



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du titre de

MASTER

Domaine : Science De La Matière

Option : Physique Des Gaz Et Des Plasmas

Par

M^{elle} Meriem MENNI

Sur Le Thème

**Diagnostic en température et en densité d'un
plasma LIBS**

Soutenu Le 19 Juin 2016 Devant Le Jury

Président

Dr . LEMERINI Mostefa

Professeur

Encadreur

Dr. BEDRANE Zeyneb

Maitre de conférences A

Examineur

Dr. LIANI Bachir

Professeur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de Physique, au LPT, à la faculté des sciences de l'université AbouBekr Belkaid Tlemcen.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Zeyneb BEDRANE Maitre de Conférence A à l'Université AbouBekr Belkaid de m'avoir fait le grand honneur d'encadrer ce travail, et lui exprime ma gratitude pour ces conseils, sa et sa patience et sa contribution précieuse qui a permis à l'aboutissement de mon travail.

J'adresse également le plus sincères remerciement à :

- Monsieur Mostefa LEMERINI Professeur à l'université AbouBekr Belkaid qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Monsieur Bachir LIANI Professeur à l'université AbouBekr Belkaid qui a bien voulu assurer la tâche d'examineur de mon travail ; je les remercie donc de m'avoir consacré une partie de leur temps.

Enfin que ma famille et tous mes proches trouvent à travers ces quelques lignes l'immense reconnaissance que je leur dois pour leurs encouragements.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mon cher père " **Benamar** " qui n'a pas arrêté de m'encourager et de se sacrifier pour que je puisse franchir tout obstacle durant mes années d'études, que dieu me le garde en très bonne santé.

A ma plus belle étoile qui puisse exister dans l'univers qui m'a éclairé le chemin pour que je puisse atteindre mon but, ma très chère mère "**Khadidja**" je t'aime et je te souhaite une longue vie.

A mes frères Zoubir, Abdessalem et Abdelhakim, mes deux chères sœurs Malika et Fatima qui m'ont vraiment aidé, mes deux belles sœurs Bahiya et Fatima Zohra, les petits Ibrahim, Maram, Asmae, Abir, Ishak, et à toute la famille MENNI.

A tous les gens qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

A tous mes amis de promotion 2016.

Merci à vous tous

Meriem

Plan de travail

Introduction générale	1
<u>Chapitre I</u> : Qu'est ce qu'un plasma ?	6
I- 1 Définition	7
I- 2 Types des plasma.....	8
I- 2.1 Plasma Froid	9
I- 2.2 Plasma thermique	10
I- 2.3 Plasma chaud	11
I- 3 Applications	13
• Fusion nucléaire	13
• Source de plasma	13
• Interactions du plasma avec les ondes et les faisceaux	15
• Plasma industriel	15
• Physique des plasmas naturels	16
• <i>Références</i>	18
<u>Chapitre II</u> : Plasmas LIBS	19
II- 1 Laser	20
II- 2 Plasmas produits par laser	22
II- 3 Plasma LIBS et applications	23
II- 3.1 Applications	24
• L'analyse in situ	24
• L'industrie du carbone	25
• Le domaine nucléaire	25
• La fusion thermonucléaire	25
• L'environnement	26
• La micro-analyse	26
• La sécurité civile et militaire, la contrefaçon	27

• La biologie	27
II – 3.2 Montage expérimental utilisé	28
• <i>Références</i>	30

Chapitre III : Bagage théorique pour diagnostiquer les

Plasmas LIBS	31
III- 1. Interaction d'un faisceau laser avec la matière	32
III- 1.1. Vaporisation induite par laser	33
III- 1.2. La génération du plasma	34
III- 2. La température du plasma	35
III- 3. La densité électronique du plasma	40
• <i>Références</i>	43

Conclusion Générale.	44
-----------------------------------	----

Introduction

Générale

Dès les années 1962 des chercheurs ont utilisé le laser, « Light Amplification by Simulated Emission of Radiation », comme source énergétique d'excitation des éléments des échantillons solides ou gazeux. Quelques années plus tard ils fabriquèrent le premier instrument à vocation analytique basé sur ablation laser, il est d'ailleurs remarquable que dans cette première version d'un dispositif LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), le laser ne servait qu'à pulvériser l'échantillon, l'aérosol créé étant par la suite réexcité par une décharge électrique. [1]

A la fin des années 70 et au début des années 80, les évolutions technologiques font apparaître des lasers robustes à pulse reproductibles, ainsi que des détecteurs sensibles et intensifiés pour la détection spectrométrique hautement sensible. La caractérisation des plasmas induit par laser prend dès lors un essor : l'exploitation des informations qualitatives et quantitatives issues de l'ellipsoïde de courte durée ouvre la voie à une technique analytique émergente [2].

La LIBS a connu un regain d'intérêt en raison de la quantité d'applications potentielles qu'elle représentait, la possibilité de mettre en œuvre des systèmes d'analyse portables a été étudiée dans le cadre de l'identification et de la mesure quantitative d'éléments chimiques dans divers types d'échantillons et de matrices. [1] Le premier système LIBS mobile est le "Mobile Beryllium Monitor (1988) " de Los Alamos, permettant de détecter le béryllium dans l'environnement [3].

La technique LIBS permet la génération d'un plasma induit par laser dans tous les milieux (gaz, solide, liquide, etc...) elle correspond au transfert d'énergie qui qualifie le processus de dissociation, d'excitation et d'ionisation et

le volume d'échantillonnage. Son évolution spatiale et temporelle constitue la difficulté du processus de l'analyse par spectrométrie d'émission.

Lors d'un impact du faisceau laser sur la surface d'un matériau, une plume de plasma se forma au-dessus du matériau traité. Ce plasma contient des électrons, des atomes et des ions du matériau évaporé interagissant avec le gaz ambiant, s'il est présent. Les dimensions, ainsi que les paramètres de cette plume de plasma, évoluent très rapidement avec le temps. L'étude de la dynamique et des paramètres de cette plume est très importante, parce qu'ils influent sur tous les processus physiques ayant lieu à la surface du matériau traité.

A la fin des années 90 et au début des années 2000, dans le cadre d'applications centrées sur la sécurité du territoire et sur la défense, le gouvernement américain s'est mis à financer considérablement les recherches sur la LIBS afin de développer des appareils portables permettant de reconnaître des mines, des explosifs, des bactéries ... de plus en plus de systèmes commerciaux ont alors vu le jour. L'affaire de l'anthrax à l'automne 2001 a par exemple permis à l'Army Research Laboratory associé à l'entreprise Ocean Optics d'apporter une solution basée sur la LIBS pour identification et la différenciation de matériels biologiques [1].

La spectroscopie de plasma induit par laser, ou LIBS est une technique d'analyse toute optique, permettant de réaliser des mesures multi-élémentaires simultanées à distance, et sur tous les types de matériaux (solides, liquides, gazeux...) et offre des possibilités d'applications uniques. Cette technique est à la fois simple dans sa mise en œuvre et complexe dans la compréhension des effets qu'elle met en jeu et dans le nombre de degrés de liberté offerts à l'expérimentateur. Prétendre à l'exhaustivité sur le sujet est bien sûr illusoire.

La LIBS a plus de 40 années d'existence, pourtant les phénomènes d'interaction laser-matière, d'expansion et d'émission du plasma sont encore

loin d'être totalement compris. La technique LIBS consiste à focaliser une impulsion laser sur le matériau à étudier pour le vaporiser sous forme d'un plasma, les atomes et les ions éjectés et portés dans des niveaux d'énergie excités émettent, en se désexcitant, un spectre constitué de raies atomiques, l'intensité est proportionnelle à la concentration des atomes émetteurs. On en déduit ainsi la composition élémentaire du matériau.

L'émission d'un plasma est une fonction généralement compliquée dépendant de plusieurs facteurs, appelés paramètres du plasma. En LIBS, lorsqu'on a besoin d'avoir une connaissance de l'état du plasma, deux grandeurs clés doivent être déterminées: la densité électronique du plasma (n_e) en (cm^{-3}) et la température d'excitation ou la température électronique (T_e) en (eV ou K). Ces paramètres influencent grandement la nature du régime établi dans le plasma.

Nous portons dans ce mémoire un intérêt particulier aux diagnostics des plasmas LIBS. Notre but est d'illustrer les méthodes employées pour diagnostiquer la température d'un plasma LIBS et aussi celles employées pour un diagnostic en densité et ce en définissant tout le bagage théorique qui va avec. On a essayé de tout regrouper dans ce mémoire afin qu'il soit un " handbook" des diagnostics.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres. Après une introduction générale nous avons consacré le premier chapitre à la description d'un plasma, ses types tenant compte de la température, ainsi que ses applications. Dans le deuxième nous avons étudié les plasmas LIBS, après une description des lasers nous avons défini les plasmas produit par laser, puis les plasmas LIBS et leurs applications. Le dernier chapitre est consacré aux diagnostics spectroscopiques des plasmas LIBS. Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale.

Références :

[1] : Bérénice LOUPIAS et al. Plasma Phys. Control. Fus, 51, (2009) 12,124027,

[2] : Thèse : Etude d'un plasma produit par ablation laser. M^{elle} DJAOUANI
Nedjwa. Université AbouBekr Belkaid Tlemcen.2013

[3] : Thèse : Détermination de la température d'un plasma LIBS. M^{elle} BERBAR
Zoubyda. Université AbouBekr Belkaid Tlemcen. 2013

Chapitre I

Qu'est-ce qu'un plasma ?

I- 1. Définition d'un plasma :

La matière est ce qui compose tout corps ayant une réalité tangible [1]. A l'état solide, les atomes sont fermement emprisonnés dans un réseau rigide (comme dans la glace par exemple). Lorsque l'on monte en température, on passe à l'état liquide (la glace se liquéfie), où les atomes peuvent glisser les uns par rapport aux autres, ce qui permet au liquide d'épouser la forme d'un récipient. Si on chauffe encore, on arrive à l'état gazeux : les atomes se déplacent alors indépendamment les uns des autres (l'eau s'est transformée en vapeur).

En fin, quand on arrive à de très hautes températures (typiquement plusieurs millions de degrés), les constituants de l'atome se séparent noyau et électrons se déplacent librement et forment un mélange globalement neutre : c'est un *plasma* [2].

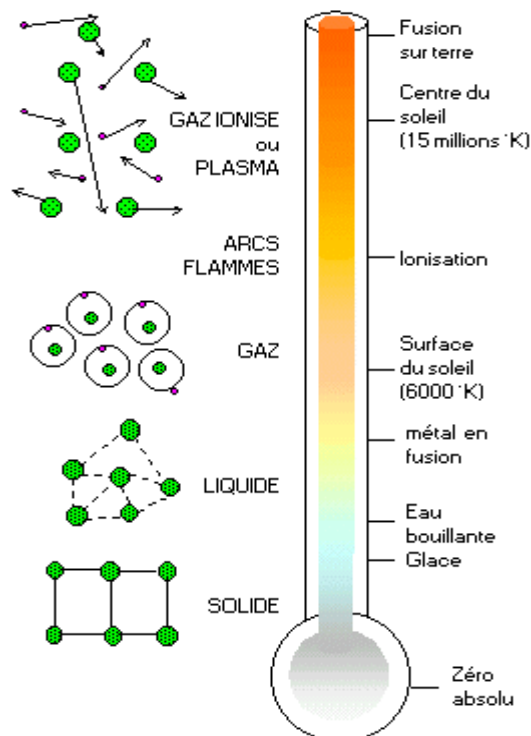


Figure I.1 : Les états de la matière

Un plasma est donc le quatrième état de la matière, que l'on rencontre dans la nature, dans le soleil, les étoiles et milieu interstellaire, constitue la majorité de notre univers (autour de 99%). Sur terre, on ne le rencontre pas à l'état nature, si ce n'est dans les éclairs ou les aurores boréales, mais on le produit artificiellement en appliquant des champs électriques suffisamment puissants pour séparer les noyaux de ses électrons dans les gaz.

Dans notre vie quotidienne, les plasmas ont de nombreuses applications (micro-électronique, écrans plats ...) dont la plus courante est le tube néon [2], [3].

Suivant la température, un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé, un plasma peut donc être considéré comme un mélange d'ions chargés positivement et d'électrons chargés négativement, coexistant éventuellement avec des atomes et des molécules neutres, on obtient alors une soupe neutre d'ions et d'électrons [3].

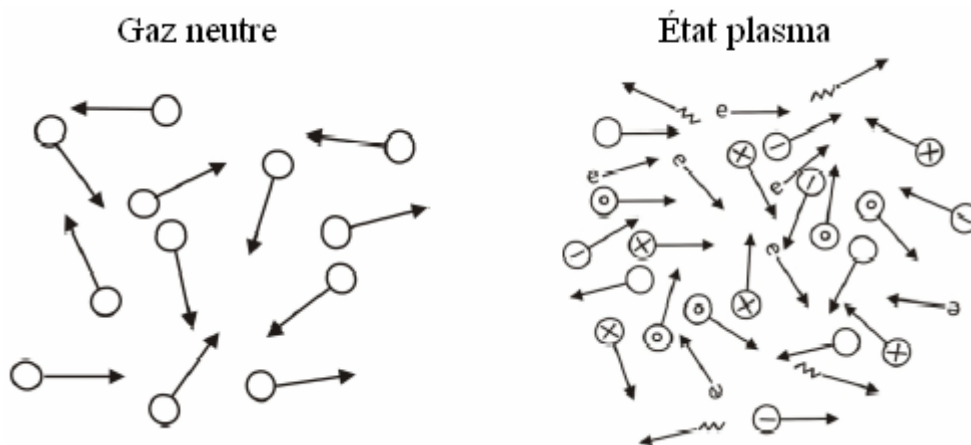


Figure I.2 : La différence entre état gazeux et état plasma

I- 2. Type des plasmas :

On considère les plasmas à partir de leur degré d'ionisation, leur densité, et leur température électronique [4].

L'état plasma regroupe donc des milieux très différents. A l'état naturel, les plasmas sont présents partout dans l'univers. L'ionosphère est un exemple

de plasma partiellement ionisé. Atomes et molécules neutres cohabitent avec les électrons et les ions et donnent lieu à un grand nombre de réactions chimiques.

Plus loin, la température étant plus élevée, l'ionisation est totale. Il en est de même dans beaucoup de plasma astrophysique.

A l'état artificiel, il y a aussi une grande gamme de paramètres accessible, suivant que l'on considère les plasmas des flammes ou des décharges, ou les plasmas de fusion, plasmas portés à des températures très élevées pour que la fusion s'y produise.

Le terme plasma recouvre un vaste domaine que l'on peut en première approximation distinguer trois types à partir de leur température [5].

I- 2.1. Plasma froid :

Appelé aussi « Plasma non thermique » ou « Plasma hors équilibre » [3].

Dans ce type de plasma les électrons ont une température supérieure à celle des ions ou des neutres. Les particules lourdes neutres ou ioniques ont une même température de l'ordre de 300 à 1500 K.

Le gaz est faiblement ionisé avec un taux d'ionisation compris entre 10^{-6} et 10^{-4} [5].

Un plasma froid est obtenu par exemple en créant une décharge électrique dans un gaz à basse pression. Ce plasma est un gaz froid (température un peu supérieure à la température ambiante allant jusqu'à quelques centaines de degrés) rempli d'électrons chauds (1000 à 10000 K). Il est très faiblement ionisé [6].

A cause de leur mobilité les électrons sont très accélérés dans les champs électriques, leur température monte rapidement. Elle est supérieure à celle des ions $T_i \ll T_e$

Les ions sont considérés comme « froids » et ne pourront faire que des réactions chimiques possibles avec leur énergie [7].

Ces plasmas froids sont utilisés dans l'industrie par exemple pour fabriquer des micro ou nano-objets en micro-électronique pour la propulsion spatiale l'éclairage basse consommation, la stérilisation et le traitement de l'eau et de l'air, les procédés « propres » et certains d'entre eux sont utilisés dans des technologies ayant une valeur ajoutée environnementale, les fameuses « cleanteck » très à la mode actuellement [6].

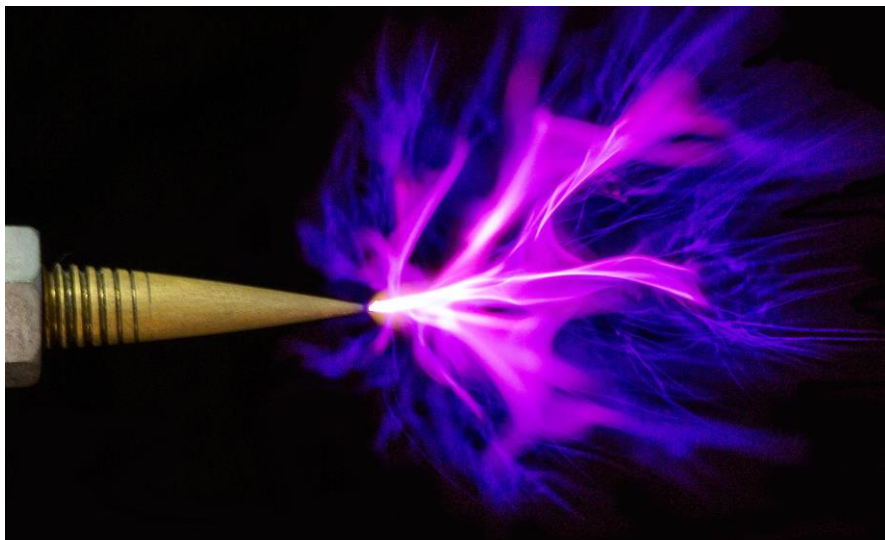


Figure I.3 : Plasma Froid

I- 2.2. Plasma thermique :

Les plasmas thermiques sont généralement en équilibre thermodynamique local ou complet.

Les électrons, les ions et les neutres ont une température unique, autrement dit l'énergie cinétique est bien répartie entre toutes ces particules.

L'état d'équilibre thermodynamique est vérifié lorsque le nombre de collisions est assez important et aussi chaque processus qui se produit dans le plasma est équilibré par son processus inverse [4], [5].

Les plasmas thermiques principalement produits par des arcs électriques et des décharges radiofréquences. La principale caractéristique de ces plasmas est qu'ils sont générés à la pression atmosphérique ou à son voisinage, c'est-à-dire pour simplifier entre 10^4 et 10^6 Pa. Ils relèvent de la cinétique classique et de l'équation de Boltzmann. Du fait de la pression les collisions entre particules sont très nombreuses et l'ionisation est essentiellement due à un effet thermique. Ils correspondent à des densités d'électrons comprises entre 10^{20} et 10^{24} m⁻³ et des températures entre 6000 et 25000K.

Dans ces plasmas les champs électriques (sauf au voisinage des électrodes dans les arcs) et libre parcours moyen sont trop faibles pour produire un état d'ionisation par collisions inélastiques directes.

L'ionisation est alors essentiellement un phénomène thermique dû aux collisions élastiques [6].

Chauffées au-delà d'une certaine température, les molécules des gaz poly atomiques se dissocient, à la plus haute température les atomes se décomposent pour donner des ions et des électrons. Si toutes les espèces constitutives ont la même distribution en énergie et donc la même température, cet ensemble est électriquement neutre [8].

I- 2.3. Plasma chaud :

Ou encore « plasma des étoiles » ou « plasma de fusion », il est totalement ionisé, formé uniquement d'ions et d'électrons dont la température peut atteindre plusieurs dizaines de millions de degrés. Ce plasma se caractérise par

le comportement collectif de ses composantes électriquement chargées sous l'effet des forces d'interaction coulombiennes à longue portée. Ces phénomènes collectifs se traduisent notamment par l'apparition de comportements électrostatiques oscillatoires et instables.

Les électrons, aussi les ions sont assez énergétiques pour influencer le comportement du plasma. La température des ions et des électrons est supérieure à 10 millions de degrés. Le gaz est complètement ionisé (l'objectif étant de produire de l'énergie électrique à partir de la fusion contrôlée) [5].

Ces plasmas peuvent être créés par des décharges rapides de fort courant, plasmas impulsionnels et dispositifs « pinck » où le champ magnétique induit confine le plasma, confinés par des champs magnétiques externes ou créés par des intenses interactions.

Les plasmas chauds demandent plus d'énergie pour leur création, et les installations qui les produisent sont moins nombreuses et moins accessibles. Le savoir-faire qui s'est développé est essentiellement théorique donc plus fondamental [4].

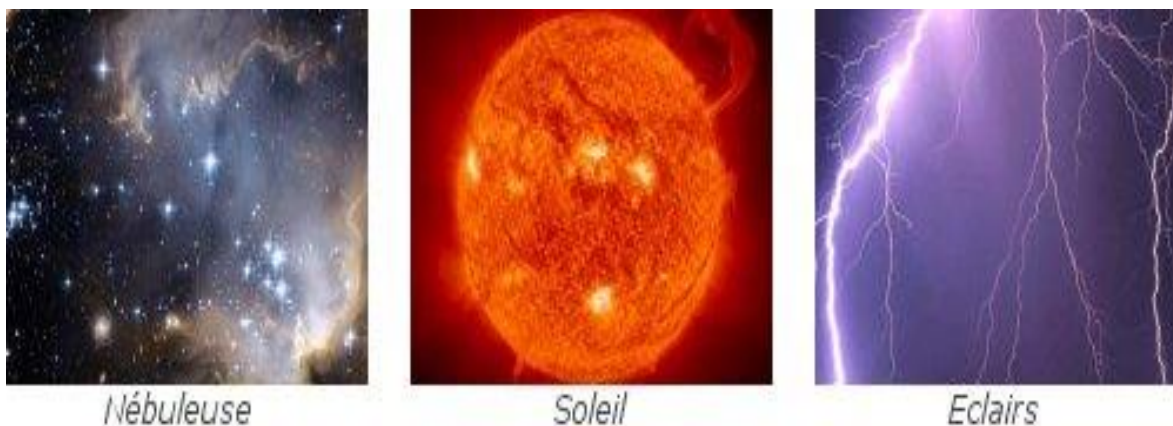


Figure I.4 : Les plasmas chauds

I- 3. Les applications des plasmas :

Le terme plasma peut être utilisé dans divers domaines : la physique, la biologie et les nouvelles technologies. De part de leurs propriétés thermiques et réactives, les plasmas ont de nombreux domaines d'études et d'applications.

- **Fusion nucléaire :**

- *Fusion par confinement magnétique* : est une méthode utilisée pour porter une quantité de combustible aux conditions de température et de pression désirées pour la fusion nucléaire. De puissants champs électromagnétiques sont employés pour atteindre ces conditions. Le combustible doit au préalable être converti en plasma, celui-ci se laisse ensuite influencer par les champs magnétiques. Il s'agit de la méthode utilisée dans :

- Le Tokamak
- Le Stellarator
- Les machines à Piège à Miroirs Magnétiques

- *Fusion par confinement inertiel* : est une méthode utilisée pour porter une quantité de combustible aux conditions de température et de pression désirées pour la fusion nucléaire. Le confinement du combustible de fusion est réalisé à l'aide de forces inertielles.

- **Source de plasma :**

- *Plasma de décharge* : est un plasma formé par le passage d'un courant électrique de voltage allant de 100 volts à plusieurs kilovolts, au travers un gaz à basse pression, tel l'argon ou un autre gaz noble. Ce phénomène est utilisé dans des produits commerciaux tels la lampe néon et l'écran à plasma, ainsi que dans les sciences physiques de l'état plasma et la chimie analytique [9].

- *Plasma CCP (Plasma à Couplage Capacitif)* : c'est l'un des types les plus courants de sources de plasma industriels. Il se compose essentiellement de deux électrodes métalliques séparées par une faible distance, placée dans un réacteur. La pression du gaz dans le réacteur peut être inférieure à l'atmosphère ou il peut être atmosphérique.

- *Plasma ICP (analyse chimique par torche à plasma)* ; Les trois avantages de la torche à plasma sont :
 - Analyse rapide de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique
 - Limite de détection extrêmement faible
 - Possibilité de quantifier des ratios isotopiques (voir Isotope), utilisés par exemple dans la géolocalisation chimique, lors de couplage par spectrométrie de masse haute résolution.

- *Source ECR (La Résonance Cyclotron Electronique)* : est un phénomène observé aussi bien en physique des plasmas qu'en physique de la matière condensée. Un électron dans un champ magnétique statique et uniforme se déplace sur un cercle en raison de la force de Lorentz. Le mouvement circulaire peut être superposé à un mouvement uniforme axial, résultant en une hélice, ou avec un mouvement uniforme perpendiculaire au champ, par exemple, en présence d'un champ électrique ou gravitationnel,

- *Source Hélicon* : Un hélicon est une fréquence onde basse électromagnétique qui peut exister dans les plasmas en présence d'un champ magnétique . Les premiers hélicons observés étaient siffleurs atmosphériques, mais ils existent aussi dans des conducteurs solides ou tout autre plasma électromagnétique.

- **Interactions du plasma avec les ondes et les faisceaux :**

- *Interaction laser-plasmas* : est un thème de recherche visant à développer des sources de particules ayant des propriétés inédites. Actuellement, l'accélération de particules est très développée sur des accélérateurs de particules conventionnels. Néanmoins, le champ accélérateur dans ces structures radiofréquences est limité à des valeurs de l'ordre de 50 MV/m. Pour atteindre des énergies plus élevées, afin d'étudier des phénomènes nouveaux, les scientifiques ont été contraints de construire des accélérateurs gigantesques [8], [9].

- **Plasma industriel :**

- *Plasma de dépôt et gravure* : Actuellement c'est le domaine le plus développé du point de vue industriel.

Les plasmas sont utilisés pour la gravure des micro-processeurs et autre composante. Le dépôt intervient lui aussi en micro-électroniques associé étroitement à la gravure. Mais il est aussi utilisé dans des technologies liées aux couches minces. Dans d'autres domaines comme l'optique ou pour l'ajout de couches de protections en métallurgie (miroir ...)

- Plasma pour implantation ionique IIIP (Implantation Ionique par Immersion Plasma) [9]

Utilisés en micro-électronique et dans l'industrie des matériaux. Ces traitements permettent de modifier les propriétés de matériaux immergés dans un plasma en implantant des atomes (extraits de ce plasma) sous leurs surfaces.

L'IIIP permet de réduire drastiquement les coûts liés aux implantations par faisceau d'ions mais remplit une gaine dite matrice d'ions (évoluant en gaine de Child-Langmuir) induite par de fortes impulsions de l'ordre de plusieurs Kv et de plusieurs μ s. Cette technique permet de rendre les matériaux biocompatibles, résistants à la corrosion, d'une plus grande dureté ou de créer des matériaux

magnétiques pour capteurs utilisés dans les applications biomédicales. L'un des jeux actuels est la réalisation uniforme de jonction de surface qui permet la miniaturisation de transistors.

- Les disjoncteurs à haute tension dont le principe de coupure de courant est basé sur le refroidissement d'un plasma d'arc entre deux conducteurs.
- Plasma pour test de rentrée dans l'atmosphère.

Des torches à plasma sont aussi utilisées pour produire les températures extrêmes lors des rentrées dans l'atmosphère d'appareils comme les navettes spatiales. Afin de reproduire aussi les phénomènes des frottements, la torche est dite supersonique car le plasma est propulsé à une vitesse supérieure à celle de son [9].

- *Traitement des déchets* : les technologies plasma ont permis la destruction des produits toxiques militaires et industriels, le traitement des solides contaminés et des déchets nucléaires faiblement actifs, la décontamination des sols, etc. Maintenant, ces techniques en pleine expansion sont utilisées pour le traitement des déchets municipaux.

- **Physique des plasmas naturels :**

- *Astrophysique* : La physique des plasmas est importante en astrophysique car de nombreux objets astronomiques comme les étoiles, les disques d'accrétion, les nébuleuses et le milieu interstellaire sont composés de plasma.
- *Environnement planétaire* : la magnétosphère est dense en plasma [3], [9].

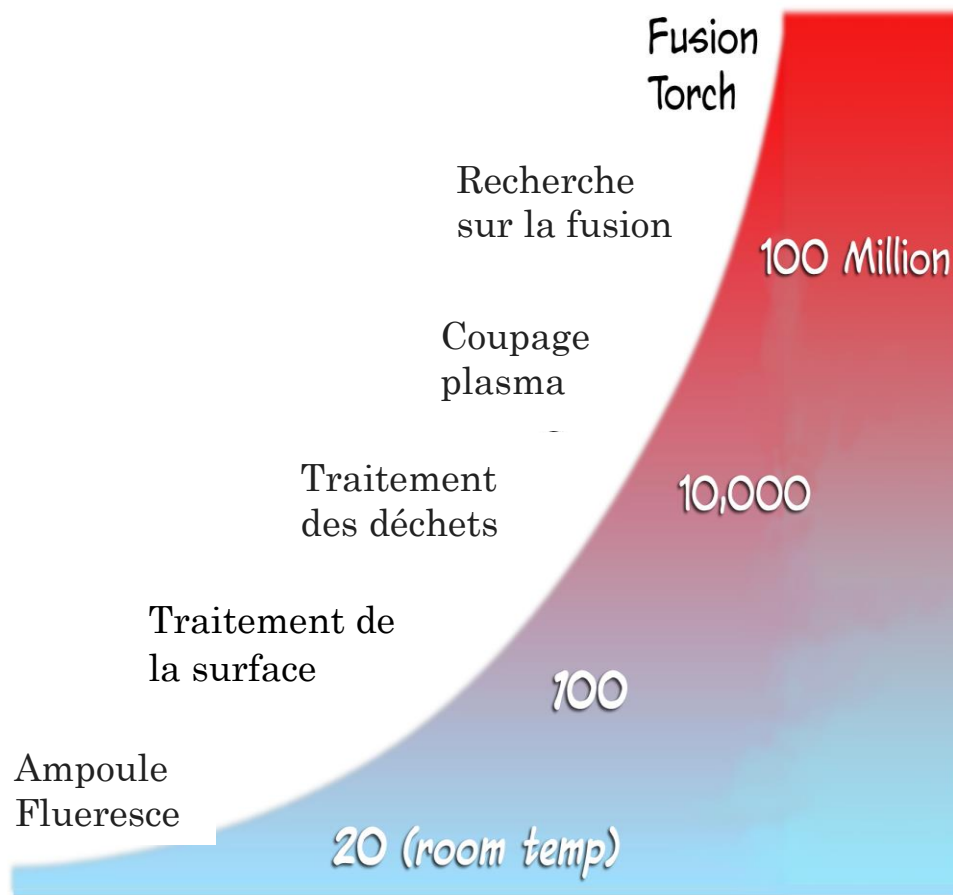


Figure I.5 : Evolution de la technologie plasma

Références :

[1] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Matière>.

[2] : WWW.fusion-magnétique.cea.fr/fusion/physique/plasma.htm

[3] : Conférence de Mr. Amara (CDTA) Université AbouBekr Belkaid Tlemcen.

[4] : Thèse : Etude d'un plasma produit par ablation laser. M^{elle} DJAOUANI Nedjwa. Université AbouBekr Belkaid Tlemcen.2013

[5] : www.Tpp.fr/IMG/pdf_Intro_plasma.pdf

[6] : <https://gargantua.polytechnique.fr/Siatel-web/linkto/mlCYYYYXeyY6>.

[7] : Physique des plasmas froids. Bernard HELD. Edition Masson 1994

[8] : La technologie des plasmas potentiels d'application au canada. Michel G.DROUET.

[9] : https://fr.wikipedia.org/wiki/physique_des_plasmas#Les_champs_de_recherche_d.27_applications

Chapitre II

Plasma LIBS

II- 1. Le laser :

Laser qui signifie « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation » [1]. C'est une invention qui a été élaborée de 1917 à nos jours, toujours plus complexe d'année en année ... En passant d'une simple énonciation du principe, à la conception du Maser, en passant par la mise au point jusqu'au laser bleu [2].

Les lasers sont classés d'une part en fonction de leur mode de fonctionnement et d'autre part en fonction de milieu actif utilisé.

Cependant ils restent tous des lasers avec un mode de fonctionnement familier. La directivité, la lumière monochromatique, cohérente et elle amplifie la lumière de base.

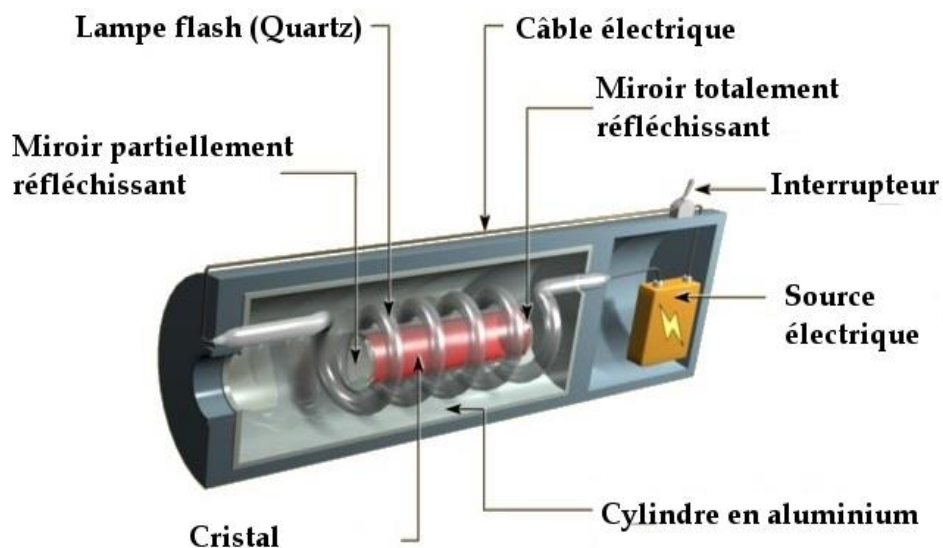


Figure II.1 : Schéma de fonctionnement de Laser

Un laser est une lumière monochromatique c'est-à-dire de longueur d'onde précise et unique. Une lumière monochromatique n'est pas forcément une lumière cohérente. Cependant la lumière laser, elle est cohérente. On dit d'une lumière qu'elle est cohérente lorsque tous les photons sont en phase. C'est grâce à cette cohérence particulière du laser que l'énergie transporté par le

rayon est très importante et rend la lumière extrêmement directionnelle et d'une grande pureté spectrale.



Figure II.2 : La lumière Cohérente

C'est aussi que la lumière est amplifiée [1].

Le faisceau laser est très directif. Une grande partie des applications du laser mettent en œuvre la très grande directivité du faisceau.

Certain laser, les lasers à impulsions émettant pendant des durées très brèves, de l'ordre de 10^{-15} secondes peuvent livrer pendant une telle durée une puissance d'un réacteur nucléaire [2].

Une impulsion laser est une onde électromagnétique est une vibration qui se propage dans le vide à la vitesse de la lumière et qui possède une composante électrique et une composante magnétique [1].

Le laser joue un rôle fondamental puisque c'est lui qui est à l'origine de la réaction du plasma. Il parait donc évident que tous les paramètres liés au laser vont avoir une incidence sur le signal LIBS analysé. Le laser utilisé doit atteindre une fluence suffisante sur la cible pour provoquer l'ablation de la matière [3].

Les lasers pulsés permettent d'atteindre des puissances convenables pour cette application. Le laser se caractérisera donc par sa longueur d'onde, son énergie et sa durée d'impulsion ainsi que par son taux de répétition. En règle générale le type de source le plus commun est le laser à solide ND :YAG utilisé

en mode déclenché pompé par lampes flash ou par diodes. La longueur d'onde de travail est de 1064 nm (longueur d'onde fondamentale) et il est possible d'utiliser également ses harmoniques 532, 355 et 266 nm, si jamais l'application l'exige. Ces lasers permettent d'atteindre des impulsions entre 5 et 15 ns pour des taux de répétition souvent inférieur à 20 Hz. Bien que d'autres types de lasers aient été utilisés comme par exemple les lasers excimer, CO₂, les lasers à courte durée d'impulsion (picoseconde, voir femtosecondes) ou plus récemment les lasers à fibre, le laser ND : YAG reste encore grand favori. En effet, sa taille peut être facilement réduite c'est un grand avantage pour le développement d'analyseurs insitu [1], [3].

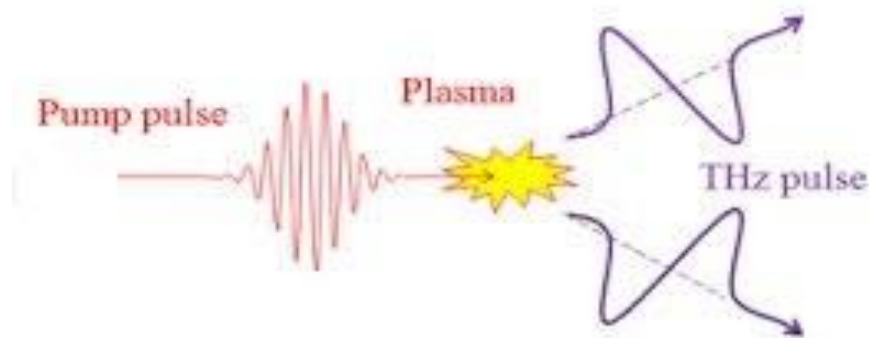


Figure II.3 : Laser Pulsé

II- 2. Plasmas produits par laser :

L'interaction d'un faisceau laser avec la matière conduit à la formation d'un plasma. L'analyse de rayonnement généré par le plasma renseigne sur les mécanismes mises en jeu dans la formation et l'expansion du plasma laser. En particulier, l'ablation d'un matériau par des impulsions laser fort de durée nanoseconde conduit à un taux d'atomisation et à une brillance élevée. Ceci est dû à l'interaction du faisceau laser avec la matière vaporisée, provoquant son chauffage pendant la phase initiale de l'expansion. Au contraire, en utilisant des

impulsions lasers ultra-brèves, l'énergie est déposée dans le système électronique et transférée vers le réseau après l'absorption de l'énergie laser. A fort éclairement, le plasma produit par impulsion laser ultra-brève génère un rayonnement de courte longueur d'onde en raison de sa température initiale très élevée [5].

Combinant petite taille avec température et densité électronique élevées, le plasma laser est une source idéale pour l'étude de la structure atomique et moléculaire. Il permet notamment d'étudier l'élargissement collisionnel des raies spectrales en minimisant l'effet d'auto-absorption [5].

La connaissance de la physique des plasmas produit par laser est exploitée dans le développement de nouveaux procédés. Les mécanismes mis en jeu dans l'ablation laser sont complexes [5].

II- 3. Plasmas LIBS et applications :

La spectroscopie du plasma induit par LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [1] est une technique d'analyse en plein essor grâce à plusieurs atouts. La LIBS permet de faire des mesures rapides sous air ambiante et sans préparation de l'échantillon. Les mesures quasiment non-destructives et sans contacts sont prometteurs pour de nombreuses applications, notamment pour le contrôle in situ des procédés industriels, le contrôle de qualité et la surveillance de l'environnement. Cependant la précision des mesures est souvent médiocre l'analyse LIBS est plutôt qualitative ou semi-qualitative pour de nombreux matériaux. La faible précision est due aux difficultés à étalonner la mesure. Particulièrement conditionnée par des effets de matrice, l'analyse LIBS nécessite un étalonnage avec des étalons de composition proche de matériau à analyser ; pour lever ce verrou, des procédés d'analyse LIBS ont été proposées d'analyse LIBS ont été proposées. Basée sur la modélisation du spectre

d'émission du plasma laser, la composition est déduite du meilleur accord entre spectres calculé et mesuré [5].

La spectroscopie LIBS se caractérise par sa simplicité de mise en œuvre. En effet, un système LIBS basique ne requiert que quelques éléments pour fonctionner ; un laser pulsé une lentille de focalisation, un système de collecte de signal, un spectromètre et un ordinateur.

Il existe bien sûr des appareillages LIBS plus sophistiqués, qu'on peut rencontrer dans des laboratoires des recherches travaillant avec cette technique partout dans le monde [1], [5].

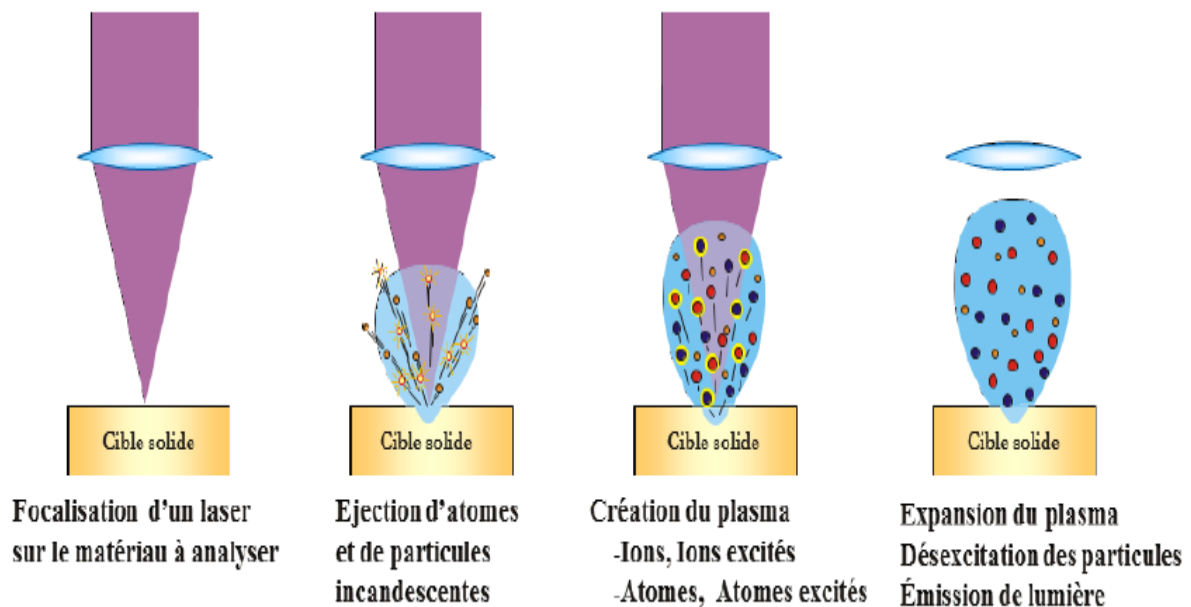


Figure II.4 : Principe de la création d'un plasma LIBS

II- 3.1 Applications :

- *L'analyse in situ* : est généralement associée à l'analyse rapide et à distance. Les systèmes doivent être adaptés aux contraintes du procédé industriel afin de permettre l'analyse dans des milieux peu accessibles à l'homme avec parfois des ambiances chaudes, corrosives ou radioactives, ils

peuvent être associés à des dispositifs intelligents permettant de répéter la position de l'échantillon et d'ajuster la distance de focalisation.

Les applications sont essentiellement centrées sur l'industrie de métallurgie, de l'extraction minière, de la chimie. Il peut s'agir de contrôler en ligne la fabrication d'alliages (en analysant directement en ligne la composition de bain de métal ou de verre fondu), de tirer des matériaux (déchets d'aluminium, rebuts et scories, produits miniers), ou de suivre en ligne des procédés industriels chimiques ou pétrochimiques [7].

- L'industrie du carbone : est aussi un moteur important du développement de système LIBS d'analyse en ligne, afin de mesurer la composition ou la teneur en cendres de la matière première et de pouvoir contrôler la combustion. En fin, citons la mise au point d'instruments LIBS pour contrôler les influents industriels liquides [7].

- Le domaine nucléaire : il est possible de rencontrer des matériaux fortement radioactif, d'autres très corrosifs ou à haute température ou même les trois simultanément. La LIBS présente donc un grand intérêt dans le domaine nucléaire car elle permet de faire des analyses in situ malgré les enceintes de confinements.

Autre exemple, dans le cadre du procédé de vitrification des déchets nucléaire, une instrumentation spécifique a été étudiée puis installée pour effectuer du contrôle de procédé [7].

- La fusion thermonucléaire : un instrument et des mesures associées à l'intérieur du Tokamak à une distance de 15 mètres à travers un hublot.

Ces essais ont permis de détecter certains éléments (carbone, hydrogène...) présents sur une tuile de protection de l'intérieur du Tokamak, afin d'en diagnostiquer la contamination [7].

- L'environnement : La possibilité de faire des mesures de terrain avec des instruments compacts a très tôt motivé le développement de la LIBS pour la surveillance de l'environnement, qu'il s'agisse de l'air, des eaux ou des sols. Pour ces applications, ce sont en général les pollutions par les métaux lourds qui sont recherchées.

Les sols et les roches constituent également un champ d'applications important de la LIBS. Ainsi, on peut cartographier rapidement et sur place la pollution d'un site, à l'aide d'un instrument LIBS portable, fibré, voire embarqué dans un véhicule.

En fin, la LIBS est une technique bien adaptée au tri rapide des matériaux. Elle trouve donc de plus en plus d'applications dans le domaine du tri et de recyclage de déchets [7].

- La micro-analyse : La microsonde LIBS est destinée à réaliser des images de répartition des éléments à la surface de matériaux avec une résolution d'environ 1 à 10 μm . La concentration des éléments en chaque point de l'image peut être déterminée après étalonnage avec une détection pouvant aller selon l'élément, jusqu'à la dizaine de ppm (1ppm=0.0001% ou 1 atome pour 1 million).

L'intérêt particulier de cet instrument est de pouvoir réaliser ces images avec une préparation de l'échantillon moins contraignante que pour d'autres techniques. L'appareil est assez simple d'utilisation et permet des mesures très rapides (quelques minutes). Dans ce domaine, la direction de l'énergie nucléaire

développe des méthodes et des instruments principalement pour ces besoins propres, par exemple un instrument dédié (microsonde LIBS) pour étudier les phénomènes d'hydruration des matériaux nucléaires [7].

- La sécurité civile et militaire, la contrefaçon : De par sa réponse immédiate, et son caractère portable ou sa capacité d'analyse à distance.

La technique LIBS est très bien adaptée à l'analyse de terrain pour des applications de sécurité civile ou militaire, et criminalistique ou même de lutte contre la contrefaçon... La LIBS permet aussi d'identifier des contaminations de surface par des toxiques chimiques de guerre. L'identification est alors basée sur la détection de combinaisons d'atomes caractéristiques des molécules toxiques. La technologie LIBS permet également de contribuer à la lutte contre la contrefaçon en permettant la réalisation d'outils très portables capable de vérifier immédiatement et sur le terrain la composition chimique d'objets potentiellement contrefaits [7].

- La biologie : La détection par LIBS d'agents biologiques, bactéries, virus... est basée sur la présence de biomarqueurs caractéristiques de l'agent en question. Pour faire la distinction entre ces différents agents on fait appel à des traitements statistiques qui utilisent des bases de données réalisées au préalable. Pour éviter toute perturbation du signal lié au milieu, la détection par LIBS peut être associée à des techniques de sa séparation, de plus en plus d'études portent sur l'utilisation de la LIBS pour la détection précoce d'agents pathogènes dans les hôpitaux [7].

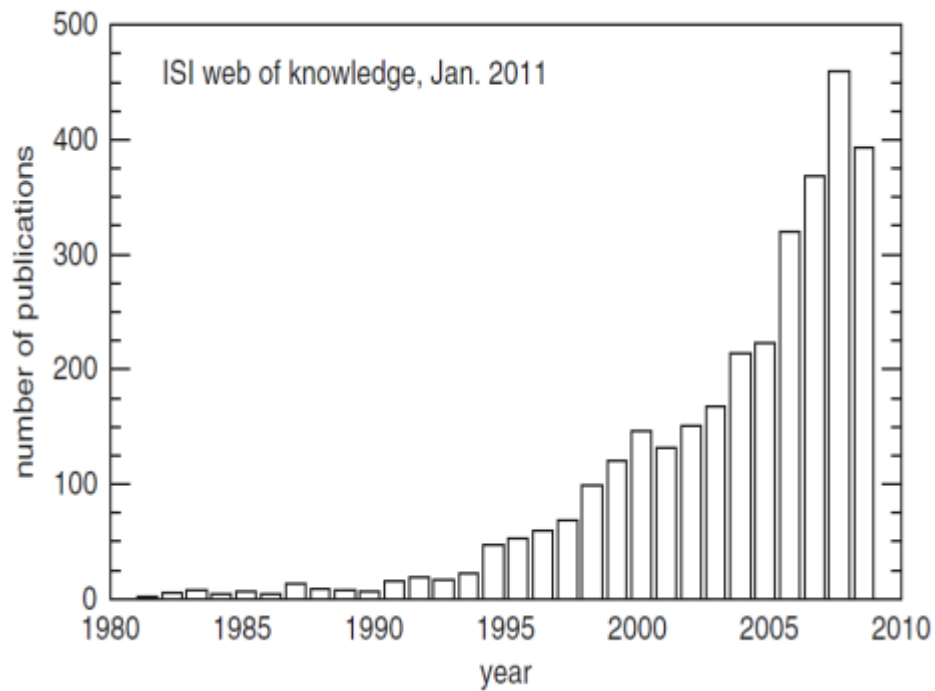


Figure II.5 : Nombre de publications sur la LIBS depuis 1980 (extrait de Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications, R. Noll, Springer, 2012).

II – 3.2 Montage expérimental utilisé :

À l'Institut Lumière Matière à l'université Lyon 1. Un montage standard, typiquement utilisé, est illustré à la figure (II.6). Un laser Nd: YAG permet l'ablation avec des impulsions ultraviolettes (266 ou 355 nm) de quelques nanosecondes de durée. L'énergie par impulsion est typiquement de 10 à 50 mJ. Un obturateur mécanique est utilisé pour contrôler le tir laser sur un échantillon. Les impulsions laser sont focalisées sur la surface de celui-ci par une lentille ayant une distance focale de 5 cm. L'émission du plasma créé est collectée par un système optique à deux lentilles et est couplée à un spectromètre à échelle via une fibre optique. Le spectromètre est équipé d'une caméra ICCD qui enregistre le spectre d'une manière synchronisée par rapport à l'impact de l'impulsion laser sur l'échantillon [6].

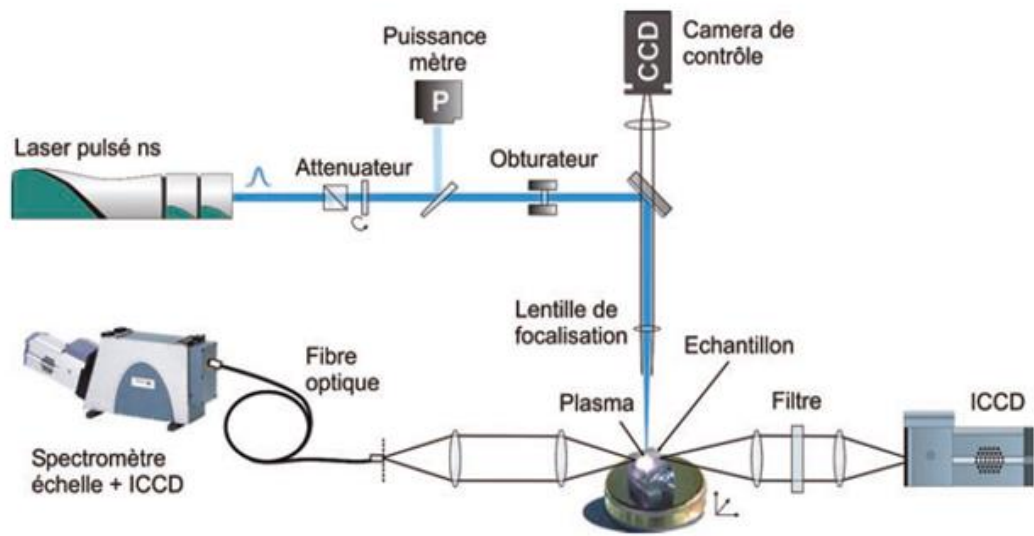


Figure II.6 : Schéma expérimental de la LIBS [6].

Références :

- [1] : Conférence de Mr. Amara (CDTA) Université AbouBekr Belkaid Tlemcen.
- [2] : Thèse : Etude d'un plasma produit par ablation laser. M^{elle} DJAOUANI Nedjwa. Université AbouBekr Belkaid Tlemcen.2013
- [3] : Thèse : Détermination de la température d'un plasma LIBS. M^{elle} BERBAR Zoubyda. Université AbouBekr Belkaid Tlemcen. 2013
- [4] : ISMAEL Nmina,2011, Ph.D.thesis Université Bordeaux1.
- [5] : www.Ip3.univ-mrs.fr/spip.php?rubrique8.
- [6] : Spectroscopie du plasma induit par laser pour l'analyse de matière organique. Jin YU et Vincent MOTTO-ROS- Université de Lyon.
- [7] : LA LIBS : Les applications d'un Laser d'analyse, des systèmes nucléaire à l'exploration spatiale (juin 2014).

Chapitre III

**Bagage théorique pour
diagnostiquer les plasmas**

LIBS

Le but de ce chapitre est de faire une synthèse, assez complète, qui regroupera tous le bagage théorique qu'un chercheur en a besoin pour diagnostiquer un plasma LIBS.

Après avoir fait une recherche bibliographique assez profonde nous avons pu regrouper l'outillage nécessaire pour faire un diagnostic aussi bien en température qu'en densité.

III- 1. Interaction d'un faisceau laser avec la matière

L'interaction d'un faisceau laser de grande puissance avec des matériaux a fait l'objet de beaucoup de travaux de recherche [1]. L'utilisation du laser pour vaporiser, dissocier, exciter ou ioniser la surface des solides a un grand avantage dans l'analyse des échantillons solides. L'irradiation d'une cible solide par un pulse laser de grande puissance conduit à un chauffage local et rapide ainsi qu'à une intense évaporation. Le matériau ainsi ablaté comprime le gaz entourant et conduit à la formation d'une onde de choc. Ce processus implique plusieurs phénomènes dont le chauffage, la fusion, l'évaporation, la dissociation, l'excitation et l'ionisation. Le spectre d'émission du plasma plume peut être enregistré et utilisé pour l'identification et la quantification des espèces présentes dans le matériau ablaté [2].

L'interaction d'un faisceau laser focalisé sur une cible solide est un phénomène complexe qui n'est pas totalement maîtrisé et compris et qui est sous investigations intenses. Le seuil de fluence du plasma LIBS dépend des propriétés de l'échantillon et par voie de conséquence diffère d'un matériau à un autre. Les variables qui affectent l'émission LIBS sont les propriétés du pulse laser, les caractéristiques physiques et chimiques de la cible solide ainsi que la composition et la pression de l'environnement qui entoure la cible [1], [2]. Toutes ses paramètres doivent être optimisés lorsqu'on effectue des expériences LIBS.

III- 1.1. Vaporisation induite par laser :

On sait que l'augmentation de l'énergie thermique appliquée à la surface de la cible conduit à une augmentation de la chaleur latente de vaporisation. Dans ces conditions la conduction de l'énergie dans hors le point d'irradiation n'est pas assez rapide pour prévenir la surface de la cible d'atteindre la température d'ébullition ce qui conduit à une évaporation à la surface de la cible. L'énergie moyenne par unité de masse acquise par une fine couche du métal en fusion est donnée par [3], [4] :

$$E_{moy} = \frac{F\tau}{d} (a\tau)^{-1/2} \quad \text{EQ (III.1)}$$

Dans cette équation :

d: représente la densité massique de l'échantillon

a : la diffusivité thermique

τ : la durée du pulse laser et F sa puissance.

Pour qu'il y ait une évaporation il faut que l'énergie déposée à cette couche doive être supérieure à la chaleur latente de vaporisation de la cible L_v .

La surface du matériau atteint la température de vaporisation dans un temps très court τ_v qui est donné par l'expression suivante [3] :

$$\tau_v = \pi K d C \frac{(T_v - T_0)^2}{4F^2} \quad \text{EQ (III.2)}$$

Où K : la conductivité thermique

C : la capacité calorifique par unité de masse

d : la densité massique

F : la puissance du laser

T_v , T_0 : sont respectivement, la température de vaporisation et la température initiale.

Cette équation est utile pour estimer la température de la surface de la cible et la profondeur de la vaporisation.

Dans le cas simple d'une puissance constante F et matériau qui a un grand coefficient d'absorption, la température à la surface du métal après un certain temps τ_v est donnée par :

$$T_s = \frac{2F}{K} \left(\frac{a\tau_v}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{EQ (III.3)}$$

III- 1.2. La génération du plasma :

Lorsqu'un faisceau laser irradie la surface d'une cible solide il cause l'arrachage d'une partie du métal par fusion, la vaporisation et la formation d'un plasma plume. Le plasma LIBS a une durée de vie courte avec une évolution rapide des paramètres caractéristiques. Les caractéristiques du plasma plume dépendent du pulse laser, de la composition de l'échantillon ainsi que des conditions atmosphériques [5].

La vapeur chaude du plasma peut interagir avec l'atmosphère entourant de deux façons :

1. L'expansion de la vapeur chaude qui est à haute pression conduit une onde de choc dans l'atmosphère,
2. L'énergie est communiquée à l'atmosphère par une combinaison de : conduction thermique, transfert radiatif, chauffage et onde de choc. L'évolution postérieure du plasma dépend de l'irradiation, la taille de la vapeur, la composition de la cible, la composition et la pression du gaz ambiant ainsi que la longueur d'onde du laser. Les plus importantes quantités telles que le Transfer radiatif, la pression surfacique, la vitesse et la température du plasma sont

fortement influencées par la nature du plasma. Le plasma est initié et soutenu par absorption de Bremsstrahlung inverse.

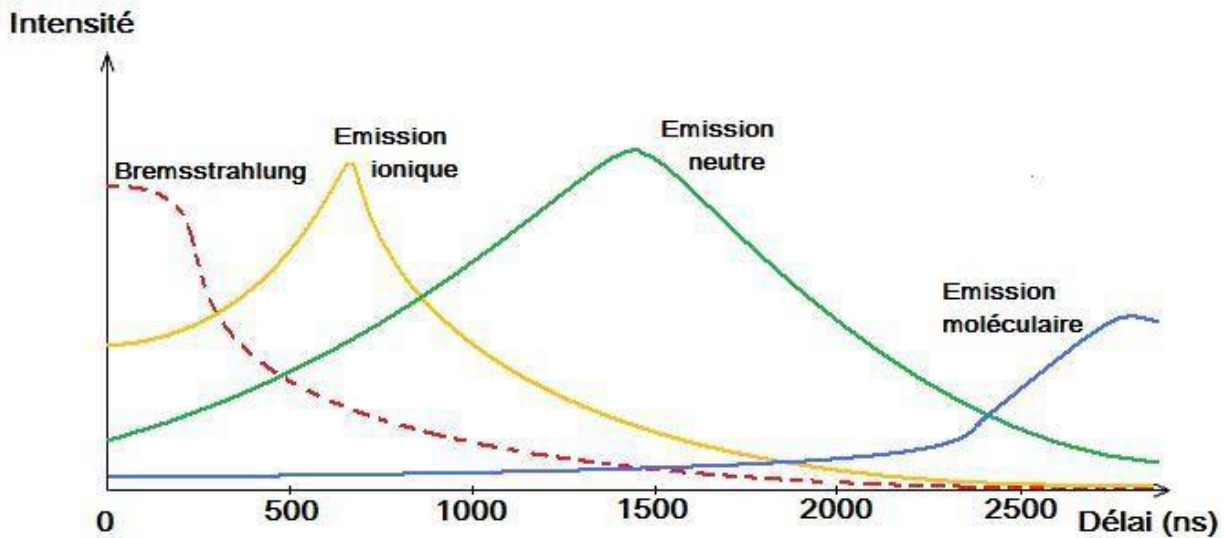


Figure III.1 : Profils temporels (indicatifs en intensité) associés à une ablation laser nanoseconde à des fluences laser situés dans la gamme de quelques dizaines de GW.cm^{-2} [11]

III- 2. La température du plasma :

La connaissance de la température qui règne au sein du plasma est vitale pour la compréhension des phénomènes de dissociation, excitation et d'ionisation qui prennent place dans le plasma.

La méthode qui est usuellement utilisée pour la détermination de la température d'excitation du plasma est la méthode graphique de Boltzmann. Dans cette méthode l'intensité relative des espèces thermométriques est mesurée et utilisée pour le calcul de la température d'excitation du plasma en assumant un équilibre thermodynamique local (ETL). Pour qu'un équilibre thermodynamique local règne dans le plasma il faut que la densité du plasma soit assez élevée pour que les taux collisionnels soient plus importants que les taux radiatifs.

La température du plasma peut être déterminée à partir du rapport d'intensité de raies émises par :

1. neutre – neutre.
2. ion – neutre, usuellement pour un même élément.

Si le plasma est en ETL, alors les intensités observées des états excités I_{mn} est proportionnelle à la densité des atomes neutres ou les ions de cet élément.

Le rapport d'intensité de deux raies issues d'un même élément atomique est donné par cette expression [5] :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2 U_2 N_1}{A_2 g_2 \lambda_1 U_1 N_2} \exp^{-\frac{E_1 - E_2}{K_B T}} \quad \text{EQ (III.'4)}$$

Dans cette équation l'indice 1 désigne la première raie et l'indice 2 la seconde raie. Les deux raies sont issues du même état d'ionisation donc les fonctions de partitions U_1 et U_2 sont les mêmes.

De même les densités des particules dans l'état fondamental $N_1=N_2$.

Donc le rapport d'intensité ci-dessus est simplifié et s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp^{-\frac{E_1 - E_2}{K_B T}} \quad \text{EQ (III.5)}$$

La précision de la température déterminée est meilleure lorsque l'écart d'énergie $E_1 - E_2$ des niveaux supérieurs des deux raies est grand. La précision peut être améliorée en choisissant plusieurs paires de raies et en prenant la moyenne [7].

Bekefi en 1976 donne l'expression de l'intensité d'une raie spectrale qui s'écrit de la manière suivante [8] :

$$I = \frac{hcgAN}{4\pi\lambda U} \exp^{-\frac{E}{KT}} \quad \text{EQ (III.6)}$$

Où : h : est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière,

λ : la longueur d'onde de la transition optique entre les deux niveaux dont est issue la raie,

g : le poids statistique du niveau supérieur,

U : la fonction de partition,

A : le coefficient d'Einstein pour la désexcitation spontanée,

N : la densité totale d'atomes de l'élément considéré,

K : la constante de Boltzmann,

T : la température électronique.

Si on applique une échelle logarithme des deux côtés de cette égalité on obtient :

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{Ag}\right) = -\frac{E}{KT} + \ln\left(\frac{hcN}{4\pi U}\right) \quad \text{EQ (III.7)}$$

Le dernier terme de cette équation est constant pour une espèce donnée. Donc si on trace $\ln(I\lambda / Ag)$ en fonction de E pour un nombre de raies spectrales d'émission on obtiendra une droite de pente $(-1 / KT)$ et qui coupe l'axe des ordonnées en $\ln(hcN / 4\pi U)$. Donc en mesurant la pente de la droite on peut estimer la température électronique du plasma.

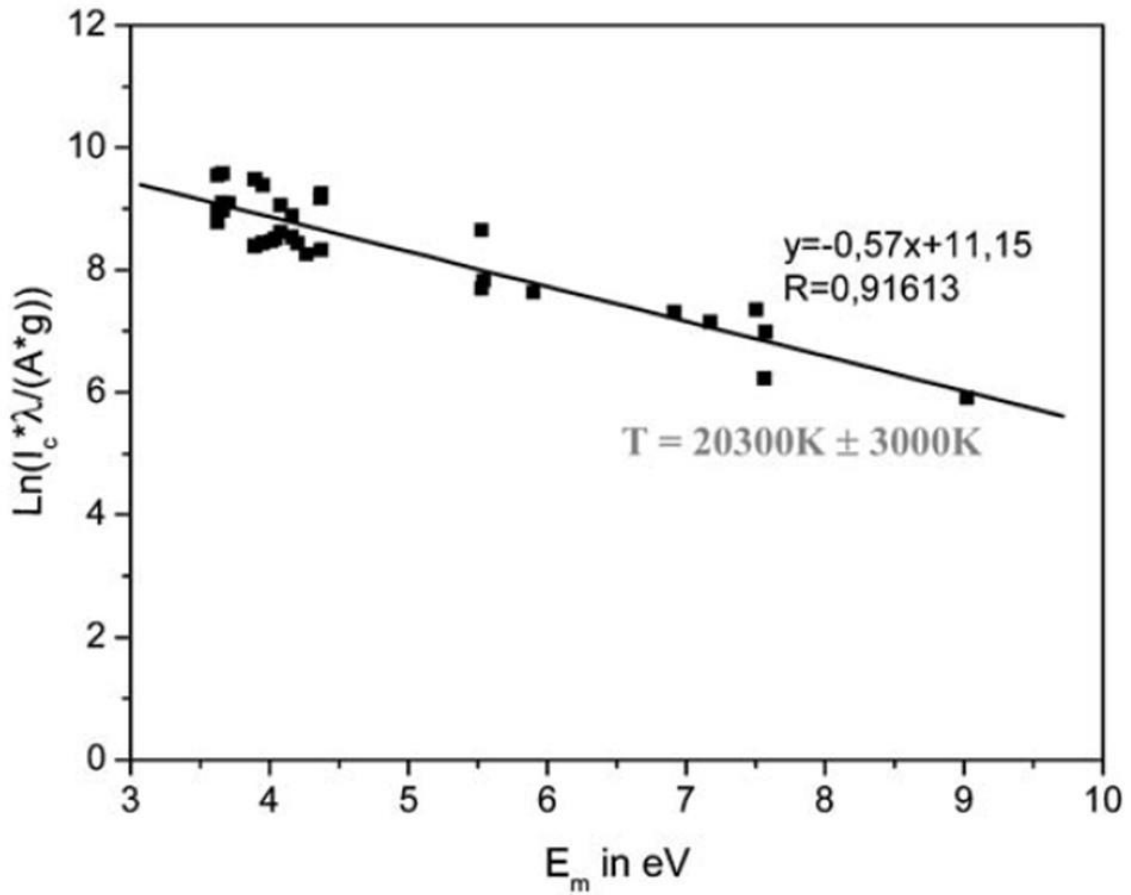


Figure III.2 : Tracé de Boltzmann à partir des raies Ar+ d'un plasma de soudage ATIG. [10]

Exemple de graphe de Boltzmann généré dans le cas d'un acier étalon [11].

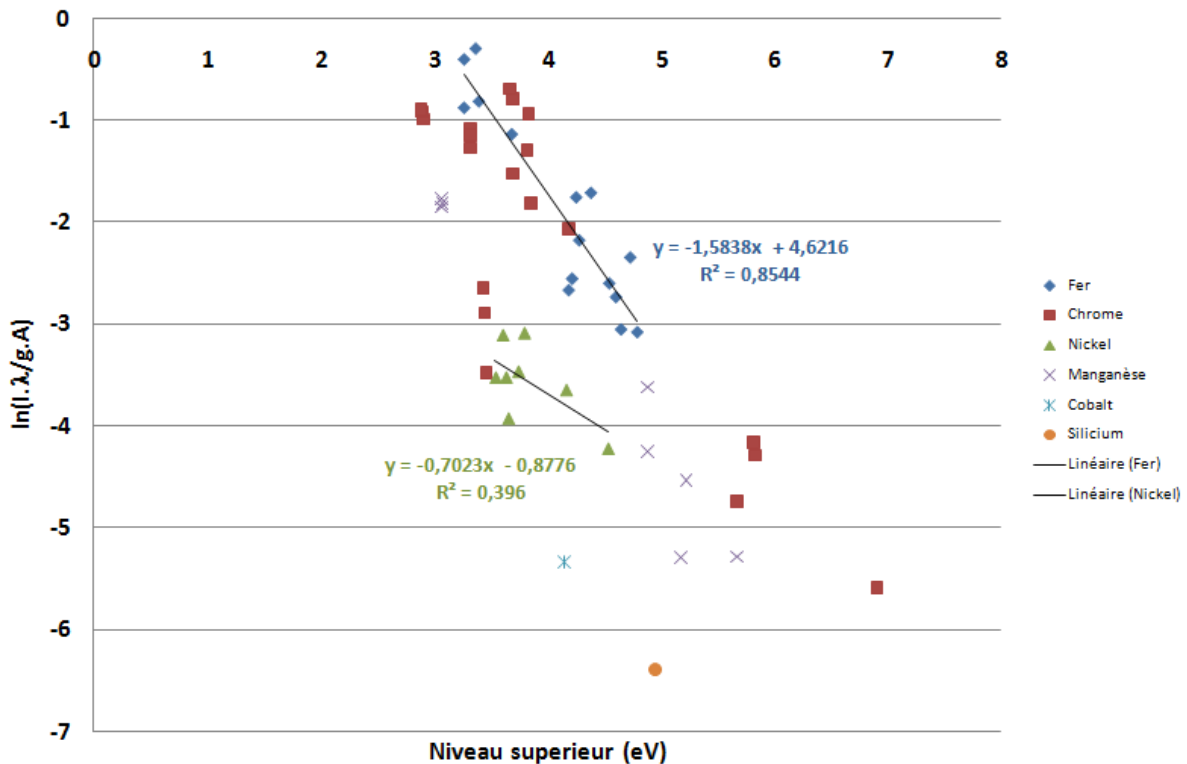


Figure III.3 : Graphe de Boltzmann obtenu sur un alliage certifié à partir de raies atomiques associées au fer, chrome, nickel, manganèse et cobalt.

Cette figure montre, que si l'information apportée par les graphiques de Boltzmann est généralement riche, tous les éléments analysés ne répondent pas de la même manière au traitement effectué.

On voit par exemple que les résultats obtenus pour le fer (élément très populaire dans les études CFLIBS [11]) sont de bonne qualité : les points présentent une dispersion raisonnable, et le très grand nombre de transitions disponibles (plus de 1800 entre 250 et 600 nm ! [11]) et bien connues permet de choisir des transitions bien espacées en énergies (pour les niveaux hauts) [11].

En revanche, les résultats obtenus sur le nickel sont beaucoup plus resserrés en énergie et il est difficile compte tenu de la dispersion de parler de véritable tendance (et donc d'extraire une température d'excitation fiable !). Quant aux éléments comme le cobalt ou le silicium, une seule transition ayant été intégrable dans un graphique de Boltzmann, il est inenvisageable de déterminer a priori leur température d'excitation à l'aide de cette méthode [11].

III- 3. La densité électronique du plasma :

Un autre paramètre important dans la caractérisation du plasma est bien la densité électronique. L'analyse directe des élargissements et décalages Stark des raies est très utilisée en LIBS pour déduire la densité électronique du plasma, en vertu de leur dépendance linéaire par rapport à cette dernière. Il suffit dès lors de disposer de l'élargissement (décalage) Stark observé pour une raie dans un plasma de densité connue, pour déduire la densité électronique recherchée. Il faut néanmoins veiller du fait de la faible dépendance en température électronique à choisir une référence fondée sur un plasma exhibant une température électronique proche de celle du plasma LIBS considéré [11].

L'hypothèse généralement formulée pour ce diagnostic est que l'effet Stark est la principale contribution à l'élargissement d'une transition. Plusieurs autres effets participent en réalité à ce phénomène (élargissement naturel, doppler (dû à la température du milieu), Van der Waals, ou résonnant (dus aux collisions avec les atomes neutres du milieu)), mais à pression atmosphérique et dans les conditions rencontrées en LIBS, il a été démontré que cette approximation était tout à fait justifiée [11].

Pour effectuer ce diagnostic, une raie isolée et la plus optiquement fine possible devrait être un critère de choix. L'élargissement à mi-hauteur de l'émission considérée est alors le reflet de la valeur de la densité électronique du milieu suivant la relation suivante [11] :

$$\omega_{raie} \sim \left[1 + 1.75A(1 - 0.75R) \times \omega \times \frac{n_e}{n_{e,0}} \right] \quad \text{EQ (III.8)}$$

Où : ω_{raie} : est l'élargissement de la raie,

A : est le paramètre d'impact ionique de celle-ci, et ω son élargissement pour une densité électronique de référence ($n_{e,0}=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas de transitions neutres, et 10^{17} cm^{-3} dans le cas de transitions ioniques),

R : le rapport entre la distance moyenne inter ionique et la longueur de Debye [11].

On peut aussi déterminer la densité électronique du plasma LIBS à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM : The full width at half maximum) de la raie élargie par effet Stark, notée $\Delta\lambda_{1/2}$.

La FWHM pour les raies émises par des ions une fois ionisés est donnée par [8] :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\frac{n_e}{10^{16}} + 3.5\alpha\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4}\left(1 - 1.2N_D^{-1/3}\right) \times \omega \times \frac{n_e}{10^{16}}$$

EQ (III.9)

Alors que pour des raies émises par des atomes neutres, la FWHM est donnée par [8] :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\frac{n_e}{10^{16}} + 3.5\alpha\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4}\left(1 - 0.75N_D^{-1/3}\right) \times \omega \times \frac{n_e}{10^{16}}$$

EQ (III.10)

Où : ω : est l'impact électronique,

α : le paramètre d'élargissement,

n_e : est la densité électronique en cm^{-3} ,

D : est le nombre de particules dans la sphère de Debye.

Le premier terme à droite de ces deux équations représente la contribution de l'élargissement électronique alors que le second terme est la correction de l'élargissement ionique.

L'expression de N_D est donnée par [8], [5]:

$$N_D = 1.72 \times 10^{19} \frac{T_e(eV)}{n_e(cm^{-3})} \quad \text{EQ (III.11)}$$

Nous remarquons alors que la contribution du second terme des deux équations FWHM est petite. On peut alors écrire :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \frac{n_e}{10^{16}} \quad \text{EQ (III.12)}$$

La détermination de la densité électronique par cette méthode est indépendante qu'on a un équilibre thermodynamique local (ETL) ou pas.

Références :

- [1] : J. A. Aguilera and C. Aragón, *Spectrochim. Acta Part B* 59 1861, 2004.
- [2] : L.M. Cabalin, J.J. Laserna, *Spectrochimica Acta Part B* 53, 723730, 1998.
- [3] : J. Ready, << Effect of high power laser radiation >>, New York: academic press, 1971
- [4] : Lieselotte MoenkeBlankenburg « Laser Microanalysis » mets New-York : academic press , 1989.
- [5] : G. Abdellatif and H. Imam, *Spectrochimica Acta Part B.* 57: 11551165, 2002.
- [6] : K. Müller and H. Stege, *Archaeometry* 45(3), 421–433, 2003.
- [7] : J.H. Cho et al., *Biosci Biotechnol Biochem* 65(10), 222632, 2001.
- [8] : Bekefi, G. « Principles of Laser Plasmas » mets New-York : academic press 1976
- [9] : Q.L. Ying et al., *Cell.*;115(3):28192. 2003
- [10] S. Leconte et al., *Sci. Technol. Weld. Join.* 11, 389, 2006.
- [11] : G. Travaillé, Thèse de Doctorat « Spectroscopie LIBS sans étalonnage. Examen critique et applicabilité à l'analyse de sols pollués. », 2010.

Conclusion

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés aux plasmas LIBS et à leurs diagnostics. Notre but était d'illustrer les méthodes employées pour diagnostiquer aussi bien la température et la densité d'un plasma LIBS. Nous avons également définis tout le bagage théorique nécessaire pour ces méthodes qu'un chercheur en LIBS en a besoin.

Les majorités des méthodes que nous avons exposés dans notre mémoire, et d'ailleurs les plus utilisés en littérature par la communauté LIBS, assument que le plasma LIBS est en équilibre thermodynamique local.

Cependant, si on s'intéresse aux plasmas LIBS dans sa phase de création, l'imposition d'un équilibre thermodynamique local est n'est pas tout à fait vraie et fait l'objet de quelques études qui recommandent le modèle collisionnel-radiatif pour la détermination des paramètres du plasma LIBS. Donc il serait intéressant (mais bien compliqué !) d'en prendre compte.

Résumé

La spectroscopie d'émission du plasma induit par laser conduit à la technique LIBS. Acronyme qui signifie *Laser induced Breakdown Spectroscopy*. Dans cette technique, un petit plasma est généré en focalisant une impulsion laser sur un échantillon d'intérêt, qu'il soit solide, liquide ou gazeux. L'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma permet d'identifier et de quantifier les éléments contenus initialement dans le volume ablaté de l'échantillon. La connaissance des paramètres du plasma tels que la température et la densité est vitale c'est pourquoi nous nous sommes intéressés dans ce mémoire aux diagnostics des plasmas LIBS. Nous avons illustré les méthodes de diagnostics de la température et de la densité du plasma LIBS avec tout le bagage théorique qu'un chercheur en LIBS en a besoin.

Mots clés : plasmas LIBS - diagnostics spectroscopiques - température électronique - densité du plasma.

Abstract

Emission of laser-induced plasma leads to the LIBS technique, acronym for laser-induced break down spectroscopy In this technique, a small plasma is generated by focusing laser on a sample of interest, whether solid, liquid or gaseous pulse The spectral analysis of the light emitted by the plasma is used to identify and quantify the components originally contained in the sample volume ablated. Knowledge of plasma parameters such as temperature and density is vital which is why we were interested in this memory to LIBS plasmas diagnostics. We have illustrated the diagnostic methods of the temperature and density of plasma LIBS with all the theoretical background that a researcher LIBS needed.

Key words: LIBS plasmas - spectroscopic diagnostics - Electronic temperature - plasma density