of epitaxial films. *Review of Scientific Instruments*, 72 :2673–2678, 2001.
- [129] J. Neauport, L. Lamagnere, H. Bercegol, F. Pilon, and J.-C. Birolleau. Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm. *Optics Express*, 13 :10163–10171, 2005.
- [130] J. Hermann, D. Grojo, E. Axente, and V. Craciun. Local thermodynamic equilibrium in a laser-induced plasma evidenced by blackbody radiation. *Spectrochimica Acta Part B*, 144 :82–86, 2018.