



Etudes physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires

Rawad Saad

► To cite this version:

Rawad Saad. Etudes physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires. Plasmas. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0172 . tel-01150669

HAL Id: tel-01150669

<https://theses.hal.science/tel-01150669>

Submitted on 11 May 2015

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

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

THESE PRESENTEE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

SPECIALITE : LASER, MATIERES ET NANOSCIENCES

Par

Rawad SAAD

**Etudes physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse
quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires**

Sous la direction de : Bruno BOUSQUET
(Encadrant : Daniel L'HERMITE)

Soutenue le 24 octobre 2014

Membres du jury :

M. CANIONI Lionel
Mme DELEPINE-GILON Nicole
M. BULTEL Arnaud
M. YU Jin
M. HERMANN Jörg
M. MAUCHIEN Patrick

Professeur - Université de Bordeaux	Président
Maître de Conférences - Université Lyon 1	Rapporteur
Maître de Conférences - Université de Rouen	Rapporteur
Professeur - Université Lyon 1	Examineur
Directeur de recherche-Université Aix-Marseille	Examineur
Ingénieur/Chercheur - CEA Saclay	Invité

Résumé :

Titre : Etudes physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires

La LIBS (**L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy) est une technique d'analyse multi-élémentaire basée sur la spectroscopie d'émission optique sur plasma créé par laser. Elle est bien adaptée pour l'analyse en milieu hostile notamment dans l'industrie nucléaire. Des mesures quantitatives sont fréquemment réalisées sur des échantillons solides ou liquides mais, dans certains cas, des comportements atypiques des signaux émis par le plasma ont été observés dans les expériences LIBS. Afin d'éviter ou de limiter d'éventuelles conséquences sur la précision des mesures, il est nécessaire d'améliorer la compréhension de ces phénomènes. L'objectif des travaux effectués dans le cadre de cette thèse est d'étudier les réactions chimiques se produisant à l'intérieur d'un plasma généré par laser lors d'une analyse LIBS.

Des expériences sur un matériau modèle, d'aluminium métallique pur, ont eu pour but de mettre en évidence la dynamique des recombinaisons moléculaires en fonction du gaz ambiant utilisé par l'étude de l'évolution temporelle des raies d'émission atomiques Al I et des bandes moléculaires AlO et AlN. Un effet d'excitation collisionnelle a été mis en évidence pour un niveau électronique particulier de l'aluminium dans le cas d'une ambiance d'azote. Cet effet disparaît sous air. Des expériences d'imageries de plasma ont été menées pour localiser spatialement les zones où se déroulent ces recombinaisons et des effets spectaculaires de projection de particules ont été mis en évidence.

Mots-clés : LIBS ; recombinaisons moléculaires ; excitation collisionnelle ; imagerie ; plasma.

Abstract:

Title: Physico-chemical studies of laser-induced plasmas for quantitative analysis of materials in nuclear systems

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a multi-elemental analysis technique very well suited for analysis in hostile environments particularly in the nuclear industry. Quantitative measurements are frequently performed on liquid or solid samples but in some cases, atypical signal behaviors were observed in the LIBS experiment. To avoid or minimize any impact on measurement accuracy, it is necessary to improve the understanding of these phenomena. In the framework of a three-year PhD thesis, the objective was to study the chemical reactions occurring within laser-generated plasma in a LIBS analysis.

Experiments on a model material (pure aluminum sample) highlighted the dynamics of molecular recombination according to different ambient gas. The temporal evolution of Al I atomic emission lines and molecular bands of AlO and AlN were studied. A collisional excitation effect was identified for a peculiar electronic energy level of aluminum in the case of a nitrogen atmosphere. This effect disappeared in air. The aluminum plasma was also imaged during its expansion under the different atmospheres in order to localize the areas in which the molecular recombination process takes place. Spectacular particle projections have been highlighted.

Keywords: LIBS; molecular recombination; collisional excitation; imagery; plasma.

Remerciements

Trois ans de thèse ... ça passe vite, très vite !

Les personnes à remercier sont nombreuses et j'espère que ceux qui ne seraient pas nommés ici savent que je ne les oublie pas !

Je tiens tout d'abord à remercier mes parents sans qui je n'aurai jamais effectué toutes ces années d'études. A une distance de 3200 km, Pierre, Suzanne, Rayane et Reem, vous m'avez toujours encouragé et supporté surtout pendant les derniers quelques mois de ma thèse. C'est un grand plaisir pour moi de vous dédier ce travail.

Ninette, Michel, Tony et Betty, malgré nos différentes localisations géographiques entre Paris, Beyrouth et Québec, votre support moral m'a donné une force motrice qui m'a aidé à franchir tous les obstacles.

Elie, Charly et Rony mes « frères » que j'ai partagé avec eux tous les hauts et les bas pendant ces trois années, je vous remercie énormément. Sans vos mots, vos encouragements et surtout vos prières je n'aurai pas pu briser les barrières les plus complexes.

Les voisins et les amis dont j'ai rencontré durant les trois ans de mon séjour à la Maison du Liban, ça sera difficile de vous nommer un par un, je tiens à vous remercier tous pour les bons moments qu'on avait passé ensemble. Ils resteront inoubliables !

Bien entendu, un thésard n'est pas vraiment un thésard sans son directeur de thèse. Je voudrai donc remercier Bruno BOUSQUET de l'Université de Bordeaux qui a accepté de diriger cette thèse au cours des trois années. Et encore, je ne peux pas oublier mon co-directeur de thèse, Daniel L'HERMITE, qui m'a accompagné quotidiennement au CEA pour découvrir ce large domaine très intéressant. Merci beaucoup pour la qualité de ton encadrement et ta gentillesse qui m'ont motivé de m'accomplir dans le travail de thèse. Ta patience, ta compréhension et ton support moral sont inoubliables surtout pendant les derniers mois de cette thèse. Je te remercie énormément !

Ce travail de thèse a été effectué dans le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE) du CEA Saclay. Je remercie Thomas VERCOUTER, chef du laboratoire, qui m'a fait en sorte que tout se déroule dans les meilleures conditions. Je tiens encore à remercier toute l'équipe LIBS du LANIE : Jean-Baptiste, Jean-Luc, Nadine, Evelyne, Céline, Jessica, Maria et Chirelle. Je remercie particulièrement Christian LASCOUTOUNA pour son aide et son expérience sans oublier l'affiche sur la porte de son bureau : « Ici le possible est déjà fait ; l'impossible est en cours ; pour les miracles prévoir 48H de délai ».

Liste des figures

- Figure I-1 Evolution temporelle de l'émission du plasma (jaune) comprenant d'une part celle du continuum (noir) et celle des atomes (bleu). La porte d'acquisition du signal LIBS est indiquée en rouge
- Figure I-2 Schéma de principe de la LIBS
- Figure II-1 Droites d'étalonnage à partir de la raie du cuivre à 327,396 nm pour quatre matrices associées à quatre types d'alliages métalliques riches en aluminium (bleu), en fer (rose), en nickel (jaune) et en plomb (rouge)
- Figure II-2 Le rendement d'atomisation du cuivre en fonction de la concentration atomique du cuivre dans une matrice riche en fer
- Figure II-3 Rendement d'atomisation avec (vert) et sans (bleu) correction relative à l'auto-absorption pour sept raies spectrales du fer dans un alliage riche en fer
- Figure III-1 Schéma du montage expérimental LIBS utilisé pour notre étude
- Figure III-2 Disposition des deux tuyaux lors du soufflage des gaz
- Figure III-3 Photographies des 25 cratères obtenus lors des analyses LIBS sous différentes atmosphères
- Figure III-4 Méthode de normalisation temporelle des mesures LIBS
- Figure III-5 Spectres LIBS des raies d'Al obtenus sous air (noir) et sous azote (orange) pour deux délais différents (0,8 μ s et 4,5 μ s)
- Figure III-6 Extraits des spectres LIBS obtenus lors de l'expansion du plasma d'aluminium sous gaz inerte constitué d'un mélange Ar/Ne pour les délais 0,8 μ s et 4,5 μ s
- Figure III-7 Diagramme de Grotrian des transitions radiatives de l'aluminium neutres observées en LIBS

- Figure III-8 Evolution temporelle de quatre raies spectrales de l'aluminium sous azote. Les niveaux supérieurs des transitions sont 61844 cm^{-1} (rouge) et 61748 cm^{-1} (bleu)
- Figure III-9 Extrait de spectre LIBS montrant la bande moléculaire d'AlN détectée lors de l'expansion du plasma sous azote et dont le pic le plus intense est à $507,680\text{ nm}$
- Figure III-10 L'évolution temporelle de la bande moléculaire d'AlN à $507,680\text{ nm}$ sous azote
- Figure III-11 Evolution temporelle des quatre raies d'aluminium sous air
- Figure III-12 Extrait d'un spectre LIBS montrant les bandes moléculaires d'AlO lors de l'expansion dans l'air d'un plasma d'aluminium
- Figure III-13 Evolution temporelle de la bande moléculaire d'AlO à $484,210\text{ nm}$ sous air
- Figure III-14 Evolution temporelle de quatre raies de l'atome d'aluminium neutre sous atmosphère de néon (bas) et d'un mélange néon/argon à 50% en volume (haut) à pression ambiante
- Figure III-15 Extrait du spectre LIBS enregistré lors de l'expansion du plasma sous azote. La bande moléculaire d'AlO la plus intense n'est pas détectée
- Figure III-16 Extrait du spectre LIBS enregistré lors de l'expansion du plasma sous air. La bande moléculaire d'AlN n'est pas détectée
- Figure III-17 Evolution temporelle des signaux à $484,210\text{ nm}$ (noir) et à $507,680\text{ nm}$ (orange) correspondant aux bandes moléculaires d'AlO et d'AlN, respectivement, lors d'une expansion dans l'air
- Figure III-18 Evolution temporelle des raies d'aluminium issues du niveau d'énergie supérieur 61844 cm^{-1} sous trois atmosphères de gaz : air, azote et mélange argon/néon
- Figure III-19 Comparaison des évolutions temporelles des raies d'aluminium issues du

niveau d'énergie supérieur 61748 cm^{-1} sous les trois atmosphères de gaz : air, azote et mélange argon/néon

- Figure IV-1 Schéma du montage expérimental utilisé pour l'imagerie du plasma
- Figure IV-2 Images du plasma sans filtres sous Ar-Ne pour différents délais après l'impulsion laser
- Figure IV-3 Images du plasma sans filtres sous néon pour différents délais après l'impulsion laser
- Figure IV-4 Images du plasma sans filtres sous air pour différents délais après l'impulsion laser
- Figure IV-5 Images du plasma sans filtres sous azote pour différents délais après l'impulsion laser
- Figure IV-6 Explosion des particules provenant de la zone de l'échantillon en phase liquide
- Figure IV-7 Images du plasma avec filtres sous air pour différents délais après l'impulsion laser
- Figure IV-8 Images du plasma avec filtres sous azote pour différents délais après l'impulsion laser
- Figure A-1 Spectres LIBS des raies d'Al obtenus sous néon pour deux délais différents : $0,8\text{ }\mu\text{s}$ et $4,5\text{ }\mu\text{s}$

Liste des tableaux

- Tableau III-1 Composition chimique en concentration massique (%) de l'échantillon certifié d'aluminium, Al 198f (TechLab)
- Tableau III-2 Longueurs d'onde et niveaux d'énergie des transitions associées aux raies spectrales de l'aluminium neutre sélectionné dans les spectres LIBS pour les études temporelles
- Tableau III-3 Couples délais/portes utilisés pour la mesure des intensités des raies spectrales
- Tableau IV-1 Caractéristiques des différents filtres interférentiels choisis pour l'imagerie du plasma et espèces chimiques associées

Table des matières

Introduction générale	17
Chapitre 1 : Description théorique des plasmas induits par laser en régime nanoseconde	20
1.1 - Interaction laser-matériau.....	21
1.2 - Mécanismes d'excitation dans le plasma	22
1.3 - Les mécanismes de désexcitation dans le plasma	23
1.4 - L'expansion et l'émission du plasma	24
1.5 - Equilibre thermodynamique d'un plasma induit par laser	25
1.6 - Les élargissements des raies	28
1.7 - Auto-absorption des raies	29
1.8 - Influence des conditions expérimentales.....	30
1.9 - La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)	33
Chapitre 2 : Contexte et objectifs	47
Chapitre 3 : Evolution temporelle des raies atomiques et des bandes moléculaires dans le plasma.....	54
3.1 - Montage expérimental.....	55
3.1.1 - Description du système expérimental	55
3.1.2 - Caractéristiques de l'échantillon	56
3.1.3 - Choix des gaz ambiants.....	57
3.1.4 – Protocole de manipulation	58
3.2 – Analyse des spectres LIBS obtenus lors de l'expansion d'un plasma d'aluminium dans différentes atmosphères	61
3.2.1 - Comparaison des spectres LIBS enregistrés sous air et sous azote.....	61
3.2.2 - Spectres LIBS pour une expansion du plasma d'aluminium dans un mélange de gaz argon/néon	63
3.3 – Etude de l'évolution temporelle des spectres LIBS d'un plasma d'aluminium	65
3.3.1 - Le diagramme de Grotrian pour l'aluminium neutre	65
3.3.2 - Evolution temporelle des raies atomiques d'aluminium neutre et des bandes moléculaires de la molécule AlN sous azote.....	66
3.3.3 - Evolution temporelle des raies atomiques d'aluminium neutre et des bandes moléculaires de la molécule AlO sous air	69
3.3.4 - Evolution temporelle des raies atomiques d'aluminium neutre sous atmosphère de gaz inerte.....	72
3.3.5 - Comparaison entre les gaz ambiants - Discussion.....	74

Chapitre 4 : Evolution de la répartition spatiale des espèces chimiques dans le plasma....	81
4.1 – Expérience d’imagerie du plasma.....	82
4.2 - Images du plasma sans filtre interférentiel.....	84
4.2.1 - Expansion sous atmosphère de gaz neutre	84
4.2.2 - Expansion sous air.....	88
4.2.3 - Expansion sous azote	90
4.3 - Images du plasma avec filtres interférentiels	92
4.3.1 - Expansion sous air.....	93
4.3.2 - Expansion sous azote	95
Conclusion générale.....	97
Annexe A : Spectres LIBS sous néon	101

« Que votre lumière luise ainsi devant les hommes,

afin qu'ils voient vos bonnes œuvres,

et qu'ils glorifient votre Père qui est dans les cieux »

Mat. 5 :16

Introduction générale

Introduction générale

La LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique basée sur la spectroscopie d'émission atomique d'un plasma induit par laser qui permet de réaliser des analyses quantitatives multi-élémentaires. Celles-ci peuvent aussi être mises en œuvre in situ ainsi qu'en conditions extrêmes de température, de pression ou de nocivité, notamment dans le domaine du nucléaire, via des mesures à distance. Elles sont rapides et permettent de quantifier les éléments chimiques sur de grandes gammes de concentrations. Cependant, plusieurs phénomènes peuvent affecter le signal LIBS tels que les fluctuations expérimentales, les interférences spectrales, ou encore les effets de matrice, et conduire ainsi à une dégradation des performances analytiques de la technique.

A l'instar des autres techniques analytiques, la LIBS nécessite un étalonnage préalable qui doit être réalisé en utilisant des échantillons étalons de composition connue et couvrant une gamme de concentrations représentative de celle des échantillons inconnus à analyser. Or, pour les concentrations les plus élevées, c'est-à-dire typiquement à partir de quelques centaines de ppm, les courbes d'étalonnage en LIBS présentent souvent une saturation du signal, principalement associé au phénomène d'auto-absorption, qui peut induire une baisse importante de la précision de l'analyse quantitative de certains éléments chimiques qui entrent dans la composition de l'échantillon à analyser. Et, bien que majoritairement lié à l'auto-absorption du signal LIBS, la saturation du signal aux fortes concentrations peut également être due à la chimie du plasma, hypothèse étayée par la présence de bandes moléculaires souvent observées dans les spectres LIBS. Par conséquent, la présence de réactions chimiques au sein du plasma LIBS peut induire un biais supplémentaire dans les analyses LIBS.

Sur la base de ces observations générales provenant des différents travaux menés en LIBS au cours de ces dernières années, nous avons souhaité, dans le cadre de ce travail de thèse, contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de réactions chimiques se produisant au sein d'un plasma généré par laser lors d'une analyse LIBS. Pour cela, nous avons choisi un échantillon solide d'aluminium pur et différents gaz ambiants afin de collecter des données dans des conditions expérimentales identiques permettant de

comparer les différents résultats. Finalement, nous avons proposé d'exploiter des images de plasma afin de compléter les résultats obtenus à partir des spectres LIBS, le tout pour différents délais après l'impulsion laser

Le mémoire présenté ici est par conséquent organisé de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous décrivons les processus physiques qui régissent la création, l'expansion et l'émission des plasmas induits par laser en régime nanoseconde, en discutant des conditions d'équilibre thermodynamique et de l'influence des conditions expérimentales. Finalement, nous présenterons la technique LIBS ainsi que ses domaines d'application et pointant ses avantages et ses inconvénients.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons le contexte dans lequel s'inscrit ce travail de thèse ainsi que les objectifs de nos recherches.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons la première partie de nos résultats obtenus lors d'expériences de spectroscopie LIBS et plus précisément certains résultats relatifs à l'évolution temporelle des raies atomiques et des bandes moléculaires dans le plasma en expansion dans différents gaz ambiants. L'objectif ici est non seulement de confirmer l'existence de réactions chimiques au sein du plasma LIBS mais aussi de préciser les échelles de temps caractéristiques et enfin de mettre en évidence, le cas échéant, des comportements atypiques pour certaines transitions électroniques.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous montrerons la deuxième partie de nos résultats obtenus cette fois lors d'expériences d'imagerie et plus précisément certains résultats relatifs à l'évolution au cours du temps de la répartition spatiale des espèces chimiques dans le plasma en expansion dans différents gaz ambiants. Cette fois, l'objectif est clairement de compléter les données spectrales en localisant spatialement les atomes et les molécules au cours du temps et avoir ainsi une connaissance plus approfondie du plasma LIBS.

***Chapitre 1 : Description théorique des
plasmas induits par laser en régime
nanoseconde***

Chapitre 1 : Description théorique des plasmas induits par laser en régime nanoseconde

En LIBS (spectroscopie d'émission de plasma induit par laser), l'ablation laser détermine la formation du plasma. Elle représente ainsi la première phase du processus conduisant à l'analyse quantitative d'un matériau. Dans le cadre du travail de recherche présenté ici, nous ne traiterons que le cas de matériaux métalliques soumis à la forte irradiance d'un laser en régime nanoseconde. Ainsi, dès les premiers instants de l'impulsion, l'énergie du laser est transmise à l'échantillon selon un scénario en 5 étapes dont les temps caractéristiques sont [1] :

- 1 fs : les électrons absorbent les photons.
- 100 fs : les électrons sont thermalisés (temps nécessaire pour que les électrons obéissent à la statistique d'équilibre thermique de Fermi-Dirac).
- 1 ps : les électrons se refroidissent et l'énergie est transférée au réseau atomique.
- 10 ps : diffusion thermique dans le matériau (temps nécessaire pour que les phonons obéissent à la statistique d'équilibre de Bose-Einstein).
- 100 ps : la matière est vaporisée et l'ablation du matériau débute.

La vapeur du métal réagit alors avec l'impulsion laser et conduit ainsi à la formation du plasma.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différents processus physiques que l'on peut rencontrer dès les premiers instants de l'impulsion laser jusqu'à l'extinction du plasma.

1.1 - Interaction laser-matériau

A la surface du matériau, différents processus physiques interviennent lors de l'interaction laser-matière. Ainsi, les photons atteignant la surface de la cible sont divisés en deux groupes : certains sont réfléchis par cette surface et d'autres déposent leur énergie sur une petite profondeur dans le matériau. L'absorption de cette énergie par la cible est influencée par les paramètres du faisceau laser et les propriétés physiques du matériau. Ensuite, une partie de l'énergie absorbée par le matériau est diffusée à l'intérieur de la cible

selon le processus de transfert de chaleur. Etant donné que la profondeur de pénétration dans le matériau est inférieure avec un rayonnement UV [2, 3], l'efficacité de l'ablation est plus importante puisque l'énergie du faisceau est déposée dans un volume plus petit. Ainsi, le taux d'ablation est d'autant plus maîtrisé que la longueur d'onde du laser est courte [2, 3].

Dans le cadre de cette thèse, l'énergie du laser de l'ordre de 3 mJ induit la vaporisation du matériau et la libération d'atomes neutres qui sont majoritaires et d'ions une fois ionisés pour la grande majorité d'entre eux ainsi que d'électrons libres, le tout formant une sorte de vapeur métallique au voisinage du matériau cible qui sera finalement excitée par le reste de l'impulsion laser.

1.2 - Mécanismes d'excitation dans le plasma

Les paramètres du laser jouent un rôle important lors de la transformation de la vapeur métallique en plasma. Pour des longueurs d'onde situées dans le domaine infrarouge, l'absorption du rayonnement laser par la vapeur métallique est principalement pilotée par le processus de Bremsstrahlung Inverse (BI). Dans ce cas, un électron libre ayant une certaine énergie cinétique initiale dans la vapeur métallique peut être accéléré en absorbant un photon laser lorsqu'il passe dans le voisinage d'un atome neutre ou d'un ion. Ainsi, l'électron qui a gagné dans ce processus une certaine quantité d'énergie cinétique peut ensuite ioniser des atomes par collisions. A l'inverse, pour des longueurs d'onde UV, cette absorption est principalement due au processus d'ionisation multi-photonique (MPI) [4, 5] car l'absorption associée à l'excitation radiative des atomes et/ou des ions est considérée négligeable [6], ce qui est le cas dans nos conditions expérimentales. Dans le cas du processus MPI, l'atome peut absorber simultanément plusieurs photons si bien que l'énergie transmise à l'électron peut conduire à la libération de ce dernier et donc à l'ionisation de l'atome. Ce mécanisme est d'autant plus important que l'énergie du laser est élevée et que la longueur d'onde est petite. Les deux phénomènes cités – BI et MPI – sont à la base du déclenchement d'une ionisation rapide par avalanche électronique de la vapeur métallique et conduisent ainsi à la formation du plasma.

Jusqu'à la fin de l'impulsion laser, la vapeur excitée en expansion continue à absorber le rayonnement laser. Dans ce cas, nous avons affaire à une onde d'absorption entretenue par laser (Laser-Supported Absorption Wave ou LSAW) [7-9] qui dépend des conditions

expérimentales telles que la nature du matériau, la longueur d'onde, l'irradiance du faisceau et le gaz ambiant.

1.3 - Les mécanismes de désexcitation dans le plasma

Le rayonnement émis par le plasma est associé à la quantité d'énergie perdue par celui-ci. Elle se traduit d'une part, par la diminution du nombre d'électrons libres due au processus de recombinaison et d'autre part, par les pertes radiatives liées au freinage des électrons et aux transitions électroniques au sein des ions et des atomes. Pour les pertes radiatives, il est possible de considérer trois cas en fonction de l'état de l'électron : libre-libre, libre-lié et lié-lié [10].

- La transition libre-libre donne lieu au rayonnement de freinage des électrons libres appelé Bremsstrahlung, suite à la perte d'énergie observée au passage de l'électron libre à proximité d'un atome, d'un ion ou bien d'un autre électron libre. Ce rayonnement est caractérisé par un spectre continu allant typiquement des rayons X aux micro-ondes.

Généralement, dans un plasma LIBS, la collision entre un électron et un atome est beaucoup moins probable que la collision entre un électron et un ion. En conséquence, le rayonnement de Bremsstrahlung issu de la collision électron-atome est plus faible, voire négligeable, vis-à-vis de celui émis lors d'une collision électron-ion. Ainsi, les collisions électron-ion demeurent le processus majoritaire des pertes énergétiques.

- La transition libre-lié est spécifique du processus de recombinaison. Elle est aussi connue sous le nom de phénomène de photo-recombinaison ou de recombinaison radiative et peut être comprise comme le phénomène inverse de la photo-ionisation. Le rayonnement émis lors de cette transition peut être issu de trois origines différentes:

Recombinaison radiative : $A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$

Recombinaison radiative électron-ion : $A^{++} + e^- \rightarrow A^+ + h\nu$

Recombinaison radiative électron-atome : $A + e^- \rightarrow A^- + h\nu$

A étant l'espèce atomique neutre. Dans ces trois cas aussi, le spectre du rayonnement émis est continu.

- La transition lié-lié. Les raies spectrales obtenues par émission spontanée, proviennent des transitions électroniques lié-lié entre les niveaux d'énergie des atomes (ou des ions). C'est ce rayonnement qui nous intéresse dans le cadre de la LIBS.

En conclusion, dans le spectre du rayonnement émis par le plasma, on trouve simultanément une composante continue associée au Bremsstrahlung et aux recombinaisons (libre-lié), et un ensemble de raies atomiques lié aux transitions lié-lié.

1.4 - L'expansion et l'émission du plasma

A la fin de l'impulsion laser, le plasma atteint une densité de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} et une température de l'ordre de 10^5 Kelvin [11]. Dans ce cas, le spectre d'émission est d'abord principalement constitué d'une composante continue pendant les premières centaines de nanosecondes. Puis, suite à la décroissance de l'intensité du continuum, le spectre est alors caractérisé d'abord par des raies spectrales relatives aux ions puis par celles relatives aux atomes neutres et enfin par des bandes moléculaires dues aux recombinaisons des espèces chimiques. Les évolutions temporelles de ces différents types d'émission sont schématisées sur la figure I-1.

L'expansion d'un plasma produit par laser dans différents gaz ambiants a été étudiée par plusieurs groupes [12, 13]. Durant les dix premières nanosecondes qui suivent la fin de l'impulsion laser, les ions sont expulsés à des vitesses allant de 10^5 cm.s^{-1} à 10^7 cm.s^{-1} , contribuant ainsi à l'expansion adiabatique du plasma [14]. Ainsi, lors de cette expansion, le plasma comprime le gaz ambiant qui l'entoure, ce qui engendre la formation d'une onde de choc se propageant dans le gaz environnant avec pour effet de freiner l'expansion du plasma. La durée de vie du plasma dépend de plusieurs facteurs tels que l'énergie de l'impulsion laser, les caractéristiques du gaz ambiant (nature, densité, pression, etc.) et des propriétés physiques du matériau à analyser. Elle varie entre quelques centaines de nanosecondes et quelques dizaines de microsecondes.

Par ailleurs, le plasma induit par laser est inhomogène et transitoire à cause de son expansion et de son refroidissement assez rapide. Ainsi, la densité électronique et la température du plasma présentent chacune des évolutions importantes au cours du temps. C'est pourquoi nos études sont basées sur l'analyse de signaux résolus en temps.

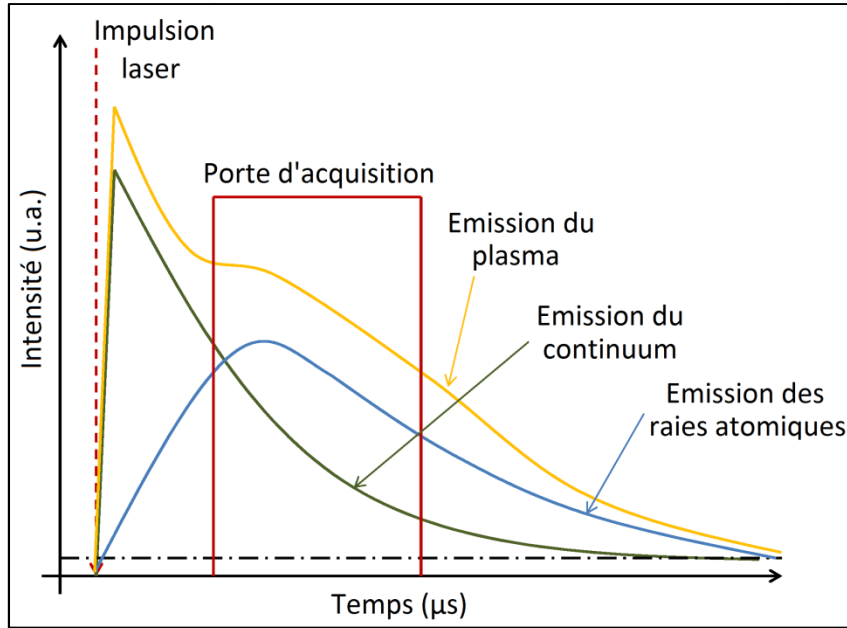


Figure I-1 : Evolution temporelle de l'émission du plasma (jaune) comprenant d'une part celle du continuum (noir) et celle des atomes (bleu). La porte d'acquisition du signal LIBS est indiquée en rouge.

1.5 - Equilibre thermodynamique d'un plasma induit par laser

On dit qu'un système isolé est dans un état quasi stationnaire lorsque ses paramètres macroscopiques peuvent être considérés constants par rapport à la porte d'acquisition de l'expérience. Un plasma en équilibre thermodynamique doit satisfaire à quatre lois physiques, à savoir la loi de Maxwell, la loi de Boltzmann, la loi de Saha et la loi de Planck.

- La loi de Maxwell exprime la distribution en vitesse $f(v)$ des particules présentes dans le plasma supposé homogène et dans lequel les collisions élastiques sont supposées être dominantes. Elle s'écrit [15] :

$$f(v) = 4\pi v^2 \times \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{cin}} \right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T_{cin}} \right) \quad (1.1)$$

où v est la vitesse des particules concernées, à savoir les électrons, les atomes neutres et les ions, m la masse de ces particules, k_B la constante de Boltzmann et T_{cin} la température cinétique qui représente la distribution des vitesses des particules autour de leur vitesse moyenne. Notons que, pour les électrons et dans le cas où la distance moyenne entre les électrons est inférieure ou égale à la longueur d'onde de De Broglie de l'électron, la distribution des vitesses des électrons est gouvernée par la distribution de Fermi-Dirac.

- La loi de Boltzmann permet de décrire les populations, selon les différents niveaux d'énergie des particules présentes au sein du plasma, en considérant que les processus collisionnels sont majoritaires. Ainsi, à l'équilibre de Boltzmann, la population des particules dans un niveau énergétique (q) est donnée par [15]:

$$\frac{n_{z-1}(q)}{n_{z-1}} = \frac{g_{z-1}(q)}{U(T)} \times \exp\left[-\frac{E_{z-1}(q)}{k_B T_{exc}}\right] \quad (1.2)$$

où z est l'état d'ionisation (z = 1 pour les atomes neutres, z = 2 pour les atomes ionisés une fois, etc.), $g_{z-1}(q)$ est le facteur de dégénérescence du niveau caractérisé par l'énergie $E_{z-1}(q)$ et U(T) la fonction de partition. La température d'excitation notée T_{exc} détermine ainsi la répartition des atomes et des ions selon leurs niveaux d'énergie.

- La loi de Saha décrit l'équilibre entre les ions et les atomes au sein du plasma, conséquence d'un équilibre entre l'ionisation par collisions et la recombinaison à trois corps. Elle est donnée par [15] :

$$\frac{n_e n_z}{n_{z-1}} = \frac{2U_z(T)}{U_{z-1}(T)} \times \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{E_{z-1} - E'}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

où n_e désigne la densité électronique, m_e la masse de l'électron, h la constante de Planck et E' une correction de l'énergie potentielle d'ionisation de l'espèce la moins ionisée due aux interactions coulombiennes avec les autres particules du plasma.

- La loi de Planck (ou loi du corps noir) [15] désigne enfin l'équilibre qui règne entre les processus radiatifs et la matière en fonction de la température :

$$A(p) \rightarrow A(q) + h\nu \quad (1.4)$$

$$A(p) + h\nu \leftrightarrow A(q) + h\nu + h\nu \quad (1.5)$$

où A(p) désigne l'espèce chimique à l'état de plus haute énergie et A(q) celle à l'état de plus basse énergie. Dans les conditions LIBS, l'équilibre de Planck n'est atteint qu'aux tous premiers instants et au cœur du plasma. En fait, il y a toujours plus de photons qui s'échappent que de photons absorbés par les particules du plasma et par conséquent, la loi de Planck n'est pas valide dans les conditions des mesures LIBS.

Idéalement, un équilibre thermodynamique complet pourrait exister si la température du plasma était constante au cours du temps, uniforme et si les températures cinétiques, d'excitation et d'ionisation étaient les mêmes pour toutes les espèces chimiques présentes dans le plasma. D'un point de vue physique, un plasma en équilibre thermodynamique complet est un plasma dans lequel les collisions élastiques sont très fréquentes (on le qualifie de *plasma thermalisé*) et les collisions inélastiques entre les espèces sont contrebalancées par leurs processus inverses. Dans ce cas, le plasma répond au principe du bilan détaillé, la micro-réversibilité étant toujours vérifiée. Concrètement, il existe une équipartition statistique de l'énergie entre toutes les particules de ce plasma. Ainsi, les quatre lois physiques de l'équilibre thermodynamique décrites plus haut, à savoir les lois de Maxwell, Boltzmann, Saha et Planck, sont toutes vérifiées et le plasma est caractérisé dans ce cas par une seule température T , par sa densité électronique n_e et par sa pression P .

En réalité, on ne peut jamais obtenir un plasma en équilibre thermodynamique complet, et ce, à cause de sa détente spatio-temporelle, sa limitation géométrique et des pertes de photons à sa périphérie. Cependant, dans le cas où les processus collisionnels dans le plasma sont prépondérants par rapport aux processus radiatifs, le plasma peut éventuellement être considéré en équilibre thermodynamique local (ETL). Cela revient à dire que dans un volume infinitésimal du plasma, les variations spatiales et temporelles de température et de densité électronique sont négligeables, ce qui permet de définir une température unique pour toutes les espèces. L'ETL ne pouvant être réalisé qu'en régime fortement collisionnel, il ne concerne que les plasmas ayant une densité électronique suffisamment importante. Les conditions de validité de l'ETL ont fait l'objet de nombreux travaux[16, 17] et sont détaillées dans l'article de Cristoforetti et al.[18]. Pour les plasmas à l'état stationnaire, l'un des critères retenus pour obtenir l'ETL est le critère de McWhirter donné par :

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} \times T^{1/2} \times (\Delta E_{mn})^3 \quad (1.6)$$

où n_e est la densité électronique exprimée en cm^{-3} , T est la température du plasma exprimée en Kelvin et ΔE_{mn} l'écart maximal d'énergie entre deux niveaux énergétiques consécutifs m et n , exprimé en eV. Etant donnée la nature transitoire du plasma LIBS, ce critère reste une

condition nécessaire mais cependant insuffisante pour assurer l'état d'équilibre thermodynamique local [19].

1.6 - Les élargissements des raies

La largeur d'une raie d'émission est en théorie égale à sa largeur naturelle mais en réalité elle est souvent élargie par plusieurs processus. L'origine des élargissements des raies d'émissions provient de l'instrumentation ainsi que de plusieurs types d'interactions entre les espèces émettrices et les autres particules du plasma. La mesure de ces élargissements peut nous renseigner sur certains paramètres du plasma tels que la densité électronique (d'après l'élargissement par effet Stark) et la température cinétique (d'après l'élargissement par effet Doppler). Notons que les deux caractéristiques physiques du plasma, densité et température, varient sur plusieurs ordres de grandeur au cours de l'évolution temporelle du plasma.

- L'élargissement instrumental est donné par la résolution du spectromètre et se traduit par un profil de raie gaussien.

- L'élargissement par effet Doppler traduit le fait que certains atomes ou ions s'éloignent du dispositif de détection tandis que d'autres s'en approchent. Dans les deux cas, il y a un décalage de la fréquence mesurée si bien qu'on observe un élargissement dont la forme du profil est gaussienne, centrée sur la fréquence relative à la particule immobile. Ainsi, la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une raie élargie par effet Doppler s'écrit :

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \times \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{Mc^2}} \quad (1.7)$$

où λ_0 est la longueur d'onde centrale de la raie, M la masse relative d'une particule et c la vitesse de la lumière dans le vide.

- L'élargissement par effet Stark correspond au fait que, dans un plasma, les niveaux d'énergie d'une particule lourde émettrice (atome ou ion) sont souvent perturbés par les champs électriques induits localement par les particules chargées se trouvant au voisinage. C'est ainsi que la dégénérescence des niveaux d'énergie est levée ce qui conduit à leur décomposition en plusieurs niveaux distincts. Lors d'une transition radiative, la longueur

d'onde associée est faiblement modifiée ce qui se traduit par un élargissement de type lorentzien et/ou par un déplacement en fréquence de la raie d'émission considérée. Dans un plasma induit par laser, on distingue deux types de particules chargées : les ions et les électrons. Or, les effets perturbateurs des ions, lourds et quasi statiques, sont considérés beaucoup plus faibles que ceux liés aux électrons [20]. Finalement, dans les conditions classiques de LIBS, on négligera l'élargissement dû aux ions [21] et on considèrera que l'élargissement Stark d'une raie d'émission est uniquement associé à la densité électronique n_e (cm^{-3}). Dans ce cas, il est donné par [15]:

$$\delta\lambda_{1/2} \cong 2\omega \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (1.8)$$

Où le paramètre ω dépend faiblement de la température électronique. Les valeurs de ce paramètre ont été calculées et tabulées par H. R. Griem [22] pour les éléments les plus courants du tableau périodique.

1.7 - Auto-absorption des raies

Au sein du plasma induit par laser, un photon émis par un atome ou un ion peut éventuellement être absorbé par un autre atome ou ion et la probabilité de cette réabsorption dépend des paramètres suivants [23] :

- La température du plasma : plus la température est basse, plus le phénomène d'auto-absorption est important parce que dans ce cas les niveaux bas sont très peuplés.
- La densité de l'espèce émettrice : plus le plasma est dense, plus la probabilité de réabsorption des photons émis est importante.
- La taille du plasma : l'auto-absorption suivant la loi de Beer-Lambert, plus le plasma est de taille importante, plus la probabilité d'auto-absorption augmente.
- La force d'oscillateur de la raie : les raies les plus intenses, autrement dit celles associées aux coefficients d'Einstein les plus élevés sont aussi les plus soumises à l'auto-absorption.
- Le niveau bas de la transition: l'auto-absorption est d'autant plus importante que le niveau bas de la transition est de faible énergie, le niveau fondamental étant par conséquent le niveau associé aux transitions présentant le plus d'auto-absorption.

L'intensité d'une raie auto-absorbée est diminuée, son profil spectral présente un aplatissement au niveau du sommet et sa largeur à mi-hauteur augmente. Il est même possible dans certains cas d'observer un creusement de la raie au centre [23].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer et quantifier l'effet d'auto-absorption. La plus simple mais pas toujours applicable consiste à tester si l'intensité de la raie est proportionnelle à la concentration de l'élément [24]. Une autre méthode appelée *duplicating* consiste à placer un miroir sphérique derrière le plasma et à comparer les spectres enregistrés avec et sans réflexion sur ce miroir [25]. Une troisième méthode consiste à calculer l'intensité théorique de la raie spectrale en fonction des paramètres caractéristiques du plasma, à savoir la température et la densité électronique et en fonction de la concentration de l'élément associé à la raie observée. En comparant l'intensité théorique à l'intensité détectée expérimentalement, on peut évaluer la contribution du phénomène d'auto-absorption [26]. Une autre méthode, développée par El Sherbini et al. [27], consiste à calculer le paramètre d'auto-absorption SA_{λ_0} à partir de la relation suivante :

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} = [SA_{\lambda_0}]^{-0.54} \quad (1.9)$$

où $\Delta\lambda$ représente la largeur à mi-hauteur d'une raie d'émission pour un milieu optiquement épais et $\Delta\lambda_0$ celle de la même raie d'émission dans le cas où le milieu serait optiquement mince. Le calcul de la valeur indiquée dans l'exposant de cette relation est détaillé dans la référence [27].

Ces différentes méthodes permettent d'évaluer l'importance du phénomène d'auto-absorption et donc potentiellement de le prendre en compte. Cependant, il est préférable en LIBS de choisir dans la mesure du possible des raies pour lesquelles il n'y a pas d'auto-absorption.

1.8 - Influence des conditions expérimentales

Un montage LIBS est composé d'un laser pulsé, d'une optique de focalisation, d'un système de collection et d'un spectromètre. Malgré la simplicité de ce montage, plusieurs paramètres peuvent jouer sur les conditions physiques du plasma et par conséquent sur les caractéristiques du signal LIBS. Dans cette partie, nous détaillerons l'effet des principaux paramètres qui peuvent influencer sur le signal provenant d'une expérience LIBS.

En LIBS, le laser est à l'origine de la création du plasma et le laser le plus répandu est le laser à solide Nd:YAG utilisé en mode déclenché (Q-Switch) afin de délivrer des impulsions nanosecondes, à une fréquence typique de 10 Hz, à la longueur d'onde de 1064 nm pour la fréquence fondamentale mais aussi à 532, 355 et 266 nm pour les fréquences harmoniques. D'autres types de lasers ont aussi été utilisés en LIBS tels que des lasers excimer [28], des lasers CO₂[29], des lasers à fibre [30] et des lasers fonctionnant en régime picoseconde [31] et femtoseconde [32, 33]. Mais c'est le laser Nd:YAG qui est de loin le plus utilisé en LIBS. Par ailleurs, il a été démontré que l'ablation laser était plus efficace dans l'UV que dans l'IR avec des cratères plus profonds et que le mécanisme de Bremsstrahlung inverse est plus efficace dans l'IR que dans l'UV, conduisant à un chauffage du plasma par l'impulsion laser IR et à un plasma qui émet plus longtemps [34]. Mais dans ce cas, un effet d'écrantage de la cible par le plasma apparaît et des effets de claquage dans le gaz environnant sont observés.

En LIBS, nous pouvons distinguer trois régimes temporels pour déposer l'énergie du laser sur la cible, nanoseconde, picoseconde et femtoseconde, chacun étant associé à des mécanismes d'ablation différents. En régime nanoseconde, on constate que l'ablation UV permet d'obtenir un cratère plus propre sur les bords que lors d'une ablation IR. En UV, l'interaction laser-cible est directe et l'interaction plasma-échantillon est négligeable [34, 35]. À l'opposé, pour une impulsion IR, il y a fusion de l'échantillon en surface et formation d'un bain liquide [36] qui va ensuite s'évaporer et éjecter des gouttelettes liquides. Dans ce cas, les bords du cratère sont moins bien définis et une zone affectée thermiquement est visible sur le pourtour du cratère. Ces effets périphériques s'estompent au fur et à mesure que la durée d'impulsion diminue. De même, alors qu'en régime nanoseconde le plasma formé interagit considérablement avec l'impulsion laser et atteint de hautes températures conduisant ensuite à l'émission d'un fond continu important [33] lié aux mécanismes de Bremsstrahlung et de recombinaisons radiatives, ces effets ne sont pratiquement pas observés en régime femtoseconde. Enfin, le phénomène d'écrantage de la cible par le plasma n'a été observé qu'en régime nanoseconde mais le plasma induit en régime femtoseconde est moins lumineux et dure moins longtemps, ce qui peut être pénalisant lors des analyses LIBS.

Concernant l'influence de l'énergie de l'impulsion laser sur l'analyse LIBS, il est nécessaire de faire plutôt référence à la fluence, c'est-à-dire à la densité d'énergie, exprimée

en J.cm^{-2} . On fait aussi référence à l'irradiance, c'est-à-dire à la densité de puissance qui, elle, est exprimée en W.cm^{-2} . En régime nanoseconde, on considère que la valeur de l'irradiance minimale pour mener à bien des analyses LIBS est de l'ordre du GW.cm^{-2} .

Concernant l'échantillon à analyser, il peut présenter une couche d'oxyde en surface qui peut être éliminée à l'aide de tirs laser de nettoyage. D'autre part, l'état de surface de l'échantillon joue aussi un rôle important et il a été montré que plus la taille des particules qui se trouvent à la surface de la cible est grande, plus le signal d'émission est intense [37]. Enfin, il a aussi été démontré que l'intensité du signal d'émission est d'autant plus faible que l'humidité de l'échantillon est élevée [38-41].

On s'attend par ailleurs à ce que l'environnement de l'échantillon, à savoir le gaz dans lequel le plasma se développe, joue un rôle important sur l'émission, via la nature même du gaz et les conditions de pression appliquées. A faible pression, le plasma a tendance à s'étendre plus librement dans l'espace qui l'entoure. Son volume est plus grand et sa densité électronique est plus faible. D'ailleurs, la diminution de la densité électronique réduit le phénomène d'élargissement des raies par effet Stark [42]. D'autre part, l'effet d'écrantage qui est dû à l'absorption de l'impulsion laser par Bremsstrahlung Inverse est minimisé aux faibles pressions, ce qui induit alors une augmentation de la quantité de matière ablatée. Plusieurs expériences ont montré que la nature du gaz ambiant avait une influence sur les propriétés du plasma [43-46]. En effet, un gaz inerte ne réagit pas avec les espèces chimiques de l'échantillon et ne forme donc pas de composés stables, tels que des oxydes qui ont par ailleurs été observés pour des expansions dans l'air, conduisant à une sous-estimation des concentrations prédites par LIBS. Le rapport signal/fond est ainsi meilleur dans l'argon que dans l'air et il est encore amélioré dans l'hélium caractérisé par un seuil d'ionisation plus élevé et donc associé à un plasma ayant une densité électronique plus faible. De plus, tous les gaz n'ayant pas la même masse molaire, l'expansion et le refroidissement du plasma dans les différents gaz ne sont jamais identiques.

Le choix du spectromètre et du détecteur peut aussi avoir un effet sur les performances des analyses LIBS. Dans les laboratoires de recherche, on souhaite généralement avoir à la fois une grande gamme spectrale et une haute résolution afin de détecter sans ambiguïté le plus grand nombre d'éléments et de s'affranchir des risques d'interférences spectrales. On souhaite également disposer d'une forte luminosité afin de

pouvoir abaisser la limite de détection. Le spectromètre de type Echelle présente une très haute résolution ($\lambda/\Delta\lambda > 5000$) sur une large gamme spectrale (typiquement 200-1000 nm) et est actuellement le plus répandu au sein de la communauté LIBS. Il est cependant peu lumineux. Le spectromètre de type Czerny-Turner présente quant à lui une luminosité pouvant être beaucoup plus importante selon les paramètres choisis (dimension de la fente d'entrée, focale, pas du réseau) qui permet potentiellement d'atteindre des limites de détection beaucoup plus basses. Toutefois, un spectre acquis en une seule mesure ne peut pas être bien résolu sur une large bande spectrale et un compromis demeure indispensable. Le spectromètre de type Czerny-Turner est notamment utilisé pour les instruments LIBS de terrain. Enfin, le spectromètre Paschen-Runge est parfois utilisé comme une alternative intéressante des spectromètres précédents. En effet, il exploite un ensemble de détecteurs indépendants qui peuvent travailler à très haute cadence et être ajustés chacun sur des paramètres de délai et de durée d'acquisition optimisés. Les détecteurs sont des tubes photomultiplicateurs ou des photodiodes qui offrent chacun une très bonne résolution temporelle potentiellement très utile pour filtrer temporellement le rayonnement émis par le plasma. Les spectromètres de type Czerny-Turner sont couplés à des barrettes CCD pour être plus compacts ou à des caméras CCD dont certaines sont intensifiées (ICCD) et permettent d'accéder à des portes d'acquisition de quelques nanosecondes seulement grâce à la haute tension appliquée à la galette de micro-canaux qui constitue le dispositif de multiplication des électrons.

1.9 - La technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

La LIBS est une technique d'analyse multi-élémentaire qui consiste à focaliser une impulsion laser à la surface d'un échantillon solide [26], voire à l'intérieur dans le cas d'un échantillon liquide [47-50], gaz [51] ou aérosol [52]. L'impulsion laser dont la durée typique est de quelques nanosecondes permet la production d'un plasma, conséquence de l'ablation d'une certaine quantité de matière de la cible. Ensuite, la désexcitation radiative des ions et des atomes présents dans le plasma est à l'origine d'un rayonnement dans la gamme UV-visible, collecté par une lentille et injecté dans une fibre optique afin d'être transmis à un spectromètre. Le signal ainsi détecté est le spectre LIBS. Le schéma de principe de la technique LIBS est donné sur la Figure I-2.

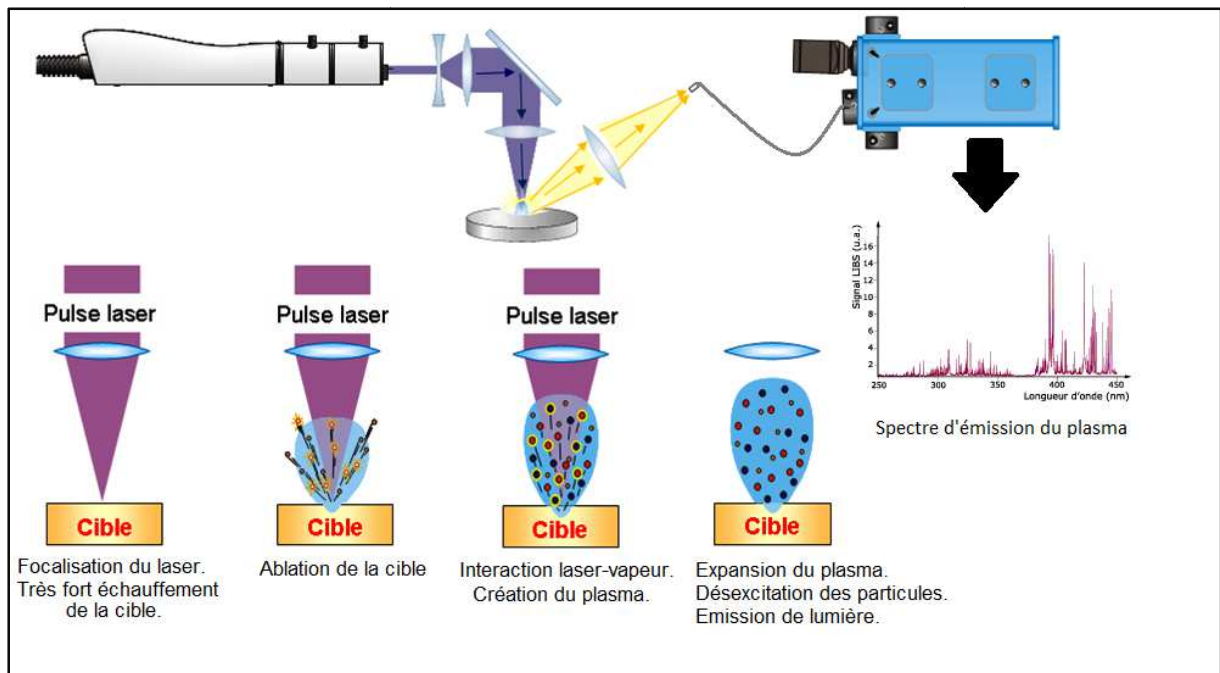


Figure I-2 : Schéma de principe de la LIBS

Au cours des dernières années, les innovations techniques au niveau des lasers et des spectromètres ont permis de multiplier et de diversifier les applications de la LIBS. Nous pouvons par exemple citer les domaines suivants : l'industrie métallurgique [53, 54], le contrôle de procédés [55], l'industrie pharmaceutique [56], la biologie [57, 58], l'industrie nucléaire [59, 60], la géologie [61], les polymères [62, 63], la défense et la sécurité [64], l'environnement [65, 66] ou encore la conservation du patrimoine [67].

Les avantages potentiels de la LIBS sont :

- La polyvalence de l'analyse quel que soit l'état physique de l'échantillon : solide, liquide, gaz ou aérosol.
- La rapidité : l'acquisition du signal se fait en temps réel. En effet, l'émission du plasma ne dure que quelques dizaines de microsecondes et la chaîne de détection permet finalement d'enregistrer le signal en moins d'une seconde ou en quelques secondes selon le nombre de mesures.
- L'analyse multi-élémentaire : du fait que tous les éléments chimiques du tableau périodique émettent des raies spectrales relatives à la désexcitation radiative des ions et des

atomes, un spectromètre et un détecteur adaptés permettent a priori d'analyser tous les éléments.

- Mesure quasi non-destructive : une faible quantité de l'échantillon suffit pour l'analyse LIBS. En effet, le volume ablaté de la cible varie dans une gamme allant typiquement de 1 à $10^4 \mu\text{m}^3$ suivant les conditions d'irradiation et la nature de l'échantillon.
- Mesure directe in-situ : dans certains cas, l'échantillon à analyser ne requiert aucun prélèvement et aucune préparation préalable au laboratoire. C'est pour cela que cette méthode est très utile dans les milieux hostiles où l'accessibilité est réduite pour des raisons de sécurité.
- Mesure à distance : l'optimisation de l'optique de focalisation permet de réaliser des mesures à plusieurs mètres de distance [68]. Dans ce cas, un télescope permet de collecter le signal LIBS afin de l'injecter dans le spectromètre.
- Compacité et portabilité : un montage LIBS est composé d'un laser et d'un spectromètre et suite à la miniaturisation de ces deux composants sur le marché mondial, les systèmes LIBS portables sont actuellement en plein essor.

La LIBS présente cependant quelques inconvénients par rapport aux autres méthodes analytiques concurrentes:

- Les limites de détection atteintes en LIBS sont très souvent supérieures à celles obtenues avec d'autres méthodes analytiques. Elles sont en effet de l'ordre de la partie par million (ppm) jusqu'à la centaine de ppm selon l'élément considéré.
- La représentativité de la mesure : Lorsque l'échantillon est hétérogène, les petites dimensions du cratère d'ablation ne permettent pas toujours d'avoir une connaissance complète de l'échantillon. Il faut alors multiplier le nombre de mesures à la surface de l'échantillon puis les rassembler sous la forme d'un spectre moyen ou encore sous forme d'une cartographie de l'échantillon.

La technique LIBS permet de mettre en œuvre deux types d'analyse : l'analyse qualitative qui consiste à identifier les éléments chimiques présents dans un échantillon et l'analyse quantitative qui consiste à prédire la concentration de ces éléments. L'identification des éléments se fait par comparaison des longueurs d'onde des raies d'émission du spectre LIBS aux longueurs d'onde référencées dans les bases de données internationales telles que la base de données atomique du NIST [69] et celle de Kurucz [70].

Certains éléments chimiques présentent des raies d'émission aux mêmes longueurs d'onde si l'on tient compte de la résolution finie du spectromètre. Il est donc recommandé de faire appel à une méthode experte pour l'identification des raies, qui tienne compte des risques d'interférences et qui exploite simultanément plusieurs raies pour abaisser les erreurs d'identification.

En ce qui concerne l'analyse LIBS quantitative, il est essentiel de disposer d'une gamme étalon pour bâtir un modèle d'étalonnage donnant le signal LIBS de l'élément sélectionné en fonction de la concentration de celui-ci. Théoriquement, en s'appuyant sur la loi de Boltzmann donnée précédemment, on s'attend à obtenir pour le signal LIBS en fonction de la concentration une droite dont l'équation s'écrit :

$$I_{ij} = f(\lambda_{ij}) \times C \times N_0 \times g_i \times A_{ij} \times \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{U(T)} \quad (1.10)$$

où I_{ij} représente le nombre de photons collectés par unité de temps, $f(\lambda_{ij})$ est un facteur prenant en compte l'efficacité spatiale et spectrale du système de collection à la longueur d'onde λ_{ij} de la raie considérée, C représente la concentration atomique de l'espèce dans le plasma, N_0 est le nombre total de particules (atomes et ions) dans le plasma, g_i le poids statistique du niveau d'énergie supérieur i de la transition correspondant à la raie considérée, A_{ij} est la probabilité de transition spontanée du niveau i vers le niveau j , E_i est l'énergie du niveau supérieur i de la transition, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température du plasma et finalement $U(T)$ la fonction de partition de l'espèce.

Pour chaque intervalle temporel, la température du plasma est quasi constante et donc la valeur de l'intensité émise l'est aussi pour chaque valeur de concentration, ce qui rend possible un étalonnage. Cependant, malgré tous les avantages de la LIBS, il est utile de noter ici que plusieurs phénomènes peuvent affecter les performances de l'analyse quantitative, parmi lesquels la représentativité du plasma vis-à-vis de l'échantillon, l'auto-absorption et les effets de matrice. En effet, on constate que le plasma LIBS peut subir des effets de fractionnement qui induisent une vaporisation préférentielle de certains éléments et dont le résultat est de créer un plasma dont la composition peut être sensiblement différente de celle de l'échantillon. Pour réduire ces effets de fractionnement, il est conseillé de travailler à forte irradiance laser par rapport au seuil [71-73]. Par ailleurs, le phénomène d'auto-absorption traduit le fait que le plasma n'est pas optiquement mince et qu'un photon émis

au cœur du plasma peut parfois être réabsorbé avant d'avoir pu quitter le plasma. Ce phénomène est naturellement lié à la concentration de l'élément et se traduit par le fait que l'étalonnage à partir d'une gamme étalon ne sera plus linéaire, ce qui peut nuire à la justesse des mesures quantitatives, principalement pour les plus fortes concentrations [74]. Enfin, lorsque pour une valeur de concentration donnée, l'intensité du signal LIBS n'est pas la même dans deux matrices différentes, on parle d'effet de matrice. L'origine de ce problème provient du fait que les matériaux n'ont jamais le même comportement vis-à-vis de l'impulsion laser car leurs propriétés physiques sont très différentes. Notons en particulier les propriétés optiques qui agissent sur la réflexion et sur l'absorption de l'onde laser et les propriétés thermodynamiques du matériau qui traduisent sa capacité à diffuser l'énergie déposée par l'impulsion laser. La porosité et le taux d'humidité ont aussi été clairement identifiés comme des paramètres clés entraînant des effets de matrice. Par conséquent, un modèle d'étalonnage réalisé à partir d'une matrice donnée ne pourra pas être ré-exploité dans le cas de l'analyse d'une autre matrice et chaque nouvelle matrice nécessite a priori un nouvel étalonnage. Pour tenter de contourner ce problème, on a eu recours à diverses méthodes de normalisation dont la plus courante est la normalisation par une raie de la matrice [75, 76]. Mais d'autres types de normalisation ont aussi été appliqués, comme la normalisation par rapport à la composante continue du spectre [77] ou encore par rapport à l'aire totale du spectre [40, 41] ou par rapport à la masse ablatée [78]. Notons cependant que ces tentatives de normalisation ne suffisent pas toujours à contourner les problèmes d'effets de matrice et que, au-delà des propriétés physiques qui diffèrent d'un matériau à l'autre, on peut aussi considérer que des réactions chimiques pourraient être à l'origine d'une partie des difficultés rencontrées dans l'analyse LIBS. C'est finalement cette dernière hypothèse qui a motivé notre travail de recherche.

Liste des références du chapitre 1

- [1] D. Von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, Laser-solid interaction in the femtosecond time regime, *Applied Surface Science*, 109-110 (1997) 1.
- [2] I. Horn, M. Guillon, D. Günther, Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - implications for LA-ICP-MS, *Applied Surface Science*, 182 (2001) 91.
- [3] R.E. Russo, X.L. Mao, O.V. Borisov, H. Liu, Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (2000) 1115.
- [4] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, Characterization of laser-ablation plasmas, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32 (1999) R131.
- [5] X. Mao, S.-b. Wen, R.E. Russo, Time resolved laser-induced plasma dynamics, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6316.
- [6] I.B. Gornushkin, A.Y. Kazakov, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Radiation dynamics of post-breakdown laser induced plasma, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59 (2004) 401.
- [7] M. Von Allmen, A. Blatter, *Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications*, Springer, 1995.
- [8] L.J. Radziemski, D.A. Cremers, *Laser-induced plasma and applications*, M. Dekker, 1989.
- [9] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, Springer, 2000.
- [10] T.P. Hughes, *Plasmas and Laser Light*, Wiley, 1975.
- [11] G. Clair, D. L'Hermite, 1D modelling of nanosecond laser ablation of copper samples in argon at $P = 1$ atm with a wavelength of 532 nm, *Journal of Applied Physics*, 110 (2011) 083307.

- [12] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59 (2004) 271.
- [13] T.E. Itina, J. Hermann, P. Delaporte, M. Sentis, Laser-generated plasma plume expansion: Combined continuous-microscopic modeling, *Physical Review E*, 66 (2002) 066406.
- [14] A. De Giacomo, Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58 (2003) 71.
- [15] K. Giroux, Étude critique de la densité électronique et des températures (excitation et ionisation) d'un plasma d'aluminium induit par laser, in, Université de Montréal, Montréal, 2009.
- [16] H.W. Drawin, Validity conditions for local thermodynamic equilibrium, *Zeitschrift für Physik*, 228 (1969) 99-119.
- [17] H.R. Griem, Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy, *Physical Review*, 131 (1963) 1170.
- [18] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65 (2010) 86.
- [19] O. Barthélemy, J. Margot, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker, B. Le Drogoff, T.W. Johnston, M. Sabsabi, Investigation of the State of Local Thermodynamic Equilibrium of a Laser-Produced Aluminum Plasma, *Applied Spectroscopy*, 59 (2005) 529.
- [20] N. Konjevic, M. Ivkovic, S. Jovicevic, Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65 (2010) 593.

- [21] C. Aragon, J.A. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63 (2008) 893.
- [22] H.R. Griem, *Spectral line broadening by plasmas*, Academic Press, Inc. (Pure and Applied Physics), New York, 1974.
- [23] R.D. Cowan, G.H. Dieke, Self-Absorption of Spectrum Lines, *Reviews of Modern Physics*, 20 (1948) 418.
- [24] C. Aragon, F. Penalba, J.A. Aguilera, Spatial characterization of laser-induced plasmas: distributions of neutral atom and ion densities, *Applied Physics A*, 79 (2004) 1145-1148.
- [25] H.-Y. Moon, K.K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 702.
- [26] B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T.W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, Y. von Kaenel, Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56 (2001) 987.
- [27] A.M. El Sherbini, T.M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60 (2005) 1573.
- [28] C. Theodorakopoulos, V. Zafiropoulos, Depth-profile investigations of triterpenoid varnishes by KrF excimer laser ablation and laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 8520.
- [29] N.M. Shaikh, Y. Tao, R.A. Burdt, S. Yuspeh, N. Amin, M.S. Tillack, Spectroscopic studies of tin plasma using laser induced breakdown spectroscopy, *Journal of Physics: Conference Series*, 244 042005.

- [30] J.-F.Y. Gravel, F.R. Doucet, P. Bouchard, M. Sabsabi, Evaluation of a compact high power pulsed fiber laser source for laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 1354.
- [31] P. Stavropoulos, C. Palagas, G.N. Angelopoulos, D.N. Papamantellos, S. Couris, Calibration Measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59 (2004) 1885.
- [32] K.L. Eland, D.N. Stratis, D.M. Gold, S.R. Goode, S.M. Angel, Energy Dependence of Emission Intensity and Temperature in a LIBS Plasma Using Femtosecond Excitation, *Applied Spectroscopy*, 55 (2001) 286.
- [33] S.M. Angel, D.N. Stratis, K.L. Eland, T. Lai, M.A. Berg, D.M. Gold, LIBS using dual-and ultra-short laser pulses, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369 (2001) 320-327.
- [34] C. Geertsen, A. Briand, F. Chartier, J.-L. Lacour, P. Mauchien, S. Sjoström, J.-M. Mermet, Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure-implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9 (1994) 17.
- [35] B. Sallé, C. Chaléard, V. Detalle, J.L. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon, A. Semerok, Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses, *Applied Surface Science*, 138-139 (1999) 302.
- [36] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvensleben, A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied Physics A*, 63 (1996) 109-115.
- [37] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroeder, K.L. Kompa, Detector for Trace Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Laser Plasma Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 66 (1994) 2964.
- [38] L.C. Jensen, S.C. Langford, J.T. Dickinson, R.S. Addleman, Mechanistic studies of laser-induced breakdown spectroscopy of model environmental samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 50 (1995) 1501.

- [39] M. Martin, B. Evans, H. O'Neill, J. Woodward, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Used to Detect Palladium and Silver Metal Dispersed in Bacterial Cellulose Membranes, *Applied Optics*, 42 (2003) 6174.
- [40] P.A. Mosier-Boss, S.H. Lieberman, Detection of Lead Derived from Automotive Scrap Residue Using a Direct Push Fiber-Optic Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Metal Sensor, *Appl. Spectrosc.*, 59 (2005) 1445.
- [41] P.A. Mosier-Boss, S.H. Lieberman, G.A. Theriault, Field demonstrations of a direct push FO-LIBS metal sensor, *Environmental science & technology*, 36 (2002) 3968-3976.
- [42] O.A. Bukin, I.V. Bazarov, N.S. Bodin, A.A. Ilyin, V.D. Kiselev, E.A. Sviridenkov, V.I. Tsarev, A.Y. Maior, Influence of the pressure of a gaseous atmosphere on the characteristics of the emission spectra of a laser plasma generated on the surfaces of solid targets, *Quantum Electronics*, 28 (1998) 685.
- [43] J.A. Aguilera, C. Aragon, A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure, *Applied Physics A*, 69 (1999) S475-S478.
- [44] I. Horn, D. Günther, The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS, *Applied Surface Science*, 207 (2003) 144.
- [45] J. Koch, A. von Bohlen, R. Hergenroder, K. Niemax, Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (2004) 267.
- [46] A. Bogaerts, Z. Chen, D. Bleiner, Laser ablation of copper in different background gases: comparative study by numerical modeling and experiments, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21 (2006) 384.
- [47] C. Aragon, J.A. Aguilera, J. Campos, Determination of Carbon Content in Molten Steel Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 47 (1993) 606.

- [48] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, Single Pulse-Laser Induced Breakdown Spectroscopy in aqueous solution, *Applied Physics A*, 79 (2004) 1035-1038.
- [49] T. Hussain, M.A. Gondal, Detection of Toxic Metals in Waste Water from Dairy Products Plant Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80 (2008) 561-565.
- [50] V. Lazic, S. Jovicevic, R. Fantoni, F. Colao, Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analyses by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (2007) 1433.
- [51] M. Hanafi, M.M. Omar, Y.E.E.D. Gamal, Study of laser-induced breakdown spectroscopy of gases, *Radiation Physics and Chemistry*, 57 (2000) 11.
- [52] J.E. Carranza, D.W. Hahn, Assessment of the Upper Particle Size Limit for Quantitative Analysis of Aerosols Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 74 (2002) 5450.
- [53] M. Kraushaar, R. Noll, H.U. Schmitz, Slag Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, 57 (2003) 1282.
- [54] A. Jurado-Lopez, M.D. Luque de Castro, Rank correlation of laser-induced breakdown spectroscopic data for the identification of alloys used in jewelry manufacture, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58 (2003) 1291.
- [55] M. Sabsabi, L. St-Onge, V. Detalle, J.M. Lucas, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: a new tool for process control, in: *Proc. 16th WCNDT*, 2004, pp. 1-9.
- [56] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E.B. Vadas, Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (2002) 1131-1140.
- [57] S.J. Rehse, J. Diedrich, S. Palchaudhuri, Identification and discrimination of *Pseudomonas aeruginosa* bacteria grown in blood and bile by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (2007) 1169.

- [58] Q. Sun, M. Tran, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Zinc analysis in human skin by laser induced-breakdown spectroscopy, *Talanta*, 52 (2000) 293-300.
- [59] P. Fichet, P. Mauchien, C. Moulin, Determination of Impurities in Uranium and Plutonium Dioxides by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 53 (1999) 1111-1117.
- [60] Davies, M. C, Telle, H. H, Williams, W. A, Remote in situ analytical spectroscopy and its applications in the nuclear industry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 355 (1996) 895-899.
- [61] R.S. Harmon, F.C. DeLucia, C.E. McManus, N.J. McMillan, T.F. Jenkins, M.E. Walsh, A. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy - An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications, *Applied Geochemistry*, 21 (2006) 730-747.
- [62] R. Sattmann, I. Monch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatzia Apostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, R. Miguel, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Polymer Identification, *Appl. Spectrosc.*, 52 (1998) 456-461.
- [63] M. Stepputat, R. Noll, On-Line Detection of Heavy Metals and Brominated Flame Retardants in Technical Polymers with Laser-Induced Breakdown Spectrometry, *Appl. Opt.*, 42 (2003) 6210.
- [64] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Frejafon, P. Laloi, Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 063901.
- [65] M.A. Gondal, T. Hussain, Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy, *Talanta*, 71 (2007) 73.
- [66] D.M. Diaz Pace, C.A. D'Angelo, D. Bertuccelli, G. Bertuccelli, Analysis of heavy metals in liquids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61 (2006) 929.

- [67] R. Bruder, V. Detalle, C. Coupry, An example of the complementarity of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for wall painting pigments analysis, *Journal of Raman Spectroscopy*, 38 (2007) 909.
- [68] R. Wiens et. al, The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests, *Space Science Reviews*, 170 (2012) 167-227.
- [69] NIST, Atomic Spectra Database, http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, in.
- [70] R.L. Kurucz, Kurucz Atomic Spectral Line Database, <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>, in.
- [71] O.V. Borisov, X. Mao, R.E. Russo, Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55 (2000) 1693-1704.
- [72] E.F. Cromwell, P. Arrowsmith, Fractionation Effects in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, 49 (1995) 1652.
- [73] E.F. Cromwell, P. Arrowsmith, Semiquantitative Analysis with Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 67 (1995) 131.
- [74] C. Aragon, J. Bengoechea, J.A. Aguilera, Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56 (2001) 619-628.
- [75] C. Aragon, J.A. Aguilera, F. Penalba, Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser, *Appl. Spectrosc.*, 53 (1999) 1259.
- [76] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry, *Analytical Chemistry*, 55 (1983) 1252.
- [77] V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, V. Spizzichino, Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the

variability of plasma parameters and of ablation rate, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (2004) 429.

[78] S.I. Gornushkin, I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples, *Appl. Spectrosc.*, 56 (2002) 433.

Chapitre 2 : Contexte et objectifs

Chapitre 2 : Contexte et objectifs

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit s'inscrivent, en partie, dans la continuité de travaux antérieurs effectués dans le laboratoire [1] au cours desquels le problème des effets de matrice a été clairement mis en évidence. Pour cela, le cuivre a été dosé dans quatre types d'alliages métalliques, riches en aluminium, en fer, en nickel et en plomb, respectivement. La figure II-1 décrit les quatre étalonnages obtenus à partir de la raie du cuivre à 327,396 nm. Pour tracer les droites d'étalonnage, 30 spectres ont été acquis à partir de chacun des échantillons, chaque spectre étant le résultat de 30 tirs répétés au même endroit de l'échantillon. On dispose donc à l'issue de l'analyse de 30 cratères sur chaque étalon, correspondant à 30 tirs chacun. Les incertitudes représentées correspondent à trois fois l'écart-type de la moyenne des mesures sur l'intensité de la raie de cuivre. On observe ainsi que l'intensité du signal LIBS dépend de la matrice dans laquelle se trouve l'analyte. Il a été montré que ces effets de matrice étaient associés à des différences de quantité de matière ablatée et de température du plasma induit par laser.

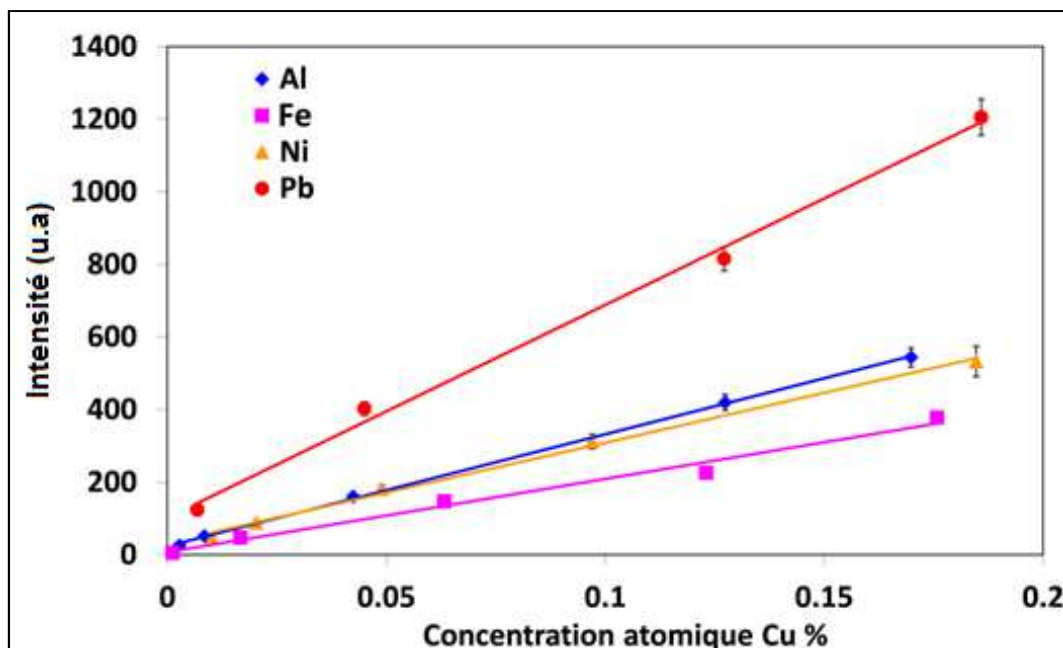


Figure II-1 : Droites d'étalonnage à partir de la raie du cuivre à 327,396 nm pour quatre matrices associées à quatre types d'alliages métalliques riches en aluminium (bleu), en fer (rose), en nickel (jaune) et en plomb (rouge). D'après [1]

Afin de tenter de prendre en compte les effets de matrice et d'établir une normalisation, un rendement d'atomisation défini comme le rapport entre la quantité de cuivre sous forme atomique détectable optiquement dans le plasma¹ et la quantité de cuivre ablatée a été calculé (figure II-2). Ce rapport a par ailleurs été étudié en fonction de quatre paramètres : la raie spectrale, la concentration atomique de l'élément dans la matrice, la nature de la matrice métallique et l'élément chimique choisi. Dans le cas du cuivre, ce rapport ne dépend pas du choix de la raie spectrale mais diminue quand la concentration augmente. Par ailleurs, ce coefficient dépend de la nature de la matrice ainsi que du choix de l'élément chimique.

¹ Le seul signal provenant du cuivre présent dans les spectres est celui du cuivre atomique. Aucun signal de cuivre ionisé ni de cuivre sous forme moléculaire n'a été détecté dans la porte de mesure utilisée dans nos expériences (délai : 700 ns; porte : 4,5 μ s)

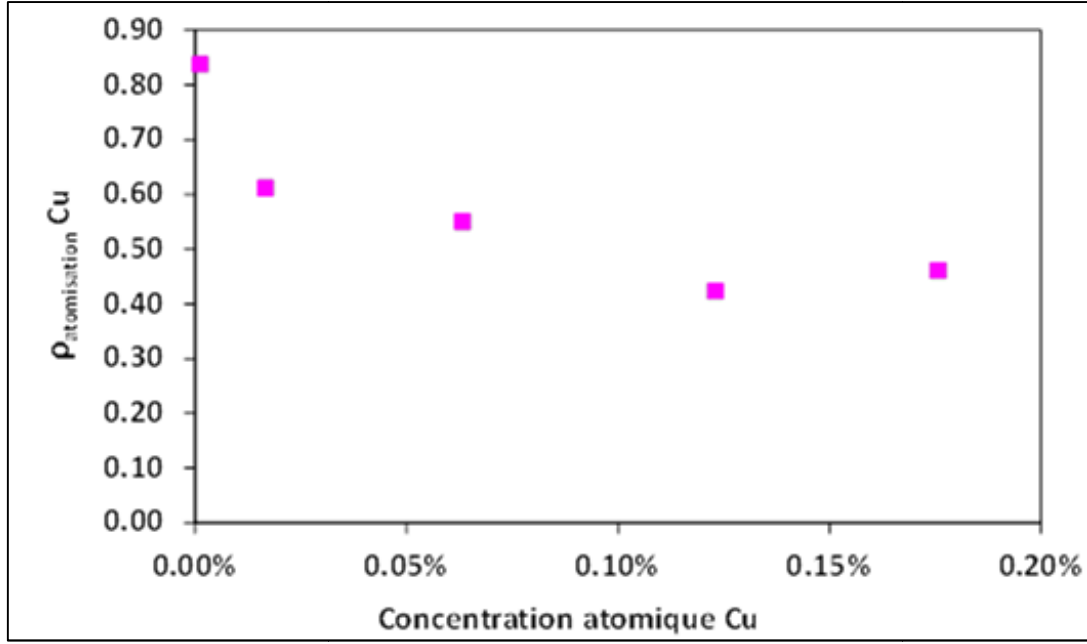


Figure II-2 : Le rendement d'atomisation du cuivre en fonction de la concentration atomique du cuivre dans une matrice riche en fer [1]

Le rendement d'atomisation étant basé sur la quantité de lumière détectée, le phénomène d'auto-absorption crée un risque potentiel de biais dans les résultats et il est indispensable de le prendre en compte dans le calcul. Ceci a été fait en décrivant le plasma comme un milieu absorbant et en appliquant la loi de Beer-Lambert. Dans ce cas, la quantité de lumière détectée est inférieure à celle émise et on peut définir un rendement d'auto-absorption qui s'écrit sous la forme :

$$\rho_{\text{auto-absorption}} = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha L) \quad (2.1)$$

où I représente l'intensité détectée, I_0 l'intensité émise, α le coefficient d'absorption et L la distance parcourue par les photons émis dans le plasma.

Dans le cadre de nos travaux, ce coefficient d'absorption s'écrit sous la forme [2] :

$$\alpha = \pi \times \frac{e^2}{mc^2} \times n_i \times f \times \lambda_0^2 \times P(\lambda) \quad (2.2)$$

où e et m représentent la charge (C) et la masse (kg) de l'électron respectivement, n_i est la densité d'atomes dans le niveau d'énergie inférieur, exprimée en m^{-3} et définie par

$$n_i = N_0 \times g_i \times \frac{\exp(-E_i/kT)}{Z(T)},$$

f est la force d'oscillateur de la transition $i \rightarrow j$, λ_0 est la longueur

d'onde centrale et $P(\lambda)$ le profil gaussien de la raie spectrale correspondant à la transition.

Ainsi, en prenant en compte l'effet d'auto-absorption, de nouvelles valeurs du rendement d'atomisation ont pu être déduites. La figure II-3 montre les valeurs du rendement d'atomisation avec et sans la correction relative à l'auto-absorption pour différentes raies du fer dans une matrice riche en fer. Même après correction, ce rendement n'étant pas le même pour les différentes raies d'un même élément, on en déduit qu'il existe des effets physico-chimiques dans le plasma qui sont responsables des écarts observés.

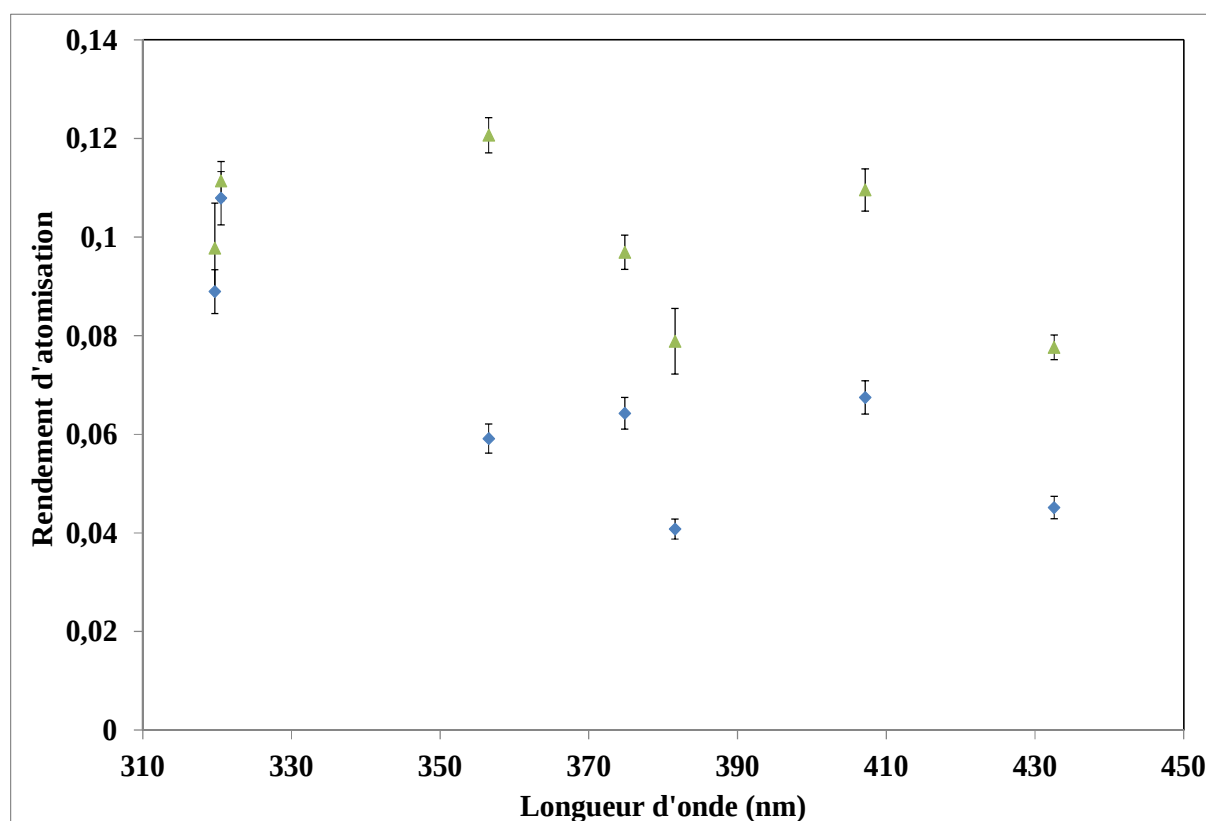


Figure II-3 : Rendement d'atomisation avec (vert) et sans (bleu) correction relative à l'auto-absorption pour sept raies spectrales du fer dans un alliage riche en fer.

Dans ce contexte, nos travaux se sont orientés vers l'étude des réactions chimiques pouvant être observées au sein d'un plasma LIBS. En guise de démonstration, nous avons choisi d'étudier le cas d'un plasma d'aluminium, conduisant notamment à la formation d'oxyde d'aluminium AlO et de nitrure d'aluminium AlN, car l'aluminium a déjà fait l'objet de nombreux travaux en LIBS et qu'il est donc l'échantillon idéal pour cette étude. En premier lieu, la réaction chimique $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ qui a été étudiée par Dagdigian et al. [3] correspond à une énergie de dissociation de 121,5 kcal/mol et à une durée de vie radiative de la molécule AlO voisine de 100 ns. Plus précisément, selon le niveau vibrationnel, $\tau(v'=0) = 100 \pm 7$ ns, $\tau(v'=1) = 102 \pm 7$ ns et $\tau(v'=2) = 100 \pm 4$ ns. De plus, la dynamique de la réaction

chimique de formation de l'oxyde d'aluminium AlO a été étudiée par Honma et al. [4] qui ont démontré que la réactivité de l'état fondamental ($^2P_{1/2}$) de l'aluminium n'est pas la même que celle de l'état excité ($^2P_{3/2}$) et que celle-ci dépend de l'énergie de collision, donc de la température du plasma. Par ailleurs, la formation du nitrure d'aluminium AlN a été mise en évidence par Misra et Thareja [5] lors d'une expérience de dépôt de couches minces d'aluminium sous atmosphère d'azote. De plus, Sharma et Thareja [6] ont conclu que les états une fois ionisés de l'aluminium et de l'azote contribuent fortement à la formation de la molécule d'AlN. L'une des conséquences évidentes de l'existence de ces réactions chimiques au sein du plasma est que les populations des espèces atomiques diminuent plus vite que la simple diminution due au refroidissement du plasma. Finalement, dans un article récent [7], Parriger a démontré que les signaux atomiques et moléculaires émis dans un plasma doivent être évalués simultanément afin de pouvoir étudier et prendre en considération les effets chimiques et les recombinaisons moléculaires qui ont lieu au sein du plasma tout au long de son expansion.

Sur la base de ces différentes observations, nous avons décidé de mener une étude permettant de mieux comprendre les effets physico-chimiques pouvant apparaître au sein du plasma LIBS et les résultats de cette étude sont présentés dans les chapitres suivants de ce mémoire de thèse.

Liste des références du chapitre 2

- [1] R. Bruder, Etude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour l'analyse de terrain: un exemple d'application aux œuvres d'art, in, Thèse de doctorat en Chimie analytique - Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008.
- [2] G. Cristoforetti, E. Tognoni, Calculation of elemental columnar density from self-absorbed lines in laser-induced breakdown spectroscopy: A resource for quantitative analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79-80 (2013) 63.
- [3] P.J. Dagdigian, H.W. Cruse, R.N. Zare, Laser fluorescence study of AlO formed in the reaction $\text{Al} + \text{O}_2$: Product state distribution, dissociation energy, and radiative lifetime, *The Journal of Chemical Physics*, 62 (1975) 1824-1833.
- [4] K. Honma, Reaction dynamics of $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ studied by the crossed-beam laser-induced fluorescence technique, *The Journal of Chemical Physics*, 119 (2003) 3641-3649.
- [5] A. Misra, R.K. Thareja, Laser ablation deposition of metal oxides/nitrides films at room temperature, *Journal of Applied Physics*, 86 (1999) 3438-3441.
- [6] A.K. Sharma, R.K. Thareja, Pulsed laser ablation of aluminum in the presence of nitrogen: Formation of aluminum nitride, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 7334-7338.
- [7] C.G. Parigger, Atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79-80 (2013) 4-16.

***Chapitre 3 : Evolution temporelle des
raies atomiques et des bandes
moléculaires dans le plasma***

Chapitre 3 : Evolution temporelle des raies atomiques et des bandes moléculaires dans le plasma

3.1 - Montage expérimental

3.1.1 - Description du système expérimental

Le système LIBS utilisé dans le cadre de cette thèse est un dispositif commercial portant le nom de *MobiLIBS* et développé et vendu par la société *IVEA Solutions*. La figure III-1 montre le schéma du montage LIBS utilisé dans le cadre de ce travail. Un laser Nd:YAG exploité selon sa quatrième harmonique génère des impulsions de longueur d'onde 266 nm. L'énergie maximale d'une impulsion est égale à 12 mJ et la durée d'impulsion d'environ 4 ns. La fréquence du laser est de 20 Hz et le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon (solide) à l'aide d'une lentille de 25 cm de focale. Par ailleurs, deux faisceaux laser He-Ne à 632.8 nm se croisant à l'endroit de l'impact et de la formation du cratère sont utilisés pour garantir un parfait placement des échantillons. Au point focal, la mesure du faisceau montre que le diamètre du spot laser mesure environ 50 μm . Le système *MobiLIBS* dispose en outre d'un dispositif de mesure et de régulation de l'énergie par polarisation et le nombre de tirs laser nécessaire à la mesure est contrôlé via un obturateur mécanique rapide. La collecte du signal émis par le plasma se fait de façon colinéaire avec le faisceau laser incident grâce à une lentille convergente. Le miroir qui injecte le laser est petit et occulte une partie de la lumière collectée. Le plasma est imagé sur l'entrée d'une fibre optique ayant un diamètre de cœur égal à 550 μm . L'autre extrémité de cette fibre est connectée à un spectromètre de type *Mechelle* (*Andor Technology*). Ce spectromètre est du type Echelle tel que décrit dans le chapitre 1 de ce mémoire. Ce spectromètre offre la possibilité d'observer un grand nombre de raies spectrales simultanément. Le détecteur utilisé est une caméra CCD intensifiée *iStar-DH734-18F-03* (*Andor Technology*) caractérisée par une matrice de 1024 x 1024 pixels et dont la taille d'un pixel est de 13 x 13 μm^2 .

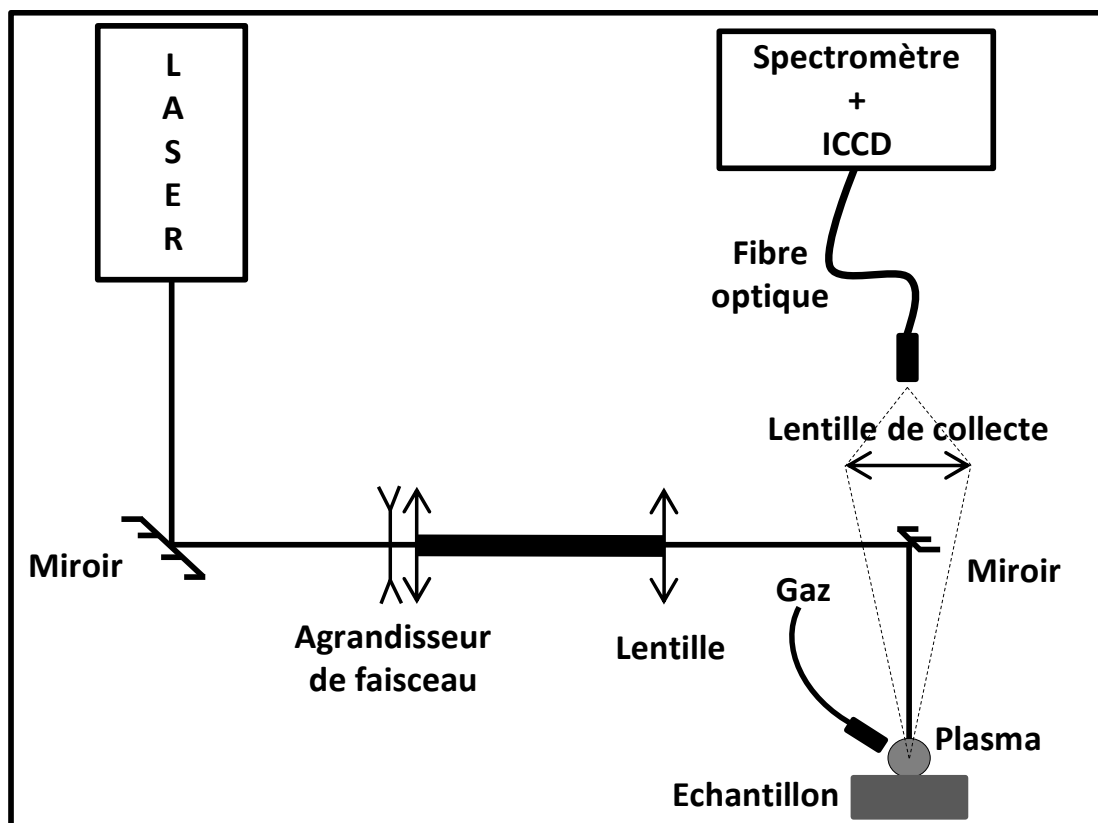


Figure III-1 : Schéma du montage expérimental LIBS utilisé pour notre étude

3.1.2 - Caractéristiques de l'échantillon

L'échantillon qui a servi à cette étude est un échantillon certifié d'aluminium "pur" distribué par la société *TechLab* sous la référence *Al-198f*. Sa composition chimique en concentration massique est donnée dans le tableau III-1. On constate qu'en plus de l'aluminium, cet échantillon contient aussi du silicium, du fer et du cuivre, à l'état de traces.

Tableau III-1 : Composition chimique en concentration massique (%) de l'échantillon certifié d'aluminium, *Al 198f* (*TechLab*)

Aluminium (Al)	99.99 %
Silicium (Si)	0.002 %
Fer (Fe)	0.001 %
Cuivre (Cu)	0.005%

3.1.3 - Choix des gaz ambiants

Dans le cadre de ce travail de recherche, les expériences LIBS ont été effectuées sous quatre atmosphères différentes et toujours à pression ambiante. Le plasma LIBS a donc été observé dans le cadre d'une expansion dans l'air, dans l'azote, dans un mélange argon/néon (50/50 en volume) et enfin dans du néon seul. L'air correspond au gaz le plus couramment rencontré en LIBS. L'azote a été choisi parce qu'il est proche de l'air en termes de composition chimique et de masse molaire mais ne contient pas d'oxygène. Le mélange argon/néon a été choisi pour deux raisons: d'une part, sa neutralité envers les réactions chimiques et d'autre part, car sa masse molaire est très proche de celle de l'air et de l'azote. Enfin, le néon a été choisi afin de pouvoir mener une comparaison entre néon d'une part et mélange argon/néon d'autre part. Le degré de pureté des deux gaz rares – argon et néon – est de 99,999%, le reste étant des traces de CO_2 , H_2O , O_2 , CO , H_2 et/ou N_2 . Un purificateur de gaz (MC500-902FV, SAES Pure Gas, Inc.) a été installé sur la colonne de gaz juste avant l'éjection du gaz vers la surface de l'échantillon d'aluminium afin d'éliminer toutes les traces d'impuretés provenant des bouteilles de gaz (Messer).

Le gaz choisi est soufflé sur la surface de l'échantillon initialement placé à l'air libre. Le débit a été ajusté de manière à obtenir la disparition de la bande moléculaire AlO dans le spectre LIBS. On considère alors que l'oxygène est absent ou du moins en quantité négligeable. Après optimisation, un même débit de gaz de 10 l.min^{-1} a été utilisé pour les quatre conditions de manipulation. Et la meilleure configuration trouvée est celle d'un soufflage à double tuyau présentée dans la figure III-2.

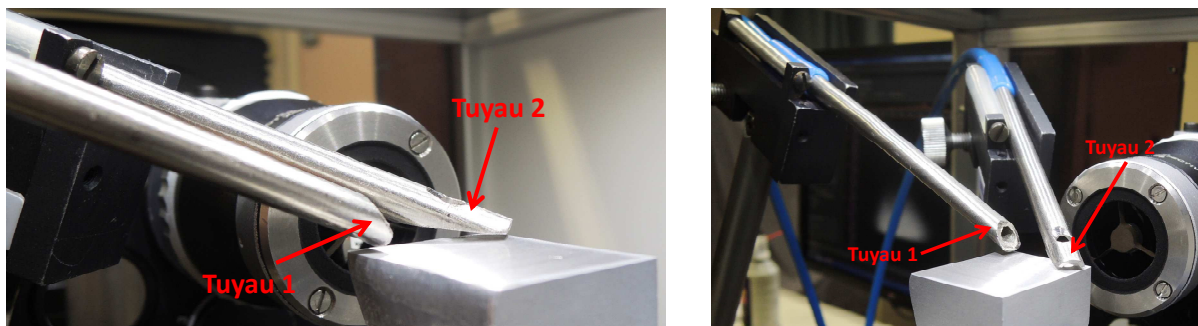


Figure III-2 : Disposition des deux tuyaux lors du soufflage des gaz

En fait, le tuyau référencé Tuyau 2 sur la figure III-2 sert à « chasser » l'air qui se trouve autour du point d'impact du laser, et le tuyau référencé Tuyau 1 sert, lui, à enrober le tuyau n°2 de gaz. Le trou qui est visible sur la partie supérieure du Tuyau 2 sert à laisser passer, d'une part, le faisceau laser, et d'autre part, la lumière émise par le plasma. Comme le montre la figure III-2, les deux tuyaux sont à une distance très proche de la surface de l'échantillon (1-2 mm). Notons que cette configuration a été utilisée pour tous les gaz, même pour le cas de l'air, pour conserver exactement les mêmes conditions expérimentales de soufflage dans les quatre séries d'expériences.

3.1.4 – Protocole de manipulation

En plus d'un polissage préliminaire de la surface de l'échantillon d'aluminium à l'aide de papier de polissage SiC (différentes granulométries selon la nomenclature de la norme ISO 6344 : P80, P220, P500, P800, P1200 et P2400), nous avons systématiquement effectué 2 pré-tirs laser avant chaque mesure LIBS pour décaper la couche d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) présente à la surface de l'échantillon et qui pourrait perturber les résultats de notre étude. Pour un délai de début d'acquisition fixé par rapport à l'impulsion laser et pour une porte temporelle de mesure déterminée, nous avons systématiquement effectué 50 tirs lasers sur un même point d'impact. Dans ce cas, le spectre enregistré correspond à l'accumulation des 50 tirs au même point de l'échantillon. Ensuite, on déplace l'échantillon à l'aide de platines motorisées latéralement d'une distance de 0,5 mm du premier cratère et on recommence l'opération, à savoir 2 pré-tirs suivis de 50 tirs au même point, et ainsi de suite. On poursuit ce protocole expérimental afin d'obtenir une matrice (5 x 5) de 25 cratères d'ablation. On fait alors la moyenne des 25 spectres LIBS enregistrés et ce spectre moyen permet ainsi de mesurer l'intensité des raies spectrales d'intérêt pour chaque valeur de délai de porte d'acquisition. La figure III-3 montre ainsi les différentes séries de cratères obtenues sous différentes atmosphères.

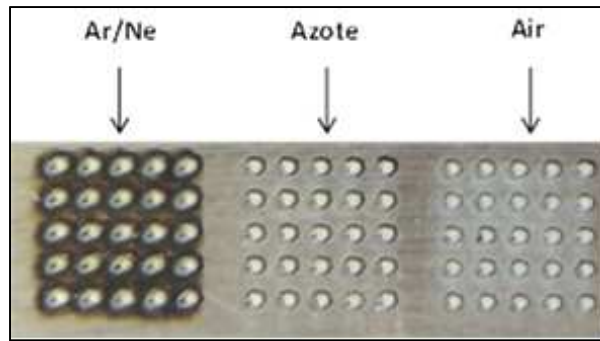


Figure III-3 : Photographies des 25 cratères obtenus lors des analyses LIBS sous différentes atmosphères

Enfin, pour étudier l'évolution temporelle des raies spectrales, il est essentiel de conserver un bon rapport signal sur bruit y compris pour les délais les plus grands qui correspondent à un signal de plus en plus faible. Pour cela, en partant du principe qu'une intensité mesurée était en fait l'intégrale du signal sur le temps de mesure, nous avons décidé d'augmenter le temps de mesure au fur et à mesure que le délai augmente comme illustré sur la figure III-4. Ainsi, la porte d'acquisition du signal LIBS est fixée à $0,2 \mu\text{s}$ pour les délais les plus courts et à $15,0 \mu\text{s}$ pour les délais les plus longs ($0,2 \mu\text{s}$ - $0,3 \mu\text{s}$ - $0,4 \mu\text{s}$ - $0,5 \mu\text{s}$ - $0,6 \mu\text{s}$ - $0,7 \mu\text{s}$ - $0,8 \mu\text{s}$ - $0,9 \mu\text{s}$ - $1,0 \mu\text{s}$ - $1,1 \mu\text{s}$ - $1,4 \mu\text{s}$ - $1,7 \mu\text{s}$ - $2,0 \mu\text{s}$ - $2,5 \mu\text{s}$ - $3,0 \mu\text{s}$ - $3,5 \mu\text{s}$ - $4,5 \mu\text{s}$ - $5,5 \mu\text{s}$ - $7,0 \mu\text{s}$ - $10,0 \mu\text{s}$ - $15,0 \mu\text{s}$). Procédant ainsi, une comparaison directe des signaux est impossible puisque les temps de mesure ne sont jamais les mêmes. Nous avons donc divisé le signal obtenu pour chaque mesure par la durée de la porte utilisée lors de l'acquisition du signal. De cette manière, en faisant l'hypothèse que le signal varie peu durant le temps d'enregistrement, on en déduit la valeur de l'intensité pour chaque délai tout en conservant un bon rapport signal sur bruit même pour les délais les plus longs. Plus précisément, le signal ainsi normalisé sera affecté à un instant défini par la valeur *délai + porte/2* comme illustré dans la figure III-4 ci-dessous.

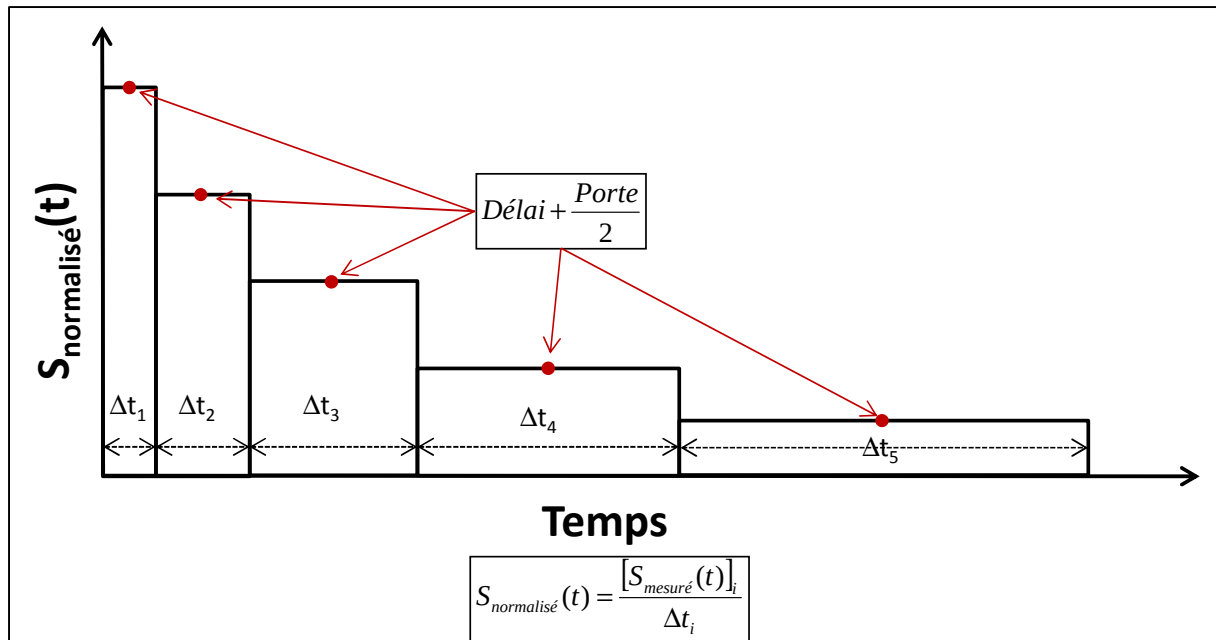


Figure III-4 : Méthode de normalisation temporelle des mesures LIBS

Pour cette étude, nous avons fixé une valeur d'irradiance du laser à 40 GW.cm^{-2} pour toutes les séries de mesures. Un fois les spectres LIBS enregistrés, nous avons choisi dans un premier temps quelques raies spectrales de l'aluminium qui sont répertoriées dans le tableau III-2 via leur longueur d'onde et les énergies des niveaux impliqués dans la transition.

Par ailleurs, nous avons sélectionné des bandes moléculaires relatives aux molécules susceptibles d'être formées lors de l'expansion et du refroidissement du plasma. Ainsi, la bande moléculaire ayant une tête de bande à 484,210 nm et associée à la molécule AlO a été choisie, ainsi que la bande moléculaire ayant une tête de bande à 507,680 nm et relative à la molécule AlN.

Tableau III-2 : Longueurs d'onde et niveaux d'énergie des transitions associées aux raies spectrales de l'aluminium neutre sélectionnées dans les spectres LIBS pour les études temporelles. D'après le NIST [1]

Longueur d'onde (nm)	Energie du niveau inférieur (cm^{-1})	Energie du niveau supérieur (cm^{-1})
305,007	29066,96	61843,54
305,714	29142,78	61843,54
305,468	29020,41	61747,56
305,903	29066,96	61747,56
306,614	29142,78	61747,56

305,992	29020,41	61691,46
306,429	29066,96	61691,46
308,215	0	32435,45
309,284	112,061	32435,45
394,400	0	25347,75
396,152	112,061	25347,75

3.2 – Analyse des spectres LIBS obtenus lors de l’expansion d’un plasma d’aluminium dans différentes atmosphères

3.2.1 - Comparaison des spectres LIBS enregistrés sous air et sous azote

L’intensité des raies spectrales de l’atome neutre d’aluminium répertoriées dans le tableau III-2 a été mesurée pour les délais et les portes de mesure donnés dans le tableau III-3 :

Tableau III-3 : Couples délais/portes utilisés pour la mesure des intensités des raies spectrales.

Délais(μs)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Portes(μs)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Délais(μs)	0,9	1,0	1,1	1,4	1,7	2,0	2,5
Portes(μs)	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5
Délais(μs)	3,0	3,5	4,5	5,5	7,0	10,0	15,0
Portes(μs)	0,5	1,0	1,0	1,5	3,0	5,0	10,0

Les expériences ont été conduites dans un premier temps sous air et ensuite sous azote à la fin de toutes les mesures sous air. La figure III-5 montre trois extraits de spectres LIBS enregistrés sous air (noir) et sous azote (orange) pour deux délais différents, à savoir 0,8 et 4,5 μ s. Pour le délai de 0,8 μ s, on n’observe pas de différence significative entre les spectres tandis que pour le délai de 4,5 μ s les spectres enregistrés sous air et sous azote sont clairement différents. Plus précisément, les raies à 305,007 et 305,714 nm restent clairement visibles sous azote alors qu’elles ont totalement disparu sous air. C’est sur la base de cette observation que nous avons décidé d’étudier plus en détail l’évolution temporelle des différentes raies spectrales pour un plasma d’aluminium en expansion sous différentes

atmosphères. Notons que les deux doublets d'aluminium à 308-309 nm et 394-396 nm ne présentent aucun effet particulier : sous les différentes atmosphères, leurs intensités diminuent normalement tout au long de la porte temporelle de mesure.

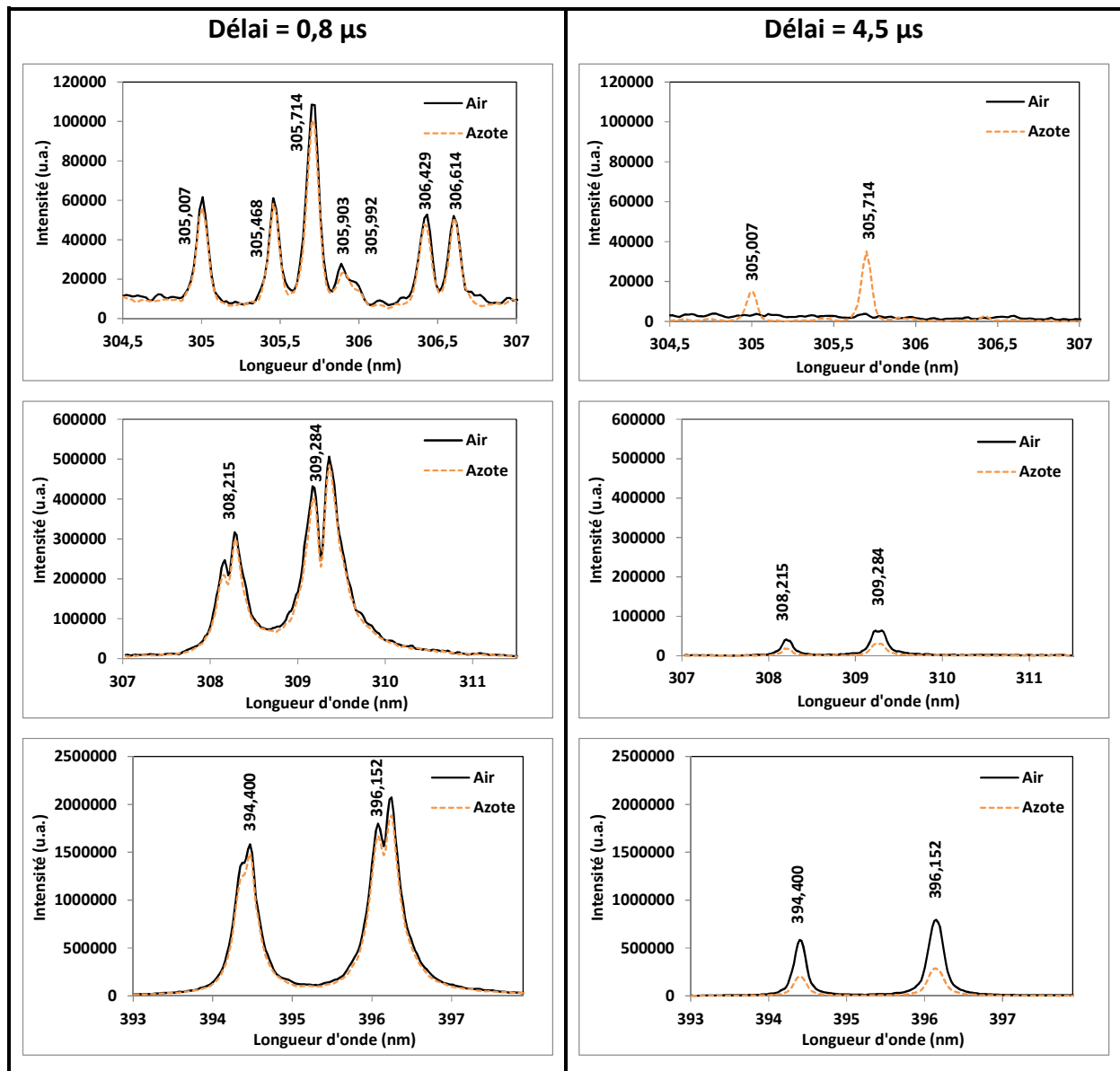


Figure III-5 : Spectres LIBS des raies d'Al obtenus sous air (noir) et sous azote (orange) pour deux délais différents ($0,8 \mu s$ et $4,5 \mu s$).

3.2.2 - Spectres LIBS pour une expansion du plasma d'aluminium dans un mélange de gaz argon/néon

Les résultats précédents suggèrent l'influence de réactions chimiques entre l'aluminium et le gaz ambiant. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons conduit les mêmes expériences en présence d'un gaz ambiant chimiquement neutre constitué d'un mélange d'argon et de néon en proportions volumiques égales. Ce mélange de gaz argon/néon à 50/50 a été choisi de manière à ce que l'expansion du plasma dans l'atmosphère inerte ne diffère pas significativement de son expansion dans l'air ou dans l'azote. En effet, la masse molaire du mélange argon/néon (50/50) étant de 29 g.mol^{-1} , elle est relativement proche de

celle de l'air, égale à $28,97 \text{ g.mol}^{-1}$ et du diazote, égale à $28,02 \text{ g.mol}^{-1}$. Notons cependant que la dissociation de N_2 joue un rôle important lors de l'expansion du plasma et plus encore celle d' O_2 . Malgré ce bémol, nous avons considéré que les dynamiques d'expansion du plasma d'aluminium pour les différents gaz devaient être assez semblables. Les extraits des spectres LIBS obtenus pour le mélange argon/néon pour les délais 0,8 et 4,5 μs sont présentés sur la figure III-6.

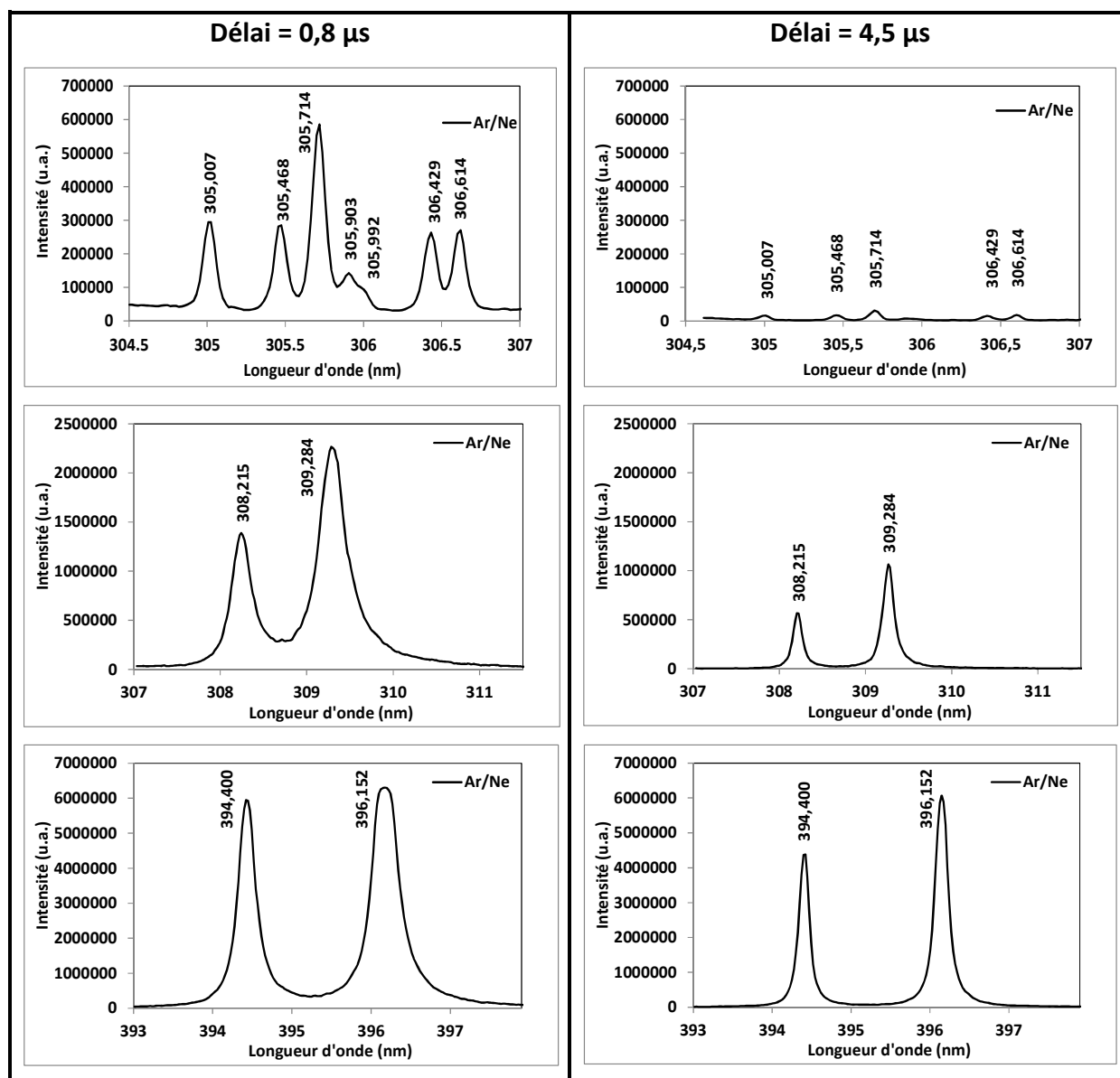


Figure III-6 : Extraits des spectres LIBS obtenus lors de l'expansion du plasma d'aluminium sous gaz inerte constitué d'un mélange Ar/Ne pour les délais 0,8 μs et 4,5 μs .

Il est à noter que dans ces conditions expérimentales, les raies spectrales sont plus intenses que celles observées dans l'air ou dans l'azote pour les mêmes délais. Par ailleurs, les raies

situées dans la bande spectrale 304-307 nm décroissent plus vite dans ce cas que lors d'une expansion du plasma dans l'azote (cf. figure III-5).

Enfin, les mêmes expériences LIBS ont été conduites sous atmosphère de néon. Dans ce dernier cas, le gaz est chimiquement neutre mais la masse molaire de $20,18 \text{ g.mol}^{-1}$ est sensiblement plus faible que celle des conditions expérimentales précédentes. Les résultats obtenus pour les spectres LIBS de l'aluminium sont extrêmement proches de ceux obtenus pour le mélange argon/néon, indiquant que la masse molaire du gaz ambiant ne semble pas être un paramètre critique de la dynamique temporelle des raies spectrales de l'aluminium. Pour plus de détails sur les résultats obtenus sous hélium, le lecteur est invité à consulter les spectres présentés dans l'annexe A de ce mémoire.

3.3 – Etude de l'évolution temporelle des spectres LIBS d'un plasma d'aluminium

3.3.1 - Le diagramme de Grotrian pour l'aluminium neutre

Les transitions radiatives de l'aluminium neutre peuvent être rassemblées sur un diagramme donnant les configurations électroniques en abscisse et les valeurs d'énergie des niveaux impliqués dans les transitions en ordonnée, le tout selon les données disponibles sur la base de données du NIST. Ce type de diagramme est connu sous le nom de diagramme de Grotrian. La figure III-7 présente le diagramme de Grotrian plus particulièrement pour les transitions radiatives de l'aluminium neutre qui sont observées en LIBS. Compte tenu de l'effet indésirable d'auto-absorption subi par les raies à 394,400 nm, 396,152 nm, 308,215 nm et 309,224 nm, et clairement observable sur les figures III-5 et III-6, nous avons fait le choix de focaliser notre étude uniquement sur quelques transitions pour lesquelles les raies d'émission sont supposées non perturbées. On s'intéresse donc plus particulièrement aux transitions en provenance du niveau supérieur à 61844 cm^{-1} et notées en rouge sur le diagramme et à celles en provenance du niveau supérieur à 61748 cm^{-1} et notées en bleu. On dispose ainsi de quatre raies atomiques mettant en jeu deux niveaux supérieurs très proches en énergie.

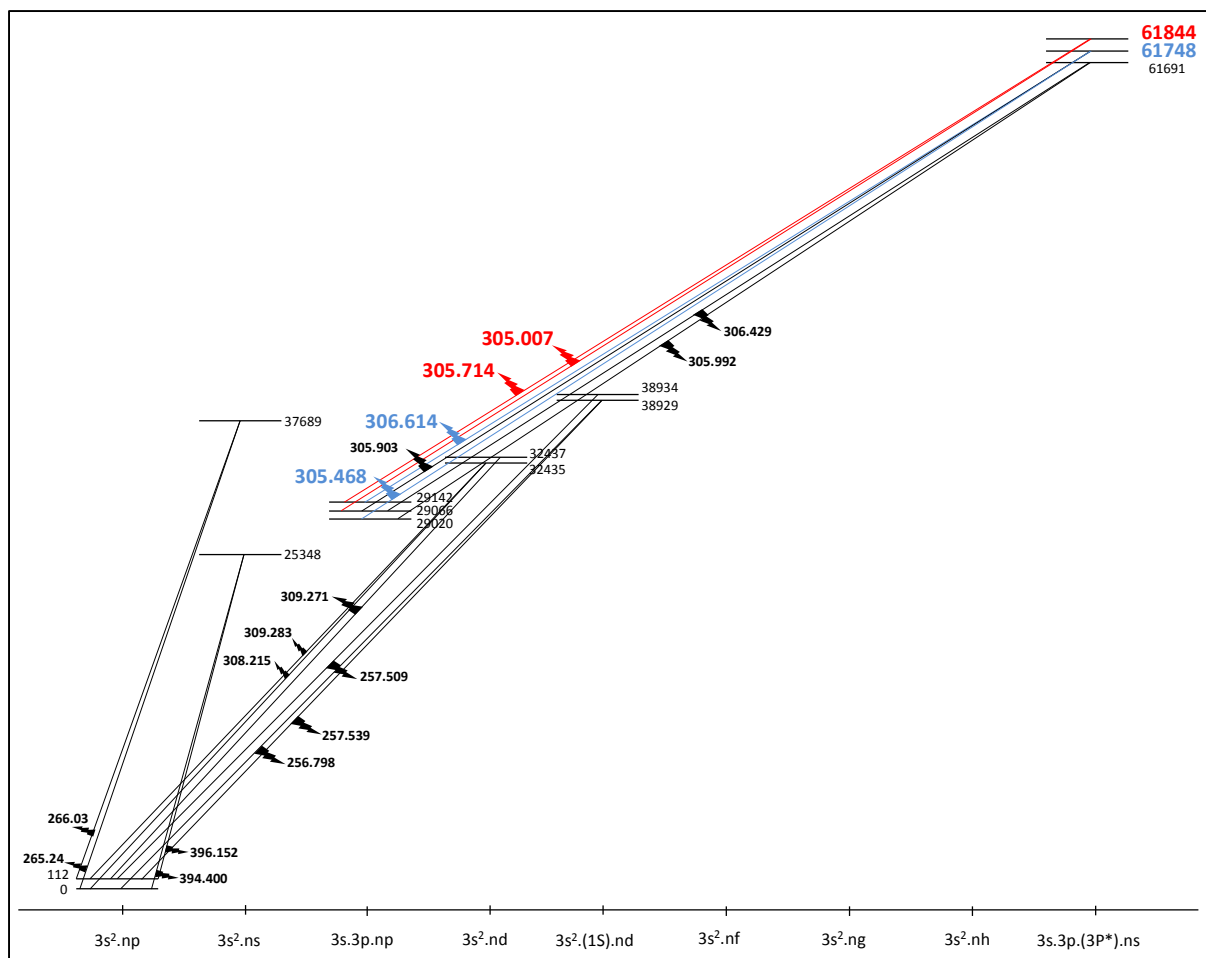


Figure III-7 : Diagramme de Grotrian des transitions radiatives de l'aluminium neutres observées en LIBS

3.3.2 - Evolution temporelle des raies atomiques d'aluminium neutre et des bandes moléculaires de la molécule AlN sous azote

Afin de pouvoir comparer plus facilement l'évolution temporelle des raies atomiques et ensuite celle des bandes moléculaires, les signaux ont tous été normalisés par rapport à la valeur d'intensité mesurée au délai le plus court.

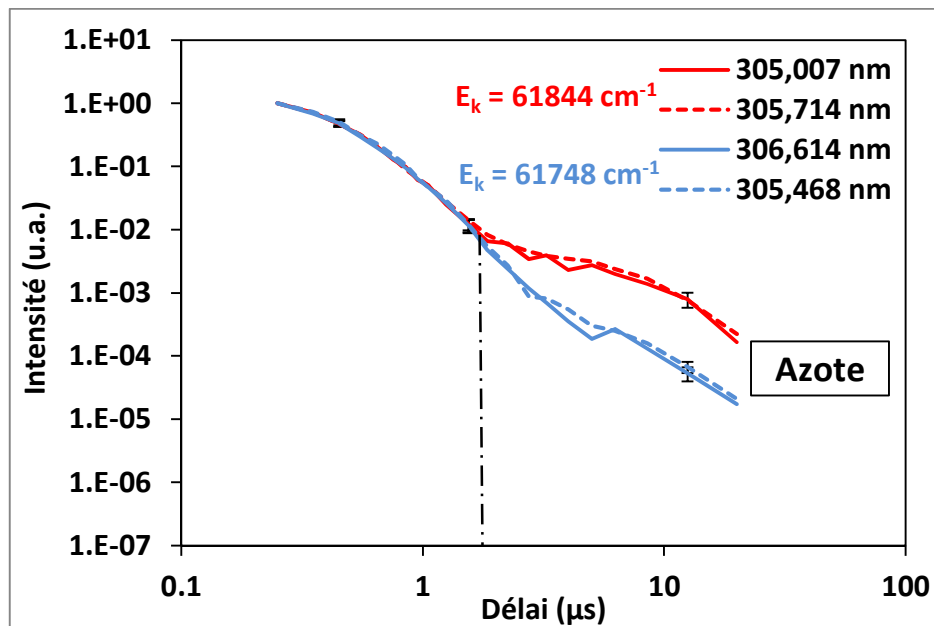


Figure III-8 : Evolution temporelle de quatre raies spectrales de l'aluminium sous azote. Les niveaux supérieurs des transitions sont 61844 cm^{-1} (rouge) et 61748 cm^{-1} (bleu)

La figure III-8 présente l'évolution temporelle des intensités de quatre des raies spectrales d'aluminium reportées dans le diagramme de Grotrian en Figure III-7. Sous azote, les deux transitions qui démarrent du niveau d'énergie supérieur à 61748 cm^{-1} (en bleu) ont des comportements presque similaires pour tous les délais. De même, les deux transitions qui démarrent du niveau d'énergie supérieur 61844 cm^{-1} (rouge) ont toutes les deux un comportement tout à fait semblable, mais très différent de celui des deux autres raies (bleues).

Si on considère que l'intensité de la raie spectrale associée à la désexcitation radiative d'un niveau d'énergie est proportionnelle à la population de ce niveau, il n'est pas surprenant que deux transitions associées au même niveau d'énergie supérieur soient caractérisées par la même évolution temporelle, ce qui est en bon accord avec les résultats présentés sur la figure III-8. Par contre, ce qui est remarquable sur la figure III-8, c'est le changement de régime observé autour de $1,5\text{ }\mu\text{s}$, délai pour lequel les courbes rouges et les courbes bleues se séparent. L'écart observé ensuite est d'environ un ordre de grandeur.

Sur la base d'un calcul des populations basé sur la distribution de Boltzmann, les deux niveaux supérieurs sont suffisamment proches en énergie pour que les populations soient très voisines, et ce, pour toutes les valeurs de température, autrement dit, pour tous les

délais. Un calcul rapide montre que pour les deux niveaux concernés, l'écart des populations doit être inférieur à 2% pour des températures supérieures à 6000 K. Ceci est en bon accord avec ce que l'on observe sur la figure III-8 avant 1,5 μ s. En revanche, à partir de ce délai, l'écart entre les deux courbes indique clairement que les populations de ces deux niveaux (ou l'un des deux) ne suivent plus la statistique de Boltzmann.

Deux hypothèses sont alors envisageables : soit la population du niveau à 61748 cm^{-1} décroît beaucoup plus vite que la diminution normale liée à l'expansion et au refroidissement du plasma, soit c'est la population du niveau à 61844 cm^{-1} qui décroît moins vite que ce qu'imposent les conditions thermodynamiques du plasma.

Etant donné que l'expansion du plasma d'aluminium a eu lieu dans l'azote, nous pensons à un couplage préférentiel entre certains niveaux d'énergie de l'aluminium et de l'azote. Plus précisément, on s'attend ici à une excitation collisionnel de l'azote et du niveau à 61844 cm^{-1} de l'aluminium.

D'autre part, sous atmosphère d'azote, une bande moléculaire d'AlN a été détectée dans les spectres LIBS avec un pic principal pour la longueur d'onde 507,680 nm (figure III-9) et l'évolution temporelle de cette bande moléculaire est donnée dans la figure III-10. Nous avons ainsi remarqué que le signal d'AlN commence à être détecté autour de 1,5 μ s. Ce délai coïncide avec l'instant où commence la séparation des courbes rouges et bleues de la figure III-8. Il est donc nécessairement relié au moment où le gaz et la vapeur se mélangent (convection, vortex) ou s'interpénètrent (diffusion). La présence des molécules d'AlN semble donc être due aux recombinaisons entre les atomes du gaz ambiant et ceux provenant de la cible d'aluminium.

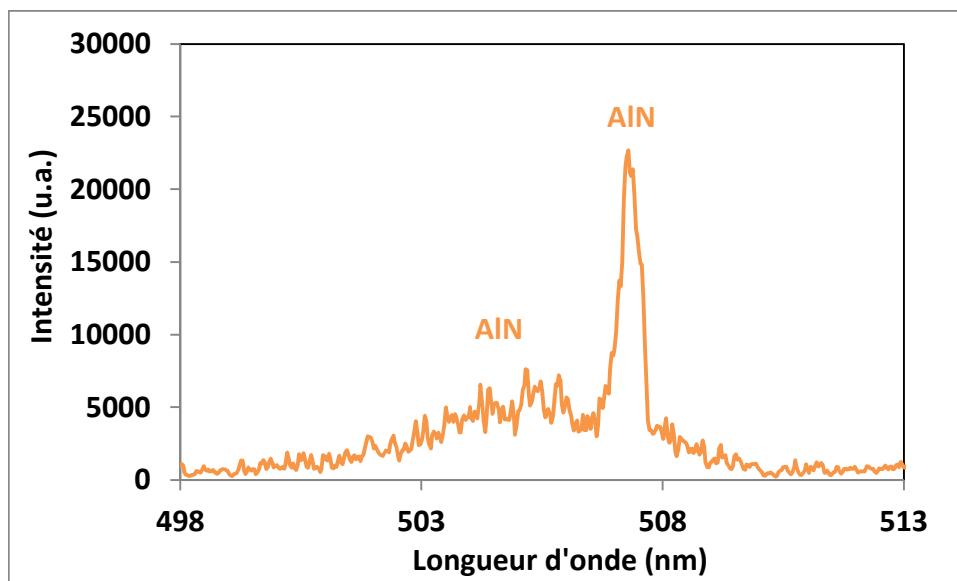


Figure III-9 : Extrait de spectre LIBS montrant la bande moléculaire d'AlN détectée lors de l'expansion du plasma sous azote et dont le pic le plus intense est à 507,680 nm

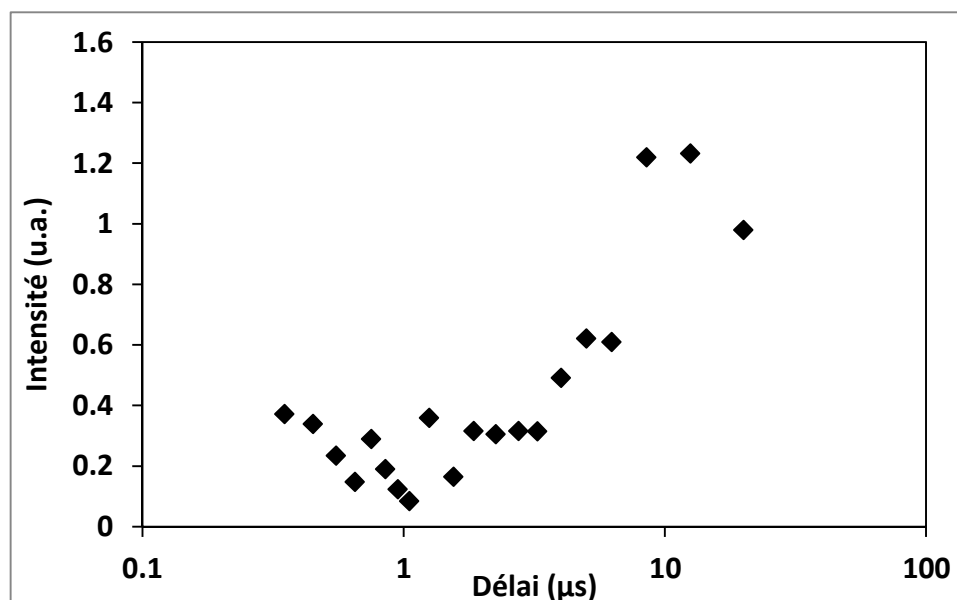


Figure III-10 : L'évolution temporelle de la bande moléculaire d'AlN à 507,680 nm sous azote

3.3.3 - Evolution temporelle des raies atomiques d'aluminium neutre et des bandes moléculaires de la molécule AlO sous air

De façon identique au cas précédent, la figure III-11 montre l'évolution temporelle des mêmes raies d'aluminium mais cette fois en remplaçant l'atmosphère d'azote par une atmosphère d'air. Dans ce cas, les raies rouges issues du niveau supérieur 61844 cm^{-1} et les raies bleues provenant du niveau supérieur 61748 cm^{-1} évoluent de façon similaire au cours du temps. Par ailleurs, vu que la masse molaire de l'azote est très proche de celle de l'air

($M_{\text{azote}} = 28.02 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{air}} = 28.97 \text{ g.mol}^{-1}$), nous avons considéré que l'expansion du plasma sous les deux atmosphères pouvait être similaire, même si la dissociation de O_2 est beaucoup plus probable que celle de N_2 . Ainsi, la baisse de température du plasma est supposée être très semblable dans les deux cas. On observe bien ici des raies d'émissions pour lesquelles l'intensité est proportionnelle à la population du niveau supérieur, elle-même directement liée à la température du plasma. Et puisque les niveaux d'énergie sont très voisins, il est normal de trouver deux comportements identiques.

Et finalement, en comparant l'évolution sous air (figure III-11) à celle observée sous azote (figure III-8), on remarque que la présence de 20% d' O_2 bloque le peuplement du niveau d'énergie à 61844 cm^{-1} par excitation collisionnelle due à l'azote. Ce résultat reste cependant très surprenant lorsqu'on sait que l'air contient 80% de N_2 .

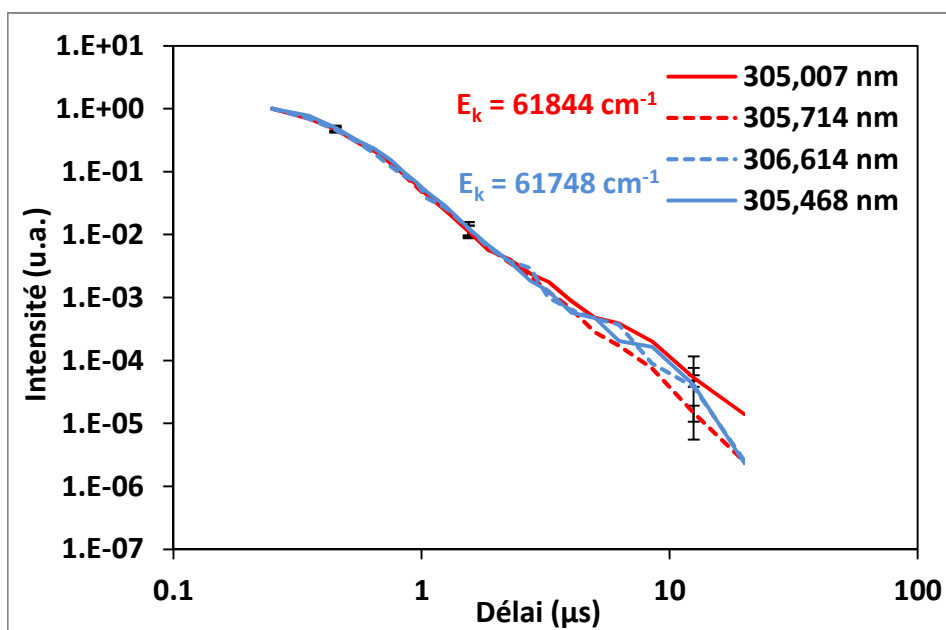


Figure III-11 : Evolution temporelle des quatre raies d'aluminium sous air

En revanche, sous atmosphère d'air, on observe plusieurs bandes moléculaires d'AIO dans le spectre LIBS (figure III-12). La bande la plus intense correspondant à $484,210 \text{ nm}$ a été choisie afin d'étudier l'évolution temporelle de AIO, qui est représentée sur la figure III-13. Notons aussi qu'aucune détection du signal moléculaire d'AIN n'a été observé malgré la présence de 80% de N_2 dans l'air. On constate que le signal d'AIO commence à être détectable à partir de $1,2 \mu\text{s}$, l'intensité avant ce délai étant attribuée au continuum. De même que dans le cas de l'apparition d'un signal d'AIN, la formation des molécules AIO est

due à un mécanisme de recombinaison entre les atomes du gaz ambiant et les atomes d'aluminium provenant de l'échantillon solide de type $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$. Cependant, il est important de noter que, malgré la présence de 80% d'azote dans l'air, l'évolution temporelle des raies d'aluminium est très différente si l'expansion du plasma se produit dans l'air ou dans l'azote. Ceci laisse à penser que l'oxygène joue un rôle important, tout comme l'azote. Aussi, afin de mieux comprendre le rôle de chaque espèce, nous avons conduit des expériences LIBS sous atmosphère de gaz inerte. En effet, l'absence de réactions chimiques dans ces conditions offre potentiellement un point de comparaison intéressant pour tirer des conclusions.

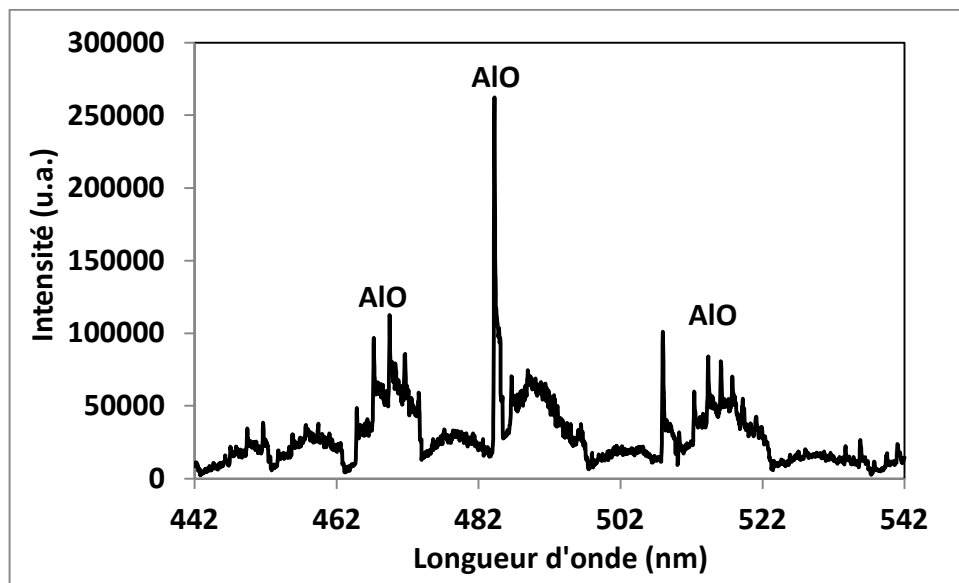


Figure III-12 : Extrait d'un spectre LIBS montrant les bandes moléculaires d'AlO lors de l'expansion dans l'air d'un plasma d'aluminium

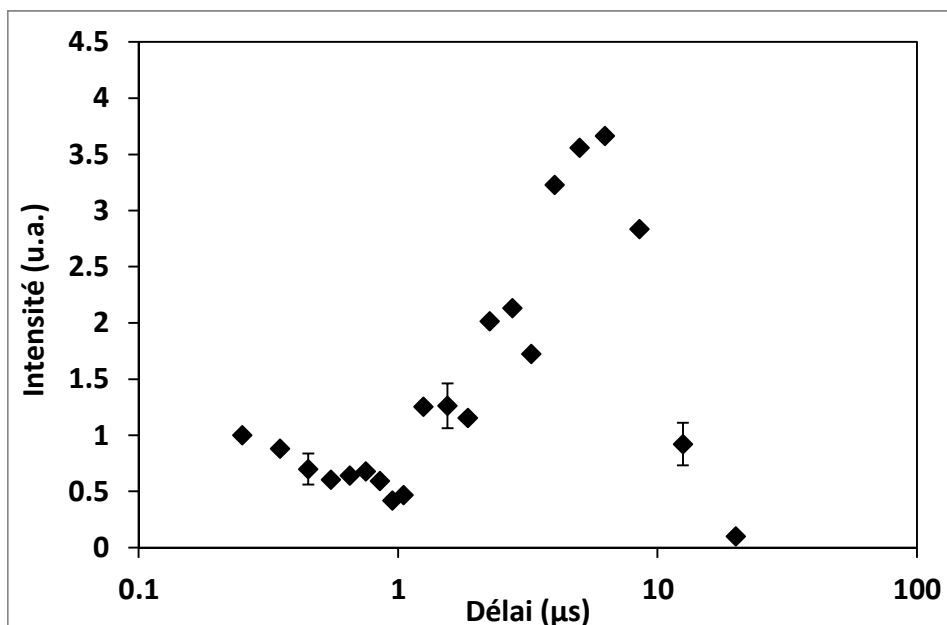


Figure III-13 : Evolution temporelle de l'intensité (valeur maximale en tête de bande) de la bande moléculaire d'AlO à 484,210 nm sous air

3.3.4 - Evolution temporelle des raies atomiques d'aluminium neutre sous atmosphère de gaz inerte

L'évolution temporelle des raies d'aluminium neutre a été étudiée lors de l'expansion du plasma dans un premier temps dans du néon pur à pression atmosphérique puis dans un second temps dans un mélange de néon et d'argon à 50% en volume, toujours à pression atmosphérique. La figure III-14 donne l'évolution temporelle des quatre raies de l'aluminium neutre étudiées précédemment dans le cadre d'une expansion du plasma dans l'air et dans l'azote mais cette fois sous atmosphère de néon (bas) et de mélange argon/néon (haut).

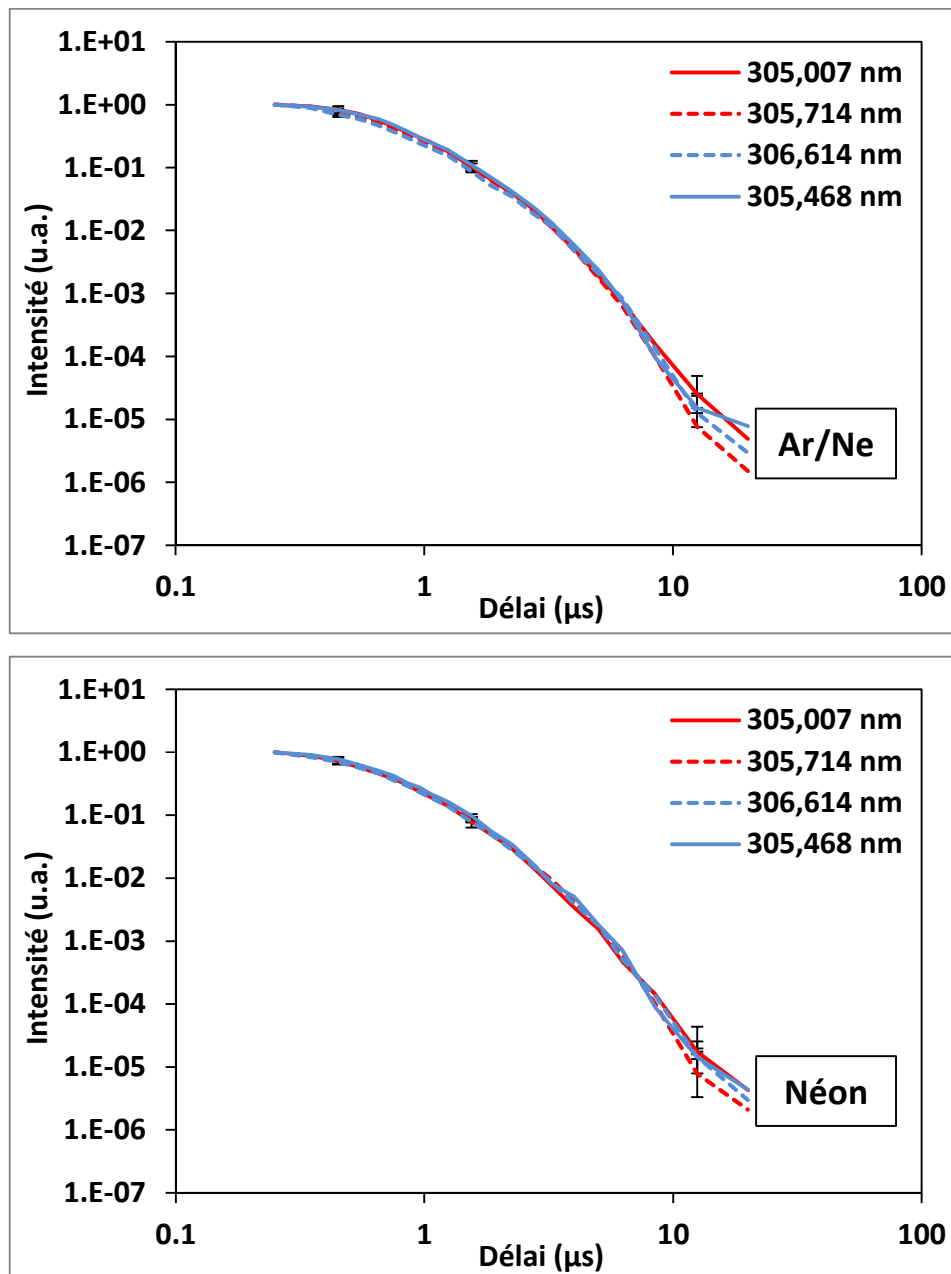


Figure III-14 : Evolution temporelle de quatre raies de l'atome d'aluminium neutre sous atmosphère de néon (bas) et d'un mélange néon/argon à 50% en volume (haut) à pression ambiante

On constate que les raies considérées présentent des évolutions temporelles identiques. Notons que dans le cas présent, le gaz dans lequel le plasma se développe est chimiquement inerte, qu'il s'agisse du néon pur ou du mélange néon/argon. Par conséquent, les conditions ne sont pas réunies pour observer des recombinaisons ou encore des excitations collisionnelles et l'évolution temporelle est pilotée uniquement par le refroidissement du plasma. Notons que, l'évolution temporelle est similaire quelque soit la nature du gaz neutre

utilisé, néon pur ou mélange néon/argon, et même si les masses molaires des deux gaz sont différentes.

3.3.5 - Comparaison entre les gaz ambiants - Discussion

Rappelons dans un premier temps que l'extrait du spectre LIBS dans la fenêtre 474-514 nm obtenu sous azote (figure III-15) révèle non seulement la présence d'un signal à 507,680 nm associé à la molécule d'AlN mais aussi l'absence de signal à 484,210 nm qui pourrait être associé à une bande moléculaire d'AlO. Ce résultat est sans surprise puisque l'oxygène est dans ce cas absent du gaz ambiant.

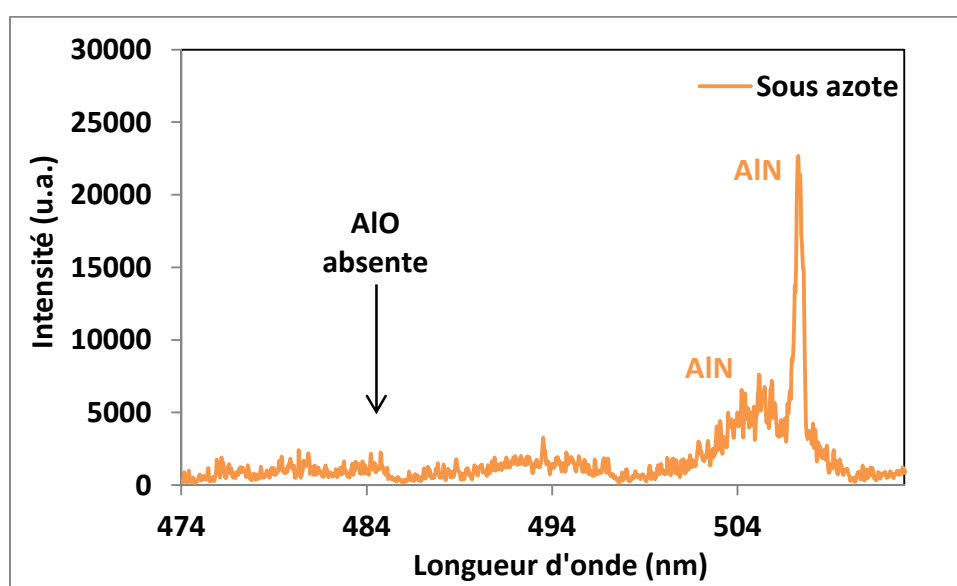


Figure III-15 :Extrait du spectre LIBS enregistré lors de l'expansion du plasma sous azote. La bande moléculaire d'AlO la plus intense n'est pas détectée

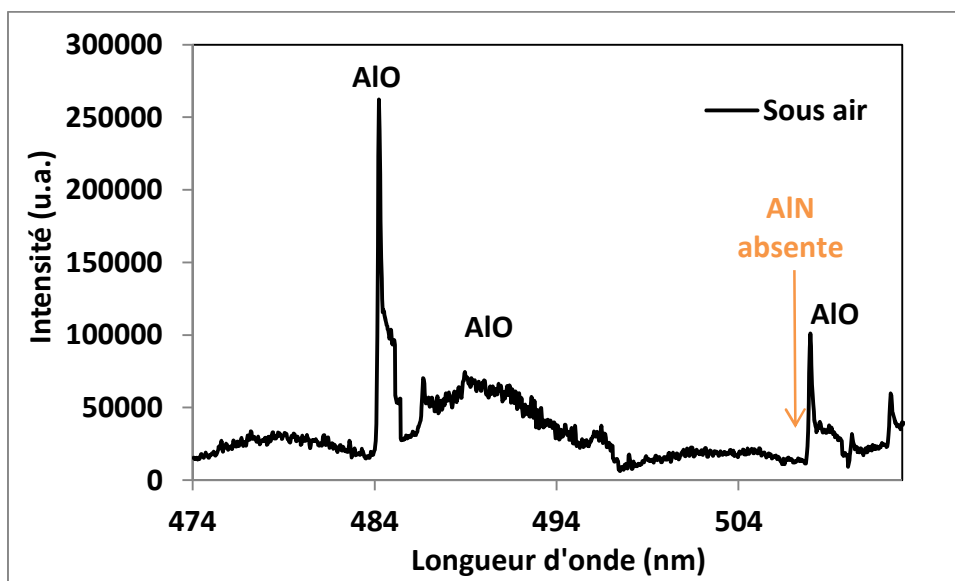


Figure III-16 : Extrait du spectre LIBS enregistré lors de l'expansion du plasma sous air. La bande moléculaire d'AIN n'est pas détectée

De même, l'extrait du spectre LIBS dans la fenêtre 474 - 514 nm obtenu sous air (figure III-16) révèle non seulement la présence d'un signal à 484,210 nm associé à la bande moléculaire d'AIO la plus intense dans nos conditions expérimentales mais aussi l'absence de signal à 507,680 nm qui aurait été associé à la molécule d'AIN. Ce résultat est inattendu quand on sait que l'air est composé d'environ 80% d'azote. Il semblerait donc que la présence de 20% d'oxygène influence grandement les recombinaisons pouvant conduire à la formation d'AIN. La figure III-17 illustre très bien le fait que sous air, aucun signal lié à la bande d'AIN n'est observé (orange), quel que soit le délai. Ce résultat est à comparer à celui reporté dans la figure III-10 pour lequel le signal d'AIN était clairement observé sous azote. On en déduit qu'il existe a priori dans l'air une compétition entre deux voies de recombinaison, l'une conduisant à la formation d'AIN et l'autre conduisant à la formation d'AIO. La présence de 20% d'oxygène est largement suffisante pour privilégier très largement la voie de recombinaison vers AIO et supprimer ainsi du spectre LIBS le signal d'émission associé à la bande moléculaire d'AIN à 507,680 nm car il est dans ce cas tout à fait probable que plus aucune molécule AIN ne puisse se former.

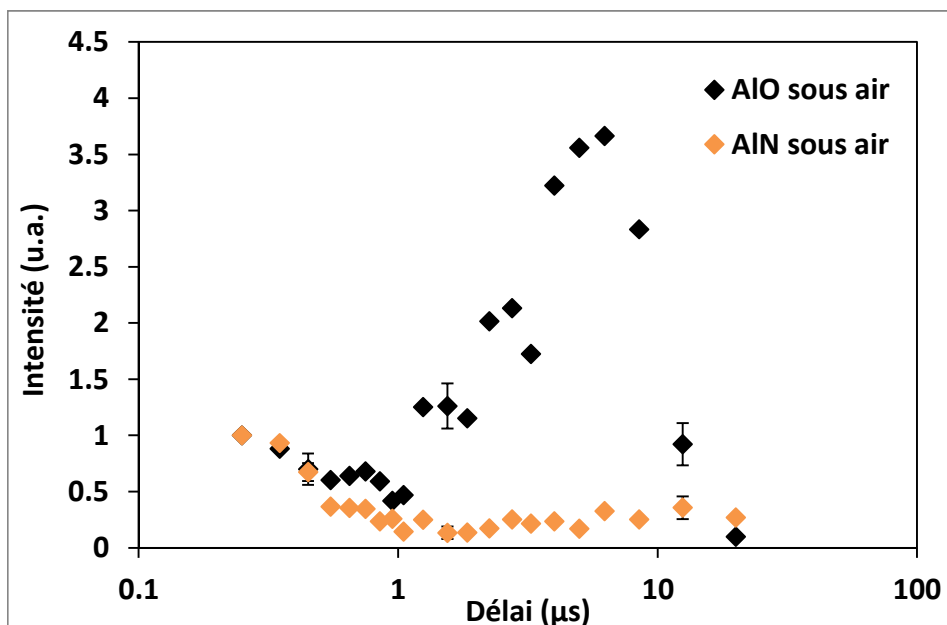


Figure III-17 : Evolution temporelle des signaux à 484,210 nm (noir) et à 507,680 nm (orange) correspondant aux bandes moléculaires d'AIO et d'AlN, respectivement, lors d'une expansion dans l'air

Une comparaison directe entre les signaux obtenus sous les différentes atmosphères est présentée sur les figures III-18 et III-19. Dans ce cas, le gaz inerte choisi est le mélange Néon/Argon à 50% en volume sachant que le signal LIBS obtenu avec un gaz de néon pur est parfaitement identique.

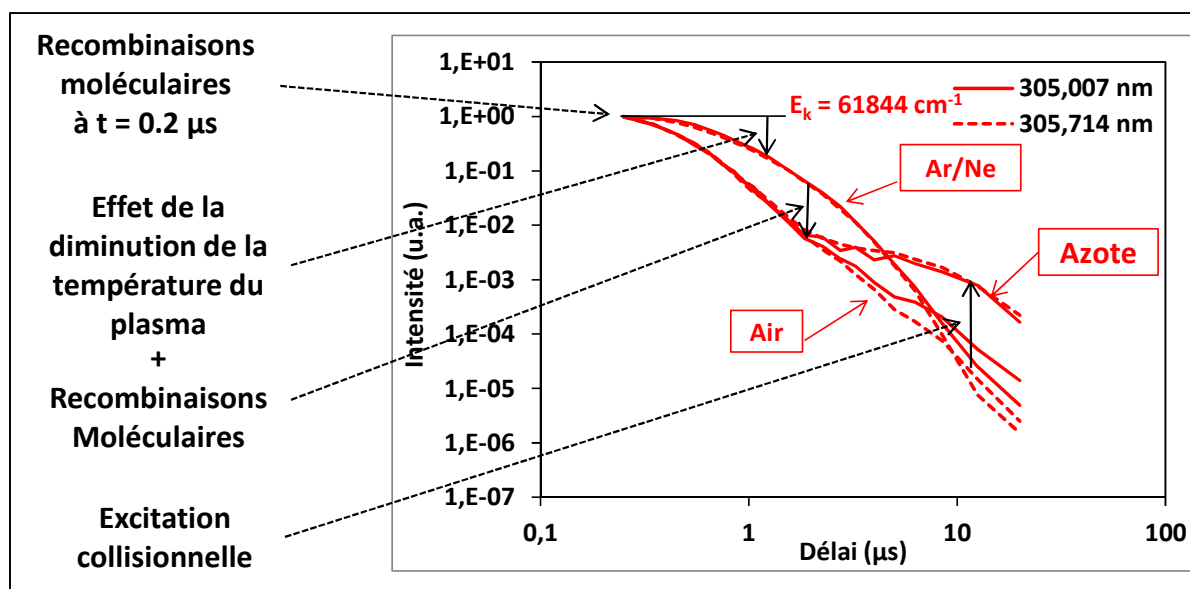


Figure III-18 : Evolution temporelle des raies d'aluminium issues du niveau d'énergie supérieur 61844 cm^{-1} sous trois atmosphères de gaz : air, azote et mélange argon/néon

La figure III-18 montre que les deux raies d'aluminium à 305,007 nm (trait plein) et 305,714 nm (trait pointillé), associées au niveau d'énergie supérieur à 61844 cm^{-1} ont des

comportements quasiment identiques entre elles. Par contre, le comportement des raies de ce niveau diffère en fonction du gaz ambiant dans lequel se développe le plasma. Dans le cas du mélange Ar/Ne, le comportement des raies est a priori simplement lié au refroidissement du plasma au cours du temps comme discuté précédemment. Par ailleurs, les courbes obtenues pour l'air et pour l'azote montrent une décroissance plus rapide comparée à celle du mélange Ar/Ne, indiquant que les recombinaisons moléculaires démarrent dès 0,2 μ s, qu'il s'agisse de la formation des molécules d'AlO dans l'air ou d'AlN dans l'azote alors que les signaux relatifs aux bandes moléculaires AlO et AlN n'avaient été détectables qu'à partir de 1,5 μ s. La figure III-18 nous permet donc de compléter et d'affiner les résultats établis précédemment quant à l'apparition des molécules. D'autre part, alors que les signaux évoluent de la même manière jusqu'à 1,5 μ s sous air et sous azote, on observe un écart après ce délai, le signal obtenu sous azote restant toujours supérieur à celui obtenu sous air. L'interprétation proposée est l'existence d'un processus d'excitation collisionnelle des atomes d'aluminium sur le niveau supérieur 61844 cm^{-1} , ce qui correspond au transfert d'une certaine quantité d'énergie cédée par les molécules de diazote du gaz ambiant. Ce mécanisme d'excitation collisionnelle n'est pas présent lorsque le plasma se développe dans l'air.

Ainsi, pour expliquer les évolutions temporelles observées dans les différentes conditions expérimentales, une hypothèse a été faite : en présence d'atomes d'oxygène, ceux-ci réagissent localement avec tous les atomes d'aluminium et contribuent alors à la formation de la molécule AlO. Plus généralement, la formation d'autres molécules plus stables telles que Al_2O , Al_2O_2 , AlO_2 a été décrite [3] mais les bandes spectrales associées ne sont pas observables dans le spectre LIBS enregistré dans nos conditions expérimentales, ce qui n'est finalement pas surprenant car d'une part la densité est insuffisante en fin de recombinaisons et d'autre part ces espèces émettent dans l'infrarouge.

La figure III-19 montre l'évolution temporelle des raies de l'aluminium à 305,468 nm (trait plein) et à 306,614 nm (trait pointillé) associées au niveau d'énergie supérieur 61748 cm^{-1} . Là encore, l'évolution observée sous Argon/Néon est exclusivement liée au refroidissement du plasma puisque dans ce cas, le gaz est chimiquement inerte. En revanche, le signal décroît plus vite lorsque le plasma se développe dans l'air ou dans l'azote,

indiquant là encore que des recombinaisons moléculaires ont lieu dès 0,2 μs , conduisant à la formation de AlO dans l'air et de AlN dans l'azote. Mais dans ce cas, les signaux évoluent de la même manière dans l'air et dans l'azote, indiquant que le processus d'excitation collisionnelle proposé précédemment n'est pas observé pour ce niveau énergétique. On en déduit que le transfert d'énergie des molécules de diazote vers les atomes d'aluminium concerne uniquement le niveau énergétique à 61844 cm^{-1} mais pas le niveau à 61748 cm^{-1} .

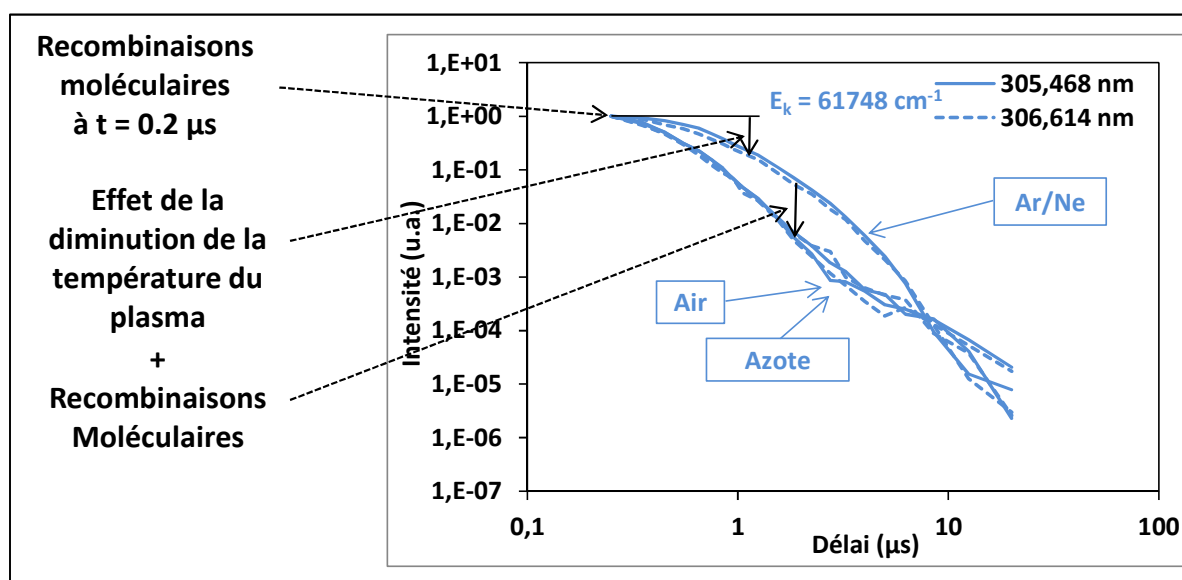


Figure III-19 : Comparaison des évolutions temporelles des raies d'aluminium issues du niveau d'énergie supérieur 61748 cm^{-1} sous les trois atmosphères de gaz : air, azote et mélange argon/néon

En conclusion, l'étude temporelle sous air et sous azote des différentes raies d'aluminium a permis de montrer que la population du niveau d'énergie 61844 cm^{-1} seul, augmente par l'effet de l'excitation collisionnelle avec les atomes d'azote. L'apparition de cet effet d'excitation collisionnelle coïncide avec l'apparition des signaux des bandes moléculaires d'AlN sous azote. Cependant, cet effet disparaît lorsque le plasma se développe dans l'air. Cela signifie que la présence de 20% d'oxygène dans l'atmosphère ambiante élimine l'excitation collisionnelle entre les atomes d'aluminium et les molécules de diazote. Malgré la présence de 80% d'azote dans l'air, aucun signal moléculaire d'AlN n'a été détecté. D'autre part, lorsque le plasma se développe dans une atmosphère de gaz inerte, nous avons pu vérifier que les évolutions temporelles des raies d'aluminium considérées sont toutes identiques. Et dans ce cas, aucun effet chimique n'est observé, ni recombinaisons moléculaires, ni excitation collisionnelle.

Finalement, si l'on considère que les analyses LIBS sont majoritairement réalisées dans des conditions pour lesquelles le plasma se développe dans l'air, on peut conclure que le couplage des atomes provenant de l'échantillon avec l'oxygène de l'air peut jouer un rôle sur l'intensité des raies atomiques détectées et ainsi induire un biais sur les analyses quantitatives. Afin d'en savoir plus sur les couplages entre le plasma et le gaz ambiant, une étude complémentaire a été réalisée, visant à comprendre la répartition spatiale des espèces atomiques et moléculaires au cours du temps. Cette étude s'appuyant sur l'enregistrement de séquences d'images durant l'expansion du plasma est présentée dans le chapitre suivant.

Liste des références du chapitre 3

[1] NIST, Atomic Spectra Database,

http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, in.

[2] NIST-JANAF, Thermochemical Tables, <http://kinetics.nist.gov/janaf/>, in.

[3] J. Radic-Peric, N. Pekas, Thermodynamical consideration of the synthesis of solid AlN from thermal plasma, Journal of the Serbian Chemical Society, 66 (2001) 523-534.

***Chapitre 4 : Evolution de la répartition
spatiale des espèces chimiques dans le
plasma***

Chapitre 4 : Evolution de la répartition spatiale des espèces chimiques dans le plasma

4.1 – Expérience d'imagerie du plasma

Le montage expérimental utilisé pour l'imagerie du plasma est le même que celui décrit précédemment dans le chapitre 3 avec cependant un système imageur constitué de d'un objectif x15, d'une lentille convergente $f = 100$ mm et d'une caméra CCD intensifiée tel que décrit sur la figure IV-1. Le grandissement du système imageur a été choisi afin d'obtenir une résolution spatiale suffisante pour étudier le plasma. Par ailleurs, plusieurs filtres interférentiels ont été utilisés à tour de rôle afin d'obtenir des images de plasma mettant en jeu des régions spectrales bien déterminées et donc des espèces chimiques ciblées.

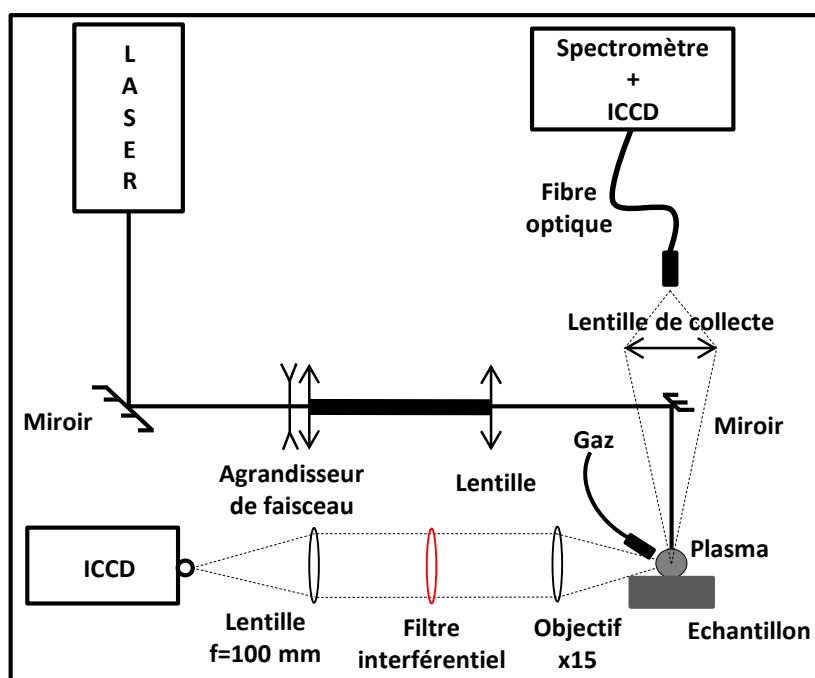


Figure IV-1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour l'imagerie du plasma

La caméra CCD intensifiée utilisée pour l'imagerie est une *PI-MAX® 4 ICCD* (Princeton Instruments, USA). Sa galette de micro-canaux (MCP) permet à la fois d'intensifier l'image et de contrôler l'acquisition de l'image à l'aide d'une porte temporelle pouvant être aussi courte que la nanoseconde.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série d'images du plasma sans aucun filtre sur le montage expérimental. Il s'agit là d'images classiques qui prennent en compte sans distinction toutes les sources d'émission, y compris les électrons. Cependant, notre objectif étant de mieux comprendre les phénomènes de recombinaison et d'excitation collisionnelle présentés précédemment, nous avons inséré dans le montage des filtres interférentiels (*LOT Quantum Design, USA*) permettant d'isoler des raies spectrales de l'aluminium neutre, des bandes moléculaires d'AlO et d'AlN ainsi que des zones spectrales caractérisées seulement par un signal continu utilisé pour réaliser une soustraction du fond sur les autres images. Concernant le continuum, deux régions spectrales ont été choisies de manière à ce qu'elles soient proches des raies atomiques et bandes moléculaires. Le fond continu est ainsi représentatif de la valeur qu'il faut soustraire pour obtenir des images associées aux signaux LIBS corrigés du fond. Le tableau IV-1 présente les caractéristiques des six filtres choisis, à savoir la longueur d'onde centrale (avec les incertitudes sur les longueurs d'ondes des filtres interférentiels données par le fournisseur) et la largeur de la bande de transmission, les espèces chimiques auxquelles ils donnent accès et enfin le pourcentage de transmission au pic.

Tableau IV-1 : Caractéristiques des différents filtres interférentiels choisis pour l'imagerie du plasma et espèces chimiques associées

Longueurs d'onde	Espèces chimiques	Bande passante	Transmission
305,564+0,3/-0,0 nm	Aluminium	1,5 ± 0,3 nm	6%
350,000+0,3/-0,0nm	Continuum	1,5 ± 0,3 nm	10%
396,002+0,3/-0,0nm	Aluminium	1,5 ± 0,3 nm	10%
484,050+0,3/-0,0nm	AlO	1,5 ± 0,3 nm	40%
503,000+0,3/-0,0nm	Continuum	1,5 ± 0,3 nm	40%
507,150+0,3/-0,0 nm	AlN	1,5 ± 0,3 nm	40%

Afin de pouvoir comparer nos deux types d'expériences, à savoir avec et sans filtres, nous avons fixé les mêmes conditions expérimentales dans les deux cas et repris les

paramètres d'irradiance, de délai et de porte donnés au chapitre 3. Le nombre de tirs laser a quant à lui été fixé à 100 pour les images au lieu de 25 pour les spectres. Notons aussi que les images du plasma ont été prises sous les différentes atmosphères étudiées en LIBS, à savoir l'air, l'azote, le mélange d'argon/néon et le néon, et dans les conditions de soufflage décrites au chapitre 3.

Le protocole expérimental que nous avons suivi est le suivant :

- On fixe un jeu de paramètres temporels (délai, porte)
- On choisit le gaz ambiant qui est soufflé sur l'échantillon
- On enregistre une série d'images sans filtre puis à l'aide des filtres donnés dans le tableau IV-1
- On choisit un autre gaz ambiant, soufflé sur l'échantillon
- On enregistre une série d'images sans filtre puis à l'aide des filtres donnés dans le tableau IV-1
- On continue jusqu'à avoir exploité les quatre gaz (air, azote, néon, argon/néon)
- On fixe un nouveau jeu de paramètres temporels et on recommence toutes les expériences
- On recommence pour tous les paramètres délai-porte de l'étude.

Cette procédure était assez longue mais nécessaire pour pouvoir comparer les images obtenues sous les différentes atmosphères. Pour les images obtenues sans filtre interférentiel et présentées en couleur bleue, il a été nécessaire de protéger la caméra CCD intensifiée avec des densités optiques. En revanche, rappelons que le fond continu est soustrait numériquement de toutes les images filtrées, présentées en couleurs verte et rouge.

4.2 - Images du plasma sans filtre interférentiel

4.2.1 - Expansion sous atmosphère de gaz neutre

Sous atmosphère chimiquement neutre, il n'y a aucune formation de molécules lors de l'expansion du plasma, comme les études de spectroscopie ont permis de le vérifier (cf. chapitre 3 de ce mémoire). Les figures IV-2 et IV-3 montrent le plasma d'aluminium en expansion dans un mélange argon/néon et dans du néon, respectivement, et ce, pour

différents délais après l'impulsion laser. On constate que le plasma présente dans les deux cas une forme sphérique quel que soit le délai. Cependant, il atteint une dimension supérieure dans le cas de l'expansion dans le néon. On peut considérer que cela est dû au fait que la masse molaire du néon est inférieure à celle du mélange argon/néon et que par conséquent l'expansion du plasma d'aluminium y soit facilitée.

Sous mélange argon/néon

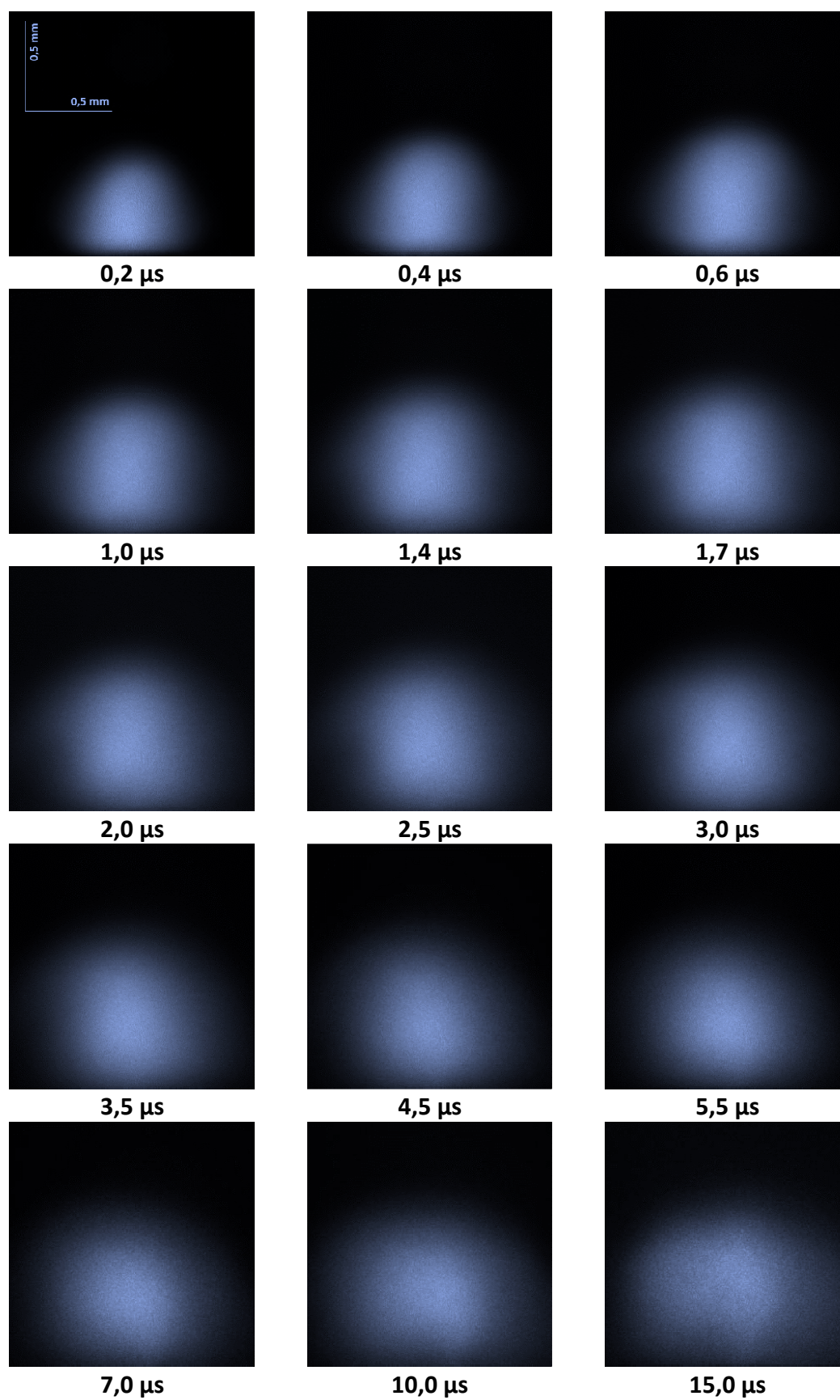


Figure IV-2 : Images du plasma sans filtres sous Ar-Ne pour différents délais après l'impulsion laser

Sous néon

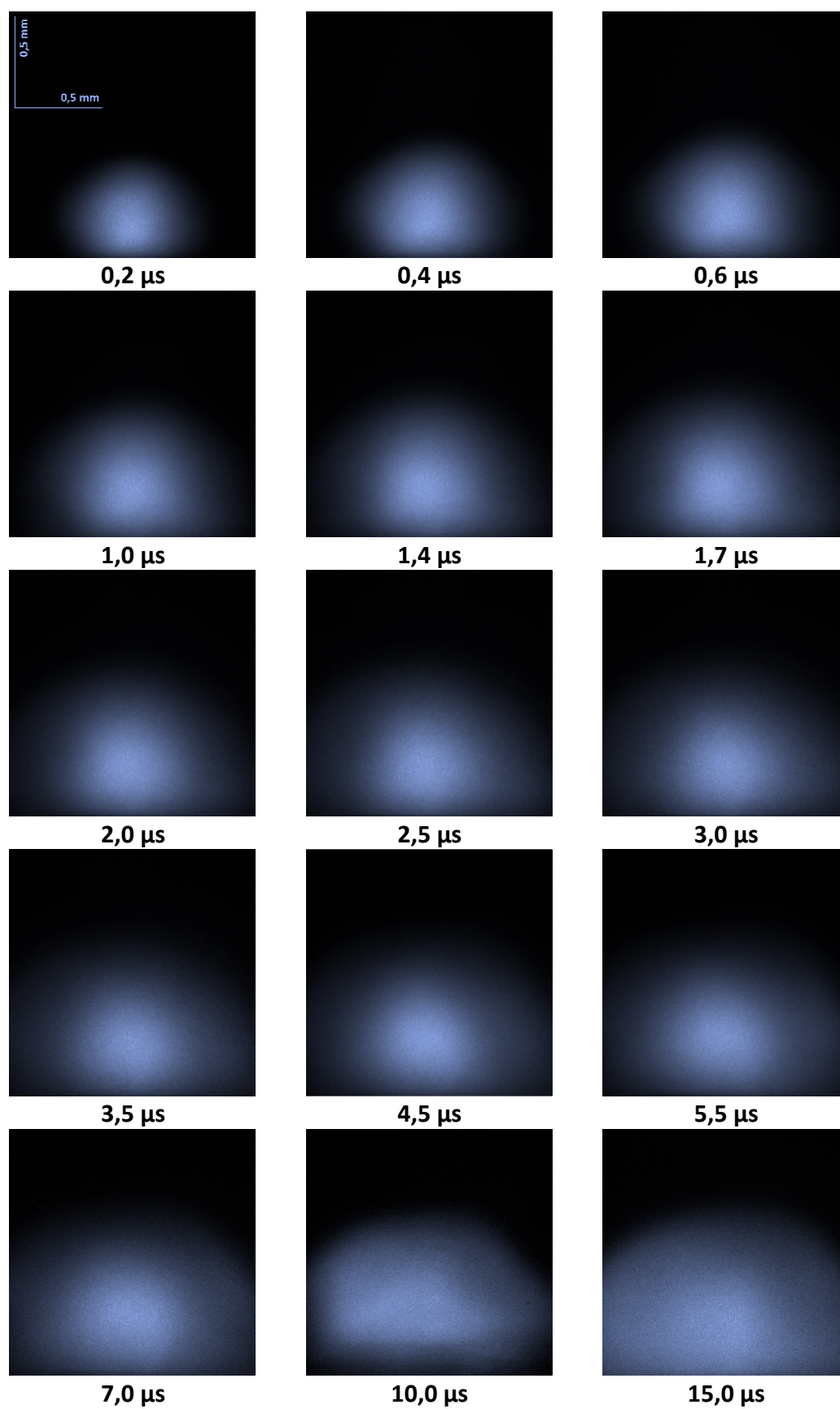


Figure IV-3 : Images du plasma sans filtres sous néon pour différents délais après l'impulsion laser

4.2.2 - Expansion sous air

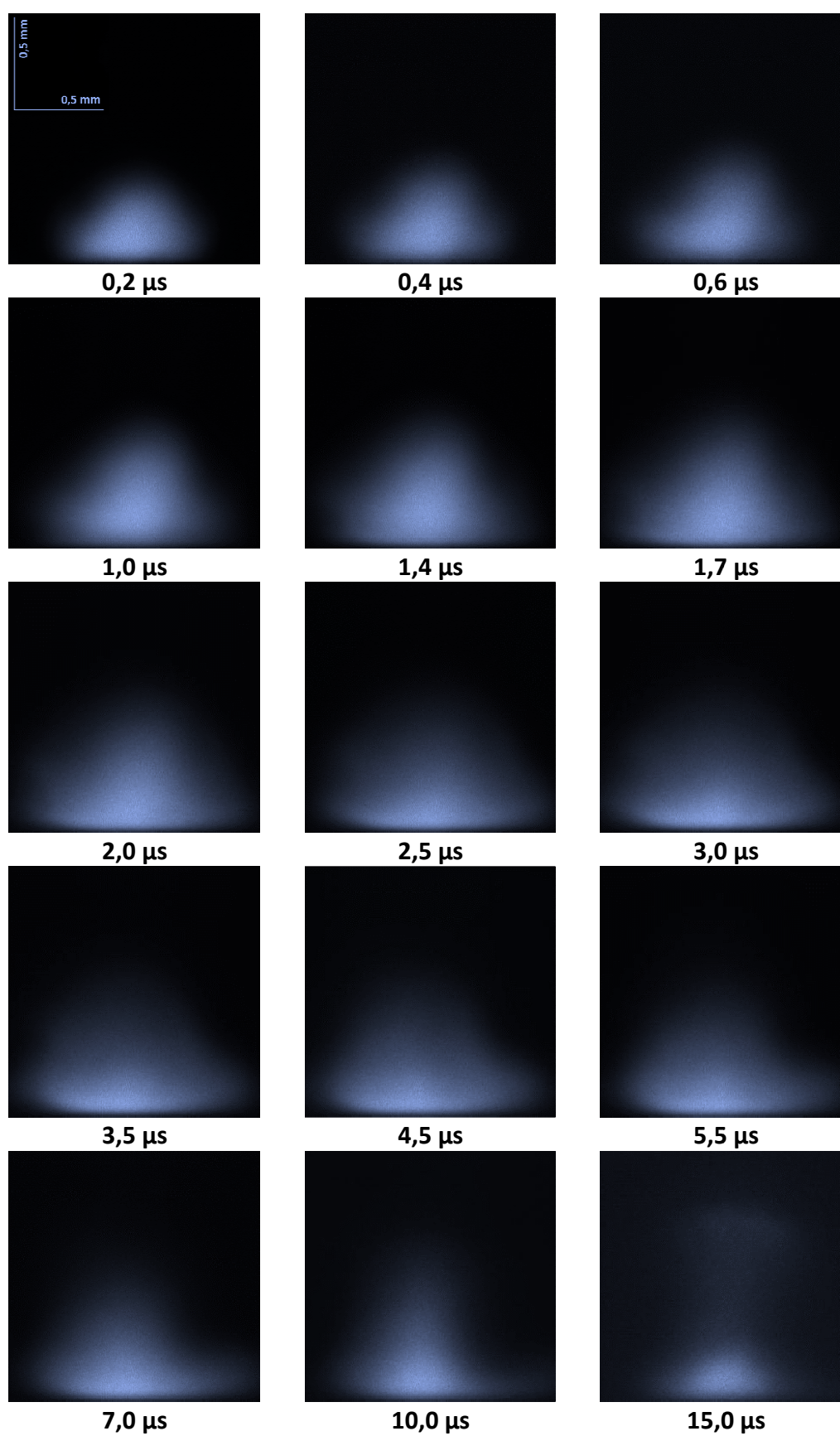


Figure IV-4 : Images du plasma sans filtres sous air pour différents délais après l'impulsion laser

La figure IV-4 montre l'expansion du plasma dans l'air. On remarque que l'émission de la partie centrale de ce plasma est plus longue que celle observée hors axe. Ce résultat est à mettre en regard de ceux relatifs aux spectres LIBS donnés au chapitre 3 qui révélaient la formation de molécules d'AlO. On observe que le plasma est ici très différent que lors de l'expansion dans un gaz neutre avec une baisse de signal significative en dehors de la partie centrale du plasma.

4.2.3 - Expansion sous azote

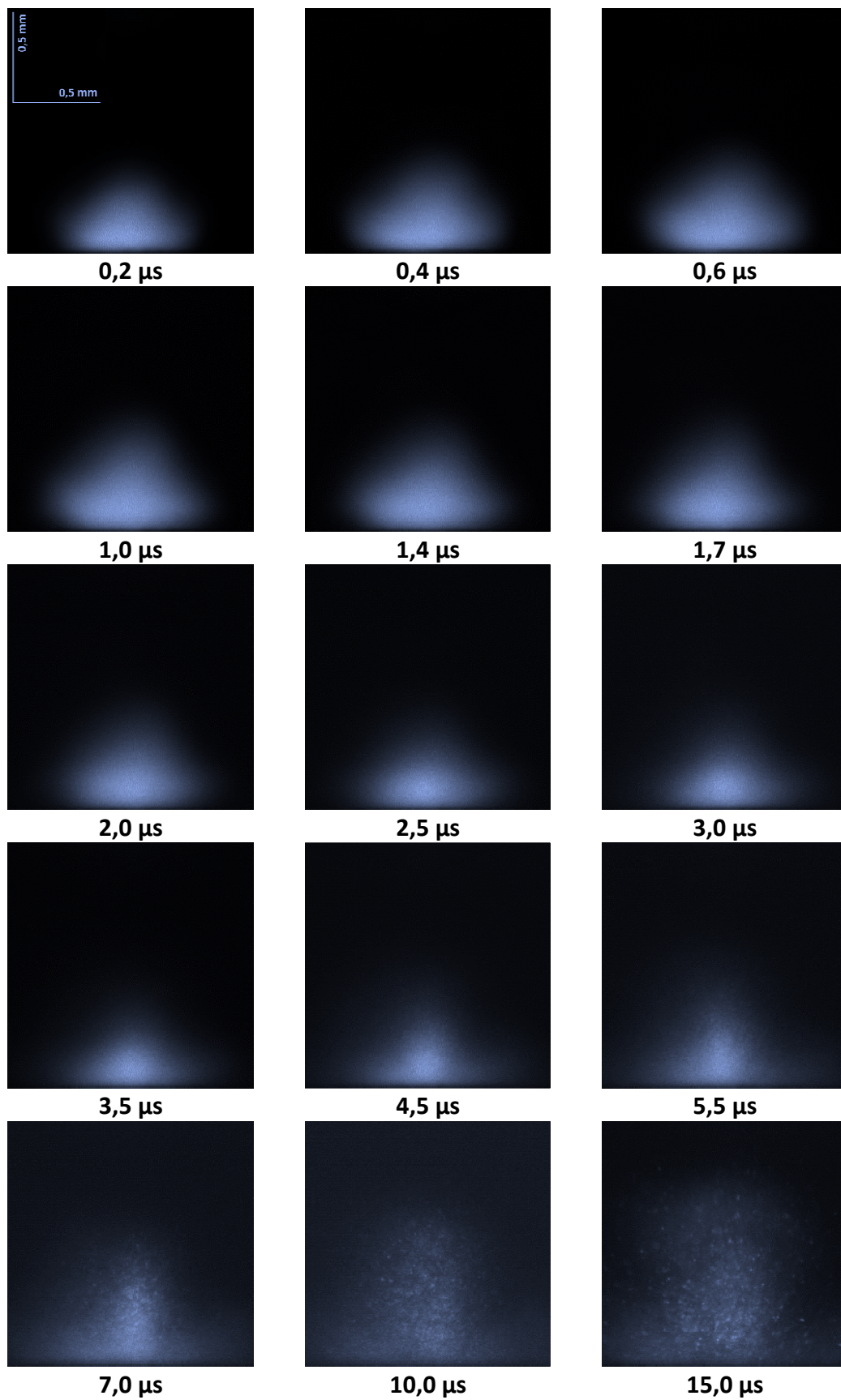


Figure IV-5 : Images du plasma sans filtres sous azote pour différents délais après l'impulsion laser

La figure IV-5 montre l'expansion du plasma sous atmosphère d'azote. Les images aux temps courts sont semblables à celles obtenues dans l'air et sont à mettre en regard du phénomène de formation de la molécule AlN décrit au chapitre 3.

Le résultat remarquable sous azote est que, après 5,5 μ s, on détecte clairement l'émission de particules au sein du plasma, qui n'étaient observables ni sous air, ni sous néon ou mélange argon/néon. Cette explosion de particules est représentée d'une façon plus claire dans la figure IV-6 pour une porte de mesure longue afin de montrer la trajectoire des particules émises. Nous remarquons que l'origine de l'explosion provient de la matière fondue et se dirige vers l'extérieur. Les traits blancs représentent les trajectoires moyennes des particules. La vitesse de ces particules dans ce cas atteint 130 m/s.

Cette observation pourra être expliquée par le phénomène de rochage qui est observable dans le domaine de la métallurgie (la coupellation et la soudure). Il s'agit du dégagement des gaz dissous dans une masse métallique en fusion qui survient lors du refroidissement du métal et qui se caractérise par la formation de cloques à la surface de la partie solidifiée de ce métal.

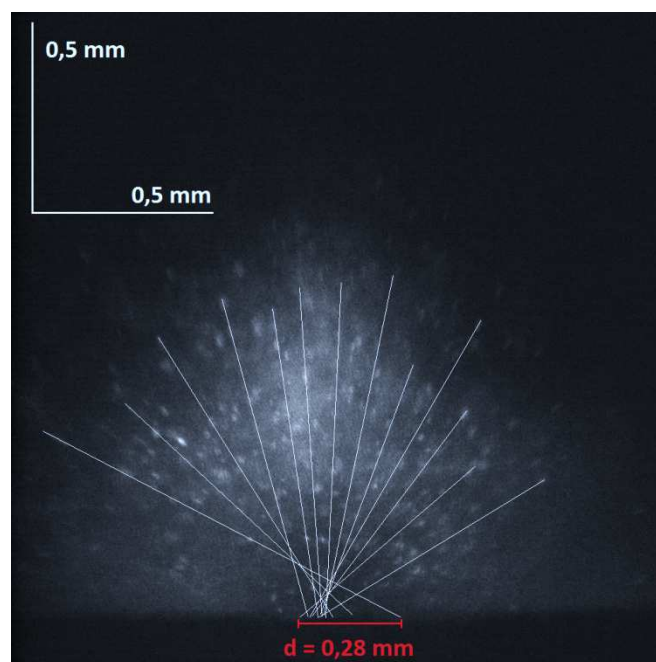


Figure IV-6 : Explosion des particules provenant de la zone de l'échantillon en phase liquide

4.3 - Images du plasma avec filtres interférentiels

Dans ce paragraphe, nous présenterons les images du plasma obtenues expérimentalement d'une part sous une atmosphère d'air et d'autre part sous une atmosphère d'azote. D'après les résultats de spectroscopie présentés au chapitre 3, nous avons sélectionné des filtres interférentiels destinés à nous procurer des images dédiées à chaque espèce chimique en présence dans le plasma. Puis nous avons adopté le code couleur suivant pour représenter les espèces au sein du plasma : la couleur verte est associée au signal de l'aluminium neutre tandis que la couleur rouge est associée au signal de la molécule d'AlO dans le cas de l'expansion dans l'air et à celui de la molécule AlN dans le cas de l'expansion dans l'azote. Pour visualiser simultanément les atomes d'aluminium neutre et les molécules résultant du couplage avec le gaz ambiant, nous avons superposé les points verts et rouges sur une même image.

4.3.1 - Expansion sous air

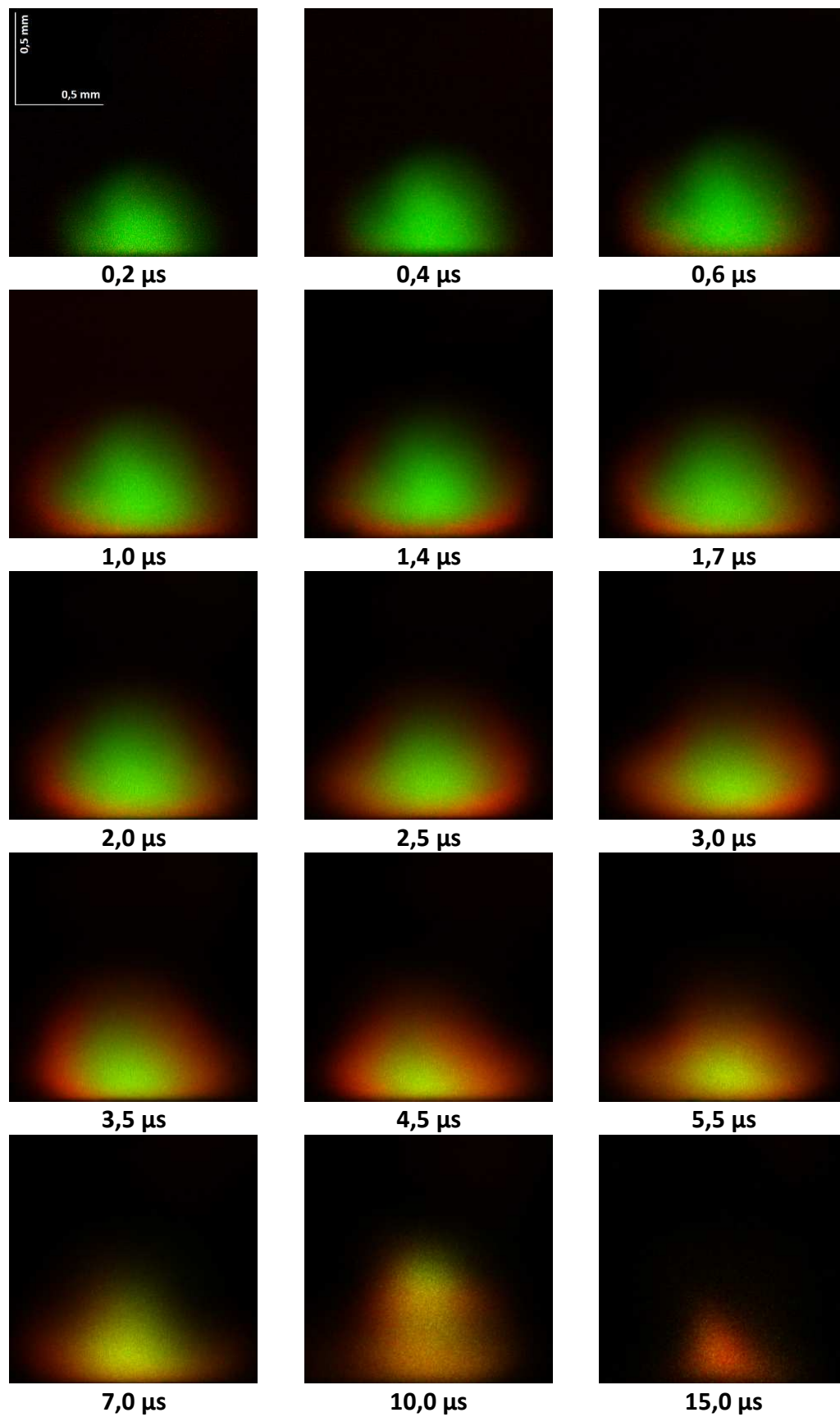


Figure IV-7 : Images du plasma avec filtres sous air pour différents délais après l'impulsion laser

Nous remarquons que les atomes d'aluminium (vert) sont initialement les seuls détectés. En outre, les molécules d'AlO qui sont détectables dès 0,4 μ s après l'impulsion laser, se forment clairement en périphérie du plasma, d'abord à proximité de la surface de l'échantillon d'aluminium. Pour les plus longs délais, nous remarquons que l'intensité du plasma est très faible sachant que la seule normalisation effectuée est celle de la porte de mesure temporelle qui a été décrite précédemment dans le chapitre 3. Cependant, pour compenser la perte de l'intensité du signal à travers la transmission des filtres, nous avons augmenté le nombre de tirs laser de 25 à 100, comme nous l'avons déjà indiqué précédemment. Lorsque des atomes et des molécules sont présents au même endroit et dans des proportions voisines, on observe du jaune, par synthèse additive du vert et du rouge. Il est intéressant de remarquer que la forme triangulaire observée sans filtre se retrouve ici principalement en vert, ce qui signifie qu'en l'absence de filtre, les raies de l'atome neutre d'aluminium jouaient un rôle prépondérant.

4.3.2 - Expansion sous azote

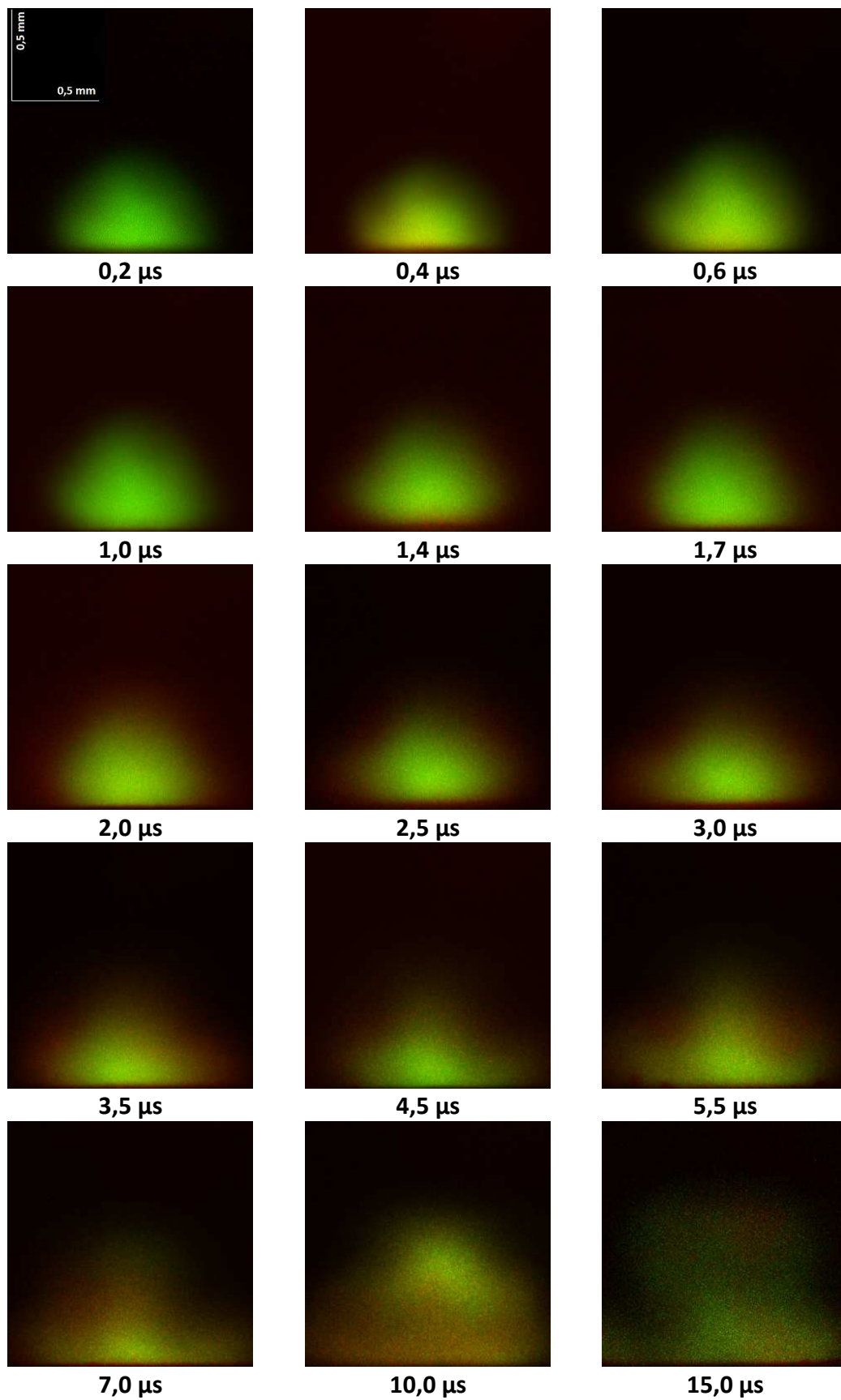


Figure IV-8 : Images du plasma avec filtres sous azote pour différents délais après l'impulsion laser.

Sous azote, les atomes se trouvent tout comme sous air au centre du plasma tandis que les molécules d'AlN commencent à se former en périphérie. Notons que l'émission de la bande moléculaire d'AlN est beaucoup moins intense que celle d'AlO, par conséquent, la couleur rouge n'est pas très visible sur les images de la figure IV-8. Pour les plus longs délais après l'impulsion laser, la couleur verte se transforme en jaunâtre pour la même raison que celle évoquée dans le cas des images obtenues sous air. Comme dans le cas précédent, la forme du plasma n'est pas sphérique. Notons aussi que, pour les plus longs délais, notamment supérieur à 10,0 μ s, le plasma s'éteint et les images ne sont plus représentatives ni de la composition ni de la localisation des différentes espèces chimiques au sein de ce plasma.

En conclusion, les images sous gaz neutre (mélange argon/néon et néon seul) obtenues sans filtre interférentiel montrent que les plasmas ont une forme sphérique pour les différents délais. En revanche, cette forme sphérique n'a pas été observée dans le cas des images sous air et sous azote où les plasmas présentent alors une forme plutôt triangulaire. La forme du plasma diffère ainsi selon l'atmosphère ambiante. L'inhomogénéité de sa forme, entre gaz inerte et air/azote, est supposée être due à la présence des recombinaisons moléculaires sous air/azote. Par ailleurs, un cas particulier a été observé seulement sous l'atmosphère d'azote pour les longs délais, à savoir l'émission de particules à partir de la surface. D'autre part, les images de plasma obtenues avec filtre interférentiel sous air et sous azote montrent que les espèces moléculaires, AlO et AlN respectivement, commencent à être clairement détectables dès 0,4 μ s, l'instant où la couleur rouge commence à apparaître sur les images des figures IV-7 et IV-8. De cette idée, ce phénomène peut conduire à une dégradation des performances analytiques de la technique LIBS. Nous recommandons alors de choisir une porte temporelle courte afin d'éviter des biais lors des mesures.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit de thèse avaient pour objectif une meilleure compréhension des mécanismes de réaction chimique au sein d'un plasma induit par laser lors de son expansion dans différents gaz. Pour cela, deux approches expérimentales ont été proposées, la spectroscopie et l'imagerie, sur un échantillon d'aluminium pur certifié.

En ce qui concerne la spectroscopie, les spectres LIBS enregistrés pour différents délais après l'impulsion laser se sont avérés être très différents lors d'une expansion du plasma dans l'air ou dans l'azote, si bien que des expériences complémentaires ont ensuite été conduites lors d'une expansion de plasma dans du néon ainsi que dans un mélange argon/néon, tous deux chimiquement neutres, afin de pouvoir dégager des conclusions.

Le premier résultat remarquable a été obtenu pour une expansion du plasma dans l'azote. En effet, quatre raies atomiques de l'aluminium ont été étudiées, correspondant à des transitions mettant en jeu deux niveaux supérieurs d'énergie très proches, à savoir 61844 cm^{-1} et 61748 cm^{-1} . Et tandis que les raies associées au niveau à 61748 cm^{-1} disparaissent après un certain délai après l'impulsion laser, celles relatives au niveau 61844 cm^{-1} persistent beaucoup plus longtemps. Ce résultat est en contradiction avec les conditions d'équilibre de Boltzmann qui stipulent que les populations de ces deux niveaux très proches en énergie doivent être très semblables pour une température donnée et donc rester similaires au cours du refroidissement du plasma. En comparant les résultats obtenus pour l'azote à ceux obtenus pour les autres gaz, nous avons pu conclure que le niveau à 61844 cm^{-1} bénéficiait d'un couplage préférentiel avec les molécules de diazote, ce qui a permis de maintenir sa population bien au-dessus de celle des autres niveaux d'énergie pourtant très proches, et par conséquent de rendre persistant le signal LIBS associé.

Le second résultat remarquable a été observé là encore sous atmosphère d'azote avec l'apparition dans le spectre LIBS d'une bande moléculaire associée à la molécule AlN et dont la bande principale se situe autour de $507,680\text{ nm}$. Les molécules AlN sont le résultat des recombinaisons et des réactions d'échange entre les atomes d'aluminium du plasma et le diazote du gaz ambiant.

On s'attendait à retrouver ces deux résultats, à savoir persistance des raies issues du niveau 61844 cm^{-1} et formation de AlN, de la même manière lors des expériences conduites sous atmosphère d'air, sachant que ce dernier contient environ 80% d'azote. Or, un résultat très différent a été obtenu : aucune persistance de raie, aucune formation d'AlN mais simplement l'apparition de bandes moléculaires dans le spectre LIBS associées à la molécule AlO. Cela traduit le fait que 20% d'oxygène suffisent à privilégier un couplage de l'aluminium avec l'oxygène plutôt qu'avec l'azote, ce qui est parfaitement justifié par les résultats de simulations thermodynamiques qui confirment que l'oxygène est beaucoup plus réactif que l'azote vis-à-vis de l'aluminium.

Enfin, la même étude qui a été faite sous atmosphère de gaz inerte a permis de vérifier que dans ce cas il n'y avait ni de peuplement de niveau préférentiel comme celui observé sous azote ni formation de molécules traduisant un couplage entre l'échantillon d'aluminium et le gaz ambiant. Ce résultat est parfaitement en accord avec nos attentes dans la mesure où dans ce cas-là, le gaz ambiant est considéré chimiquement neutre.

Ensuite, les résultats de spectroscopie ont été complétés par des résultats d'imagerie donnant la répartition des espèces chimiques au cours du temps, et toujours pour différents gaz ambiants. Les images classiques du plasma (sans filtre) ont révélé une expansion bien sphérique dans le néon ainsi que dans le mélange argon/néon mais une forme beaucoup plus triangulaire dans l'air et dans l'azote. Par ailleurs, lors de l'expansion du plasma dans l'azote, des particules arrachées à l'échantillon en fusion ont clairement été observées mais ce résultat n'a pas été obtenu lors de l'expansion dans l'air. Finalement, les molécules AlN dans l'azote et AlO dans l'air ont clairement été identifiées comme provenant initialement de la zone proche de la surface de l'échantillon puis de la zone périphérique du plasma. Ces derniers résultats ont été obtenus à l'aide de filtres interférentiels permettant de choisir des parties du spectre de façon très précise et donc de cibler des espèces chimiques en particulier.

Nous pouvons finalement conclure que le phénomène de rochage observé sous azote et à l'origine de l'explosion de particules peut potentiellement engendrer des biais au niveau de l'analyse LIBS quantitative, aussi bien que les processus de recombinaison moléculaire à l'origine d'AlO dans l'air et d'AlN dans l'azote. Par ailleurs, les effets de peuplement observés

dans l'azote pour le niveau à 61844 cm^{-1} de l'aluminium peuvent aussi induire des biais selon les raies atomiques sélectionnées pour une analyse quantitative.

En guise de perspectives de ce travail, nous envisageons d'une part le calcul de cinétique des espèces chimiques au sein du plasma, non seulement pour l'aluminium mais aussi pour d'autres éléments. En effet, nous avons de bonnes raisons de penser que le phénomène de peuplement préférentiel du niveau à 61844 cm^{-1} par couplage avec l'azote puisse aussi exister pour d'autres éléments chimiques contenus dans d'autres échantillons. Par ailleurs, nous proposons de mesurer les températures des espèces atomiques et moléculaires au sein du plasma afin de les utiliser comme données d'entrée pour les simulations thermodynamiques et de pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec les simulations afin de mieux comprendre la cinétique chimique dans le plasma. La compréhension de ces effets chimiques peut en effet aider à mieux maîtriser les analyses LIBS.

Nous suggérons finalement d'utiliser des portes temporelles les plus courtes possibles ainsi que des délais courts lors de l'enregistrement des spectres LIBS afin de réduire les risques potentiels de couplage avec le gaz environnant. Nous suggérons enfin de consolider ces résultats à l'aide d'autres échantillons de compositions chimiques différentes et d'étudier finalement l'impact du choix de la raie spectrale sur la courbe d'étalonnage et par conséquent sur les performances analytiques.

Annexe A : Spectres LIBS sous néon

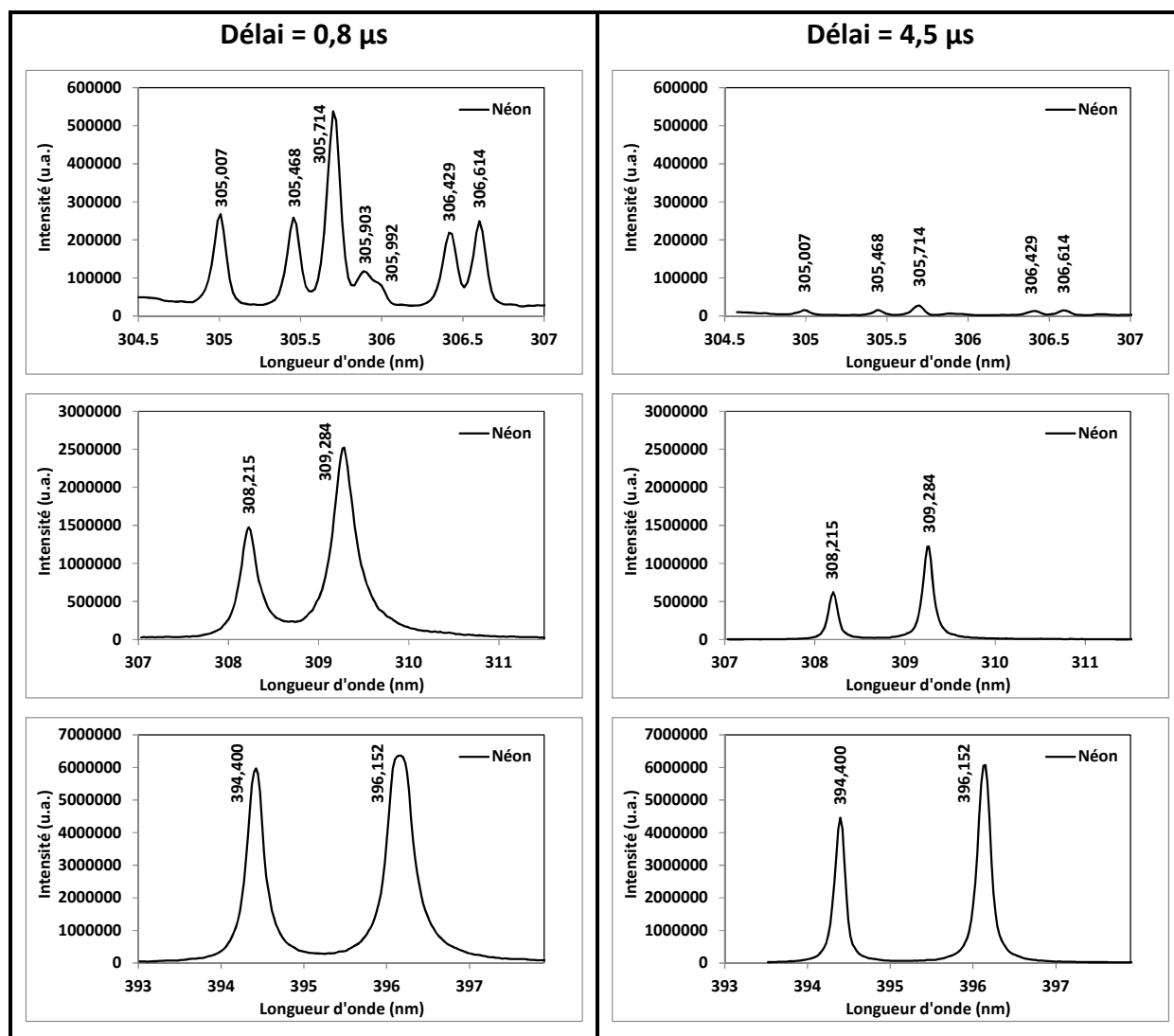


Figure A-1 : Spectres LIBS des raies d'Al obtenus sous néon pour deux délais différents : 0,8 μs et 4,5 μs .



Research note

Unexpected temporal evolution of atomic spectral lines of aluminum in a laser induced breakdown spectroscopy experiment[☆]

Rawad Saad^a, Daniel L'Hermite^{a,*}, Bruno Bousquet^b

^a CEA, DEN, DPC, SEARS, LANIE, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^b LOMA, Université de Bordeaux, CNRS, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 December 2013

Accepted 16 September 2014

Available online 22 September 2014

Keywords:

LIBS

Plasma temperature

Temporal evolution

Collisional energy transfer

Molecular recombination

ABSTRACT

The temporal evolution of the laser induced breakdown (LIBS) signal of a pure aluminum sample was studied under nitrogen and air atmospheres. In addition to the usual decrease of signal due to plasma cooling, unexpected temporal evolutions were observed for a spectral lines of aluminum, which revealed the existence of collisional energy transfer effects. Furthermore, molecular bands of AlN and AlO were observed in the LIBS spectra, indicating recombination of aluminum with the ambient gas. Within the experimental conditions reported in this study, both collisional energy transfer and recombination processes occurred around 1.5 μ s after the laser shot. This highlights the possible influence of collisional and chemical effects inside the plasma that can play a role on LIBS signals.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the most widespread rapid multi-elemental techniques for quantitative analysis is laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [1–4]. It is based on the atomic emission of laser-induced plasma resulting from the laser ablation in the case of a solid sample. Moreover, liquid and gas samples can also be ionized by a laser beam and thus analyzed by LIBS. This technique has established itself as an analytical tool in different fields of applications such as the spatial application on Mars [5,6], nuclear industry [7,8], analysis of pigments [9,10], aerosols [11,12], polymers [13,14], metallurgy [15,16], environment [17], art and cultural heritage [18,19], pharmacy and biology [20,21]. This list illustrates the fact that LIBS is a very versatile analytical technique presenting high spatial resolution and possible remote measurements [22].

Different mechanisms and phenomena could affect the LIBS signal such as instrumental fluctuations, shot noise, spectral interferences, self-absorption, and matrix effects. Several research groups worked on different normalization methods to correct these phenomena. Zorov et al. have outlined most of them in a recent review paper [23]. On the other hand, physico-chemical phenomena occurring in LIBS plasma still remain less studied. The chemical reaction $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ was first studied by Dagdigian et al. [24] in a beam-gas arrangement

in the framework of a laser fluorescence study. In their work, the state distribution, the dissociation energy and the radiative lifetime of AlO were derived. Another group studied the dynamics of the above reaction and found that the relative reactivity for $\text{Al}(^2P_{1/2})$ and $\text{Al}(^2P_{3/2})$ depend on the collision energy amount [25] and thus on the plasma temperature. Moreover, Misra and Thareja showed that aluminum reacts with nitrogen to form the molecule AlN in the framework of aluminum films deposition in nitrogen ambient atmospheres [26]. In another study, Sharma and Thareja studied the formation of aluminum nitride [27] and concluded that the ionized states of Al II and N II contributed to the formation of AlN. In addition, Dors et al. worked on the determination of the AlO spectroscopic temperature by the use of the modified diatomic Boltzmann plot and the Nelder–Mead algorithm in the fitting of the recorded spectrum [28]. After this, in a recent paper [29], Parigger showed that atomic and molecular emissions should be evaluated together and in the same time in order to overcome the occurrence of superposition spectra in the plasma decay. He suggested using spatially and temporally resolved LIBS experiments to understand the different phenomena. Within the framework of a PhD thesis in our research group [30], matrix effect was analyzed during LIBS experiment. A loss of the signal intensity was noticed but not totally explained by the self-absorption phenomena. A hypothesis of the presence of chemical reactions in the plasma was proposed. Consequently, in order to study the chemical reactions in the plasma, we choose to treat the simple case of a pure aluminum sample. In this paper, we focused on the peculiar temporal evolution of the observed Al I lines during the plasma expansion. The results presented here were obtained under air and nitrogen atmospheres and at ambient pressure. We describe in a first

[☆] Selected paper from the 7th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS 2013), Bari, Italy, 16–20 September 2013.

* Corresponding author. Tel.: 33 (0)1 69 08 95 04.

E-mail addresses: rawad.saad@cea.fr (R. Saad), daniel.lhermite@cea.fr (D. L'Hermite), bruno.bousquet@u-bordeaux1.fr (B. Bousquet).

step the experimental setup for the acquisition of time-resolved LIBS spectra. Then, we present the results and discussions related to the temporal evolution of the chosen Al I lines.

2. Experimental

The whole experimental setup is the MobiLIBS® equipment from IVEA-Solutions, France. The plasma was generated at atmospheric pressure using a Nd:YAG laser operating at 266 nm and providing 5 ns (FWHM) pulses at 20 Hz repetition rate. A 25 cm focal length lens was used to focus the laser beam onto the sample surface. The maximum laser pulse energy was 4 mJ and the spot diameter at the sample surface was equal to 50 μm so the irradiance was approximately 40 GW cm^{-2} . The emission from the plasma was collected in the direction of the incident laser beam, and transmitted through optical fiber to the entrance slit of a high-resolution spectrometer (Mechelle, Andor Technology, resolving power $\lambda/\Delta\lambda = 4000$) equipped with an intensified CCD camera. The ICCD sensitivity was equal to 400 counts/photoelectron which corresponds to a gain of 200 set on the MCP software. In this work, a super-pure aluminum sample (198f–TechLab) with trace elements of Si (0.002%), Fe (0.001%) and Cu (0.005%), was analyzed under two different ambient gases (nitrogen and air) at atmospheric pressure. Fig. 1 displays a part of the Grotrian diagram of aluminum limited to the spectral lines of interest for this work. The Einstein coefficients (A) and the upper energy level values (E_k) of the selected Al I lines listed in Table 1 are provided by the Kurucz atomic spectral line database [31]. In order to study the temporal behavior of the spectral lines of interest, the delay time between the laser pulse and the signal acquisition was tuned within the range of 0.2–15 μs . At earlier delay times, namely before 0.2 μs , the atomic lines were hidden under the well-known continuum signal due to the bremsstrahlung and to recombination effects. For the longest delay times of this study and to improve the signal-to-noise ratio, the temporal gate width of the ICCD was increased in order to allow the detection of the low intensity LIBS signal. As a consequence, the measured signal was divided by the temporal gate width, in order to obtain comparable intensities for different delay times. Delays used in this paper correspond to the center of the temporal gate. Each spectrum resulted from the accumulation of 25 measurements at different locations onto the sample surface. For each measurement, 50 laser

Table 1

Wavelengths (λ), degeneracies (g), Einstein coefficients (A) and upper energy level values (E_k).

λ (nm)	g	A (s^{-1})	E_k (cm^{-1})
305.7144	6	$7.50\text{E} + 07$	61,843.54
305.0072	6	$3.21\text{E} + 07$	61,843.54
305.4679	4	$4.49\text{E} + 07$	61,747.56
306.6144	4	$4.77\text{E} + 07$	61,747.56
305.9030	4	$1.41\text{E} + 07$	61,747.56
305.9924	2	$1.82\text{E} + 07$	61,691.46
306.4290	2	$8.91\text{E} + 07$	61,691.46

shots were applied to obtain the resulting spectrum. In addition, two pre-pulses were used in order to remove the oxide layer (Al_2O_3) that was naturally formed at the sample surface.

3. Results and discussions

At first, Al I lines were examined at two different delay times and two different ambient gases. Fig. 2a displays the comparison between the LIBS spectra of the ultra-pure aluminum sample under air (plain) and nitrogen (dashed) at a delay time of 0.8 μs . The two spectra reveal no significant differences. On the other hand, at a delay time of 4.5 μs , Fig. 2b reveals a peculiar and significant difference between the recorded spectra since under nitrogen atmosphere, two Al I lines (305.007 nm and 305.714 nm) were still visible while those under air atmosphere had vanished. These persistent Al I lines were related to two transitions with the same upper energy level $E_k = 61844 \text{ cm}^{-1}$.

3.1. Temporal evolution under nitrogen atmosphere

Fig. 3 shows the temporal evolution of four Al I lines selected in the spectral range displayed in Fig. 2, in the case of plasma expansion in nitrogen atmosphere. The red curves are related to two transitions with the same upper energy level $E_k = 61844 \text{ cm}^{-1}$, the blue ones to $E_k = 61748 \text{ cm}^{-1}$ and the orange ones to $E_k = 61691 \text{ cm}^{-1}$. In order to compare the temporal evolutions of these Al I transitions, all the intensities were normalized to 1 at the delay time of 0.2 μs . The error bars

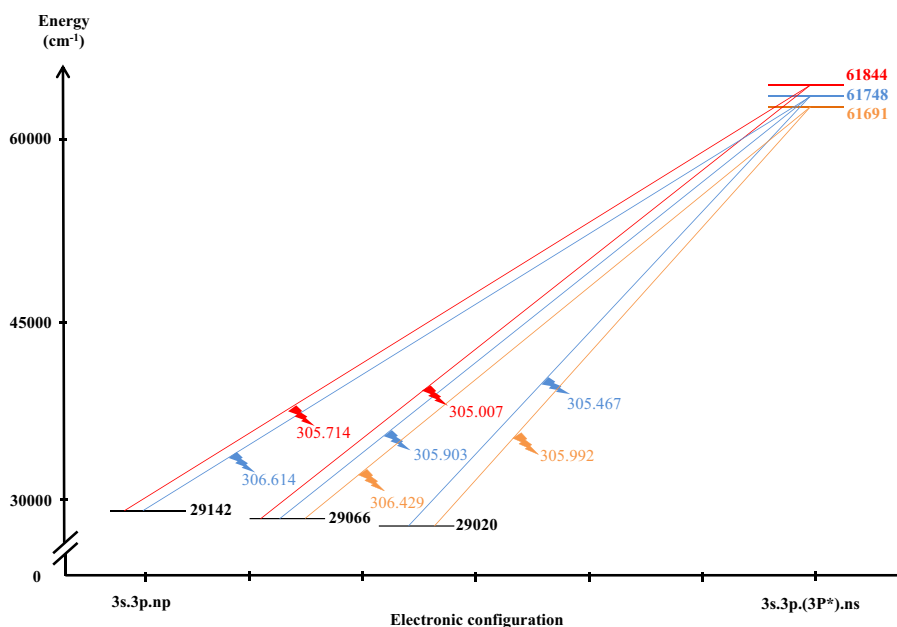


Fig. 1. Part of the Grotrian diagram of aluminum related to the observed spectral lines.

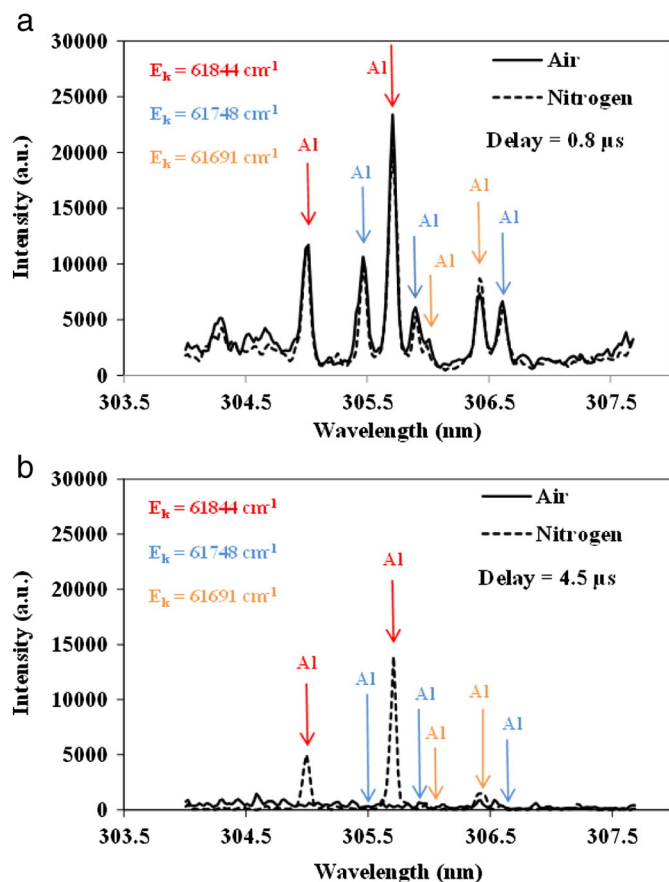


Fig. 2. LIBS spectra of aluminum under nitrogen (dashed) and air (plain) atmospheres, for delay times of 0.8 μ s (a) and 4.5 μ s (b) after the laser pulse. All the detected lines were assigned to Al I.

represented the value $3\sigma/(25)^{1/2}$ where σ was the relative standard deviation calculated after a series of 25 measurements.

In Fig. 3, one can verify that there is no significant difference between the two red curves corresponding to transitions sharing the same upper energy level $E_k = 61844 \text{ cm}^{-1}$. Moreover, the blue and the orange curves corresponding to transitions sharing the same upper energy level $E_k = 61748 \text{ cm}^{-1}$ and $E_k = 61691 \text{ cm}^{-1}$, respectively, are also overlapped. These results are not surprising since the intensity of an emission line is proportional to the population of the upper energy level. Consequently, transitions related to the same upper energy level are expected to follow the same temporal evolution. Nevertheless,

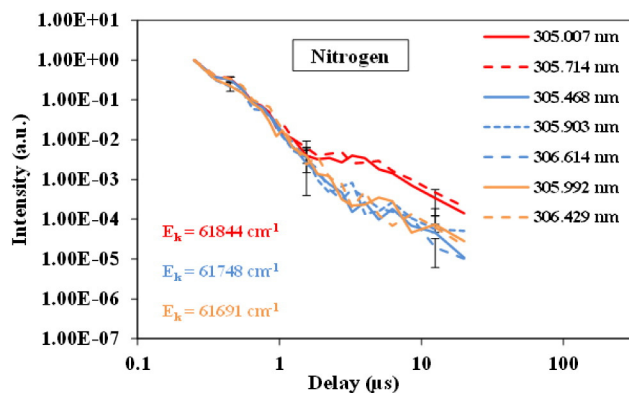


Fig. 3. Temporal evolution of the emission lines of aluminum under nitrogen atmosphere at ambient pressure.

Fig. 3 clearly demonstrates the existence of two regimes; the first one for delay times shorter than 1.5 μ s where the red, blue and orange curves perfectly overlap, and the second one, longer than 1.5 μ s, where the red curves are clearly separated by typically an order of magnitude from the blue and the orange ones. In order to better understand Fig. 3, the difference between the three energy levels, namely 61844 cm^{-1} , 61748 cm^{-1} and 61691 cm^{-1} should be analyzed. Under local thermodynamic equilibrium (LTE) conditions, the populations of the energy levels are given by the Boltzmann distribution law [4]. Consequently, the intensities of these energy levels should similarly decrease as a function of temperature during the plasma cooling. Moreover, the three energy levels being very close to each other with a difference of only 153 cm^{-1} , their populations should only differ by less than 2.2% at 10000 K as long as the LTE conditions are fulfilled. Thus, the data shown in Fig. 3 clearly reveal a strong deviation from LTE after 1.5 μ s. This unexpected behavior could be explained by a coupling interaction between aluminum and nitrogen. More precisely, this result could be due to the existence of specific interactions with nitrogen involving selectively the 61844 cm^{-1} upper energy level of aluminum which undergoes collisional energy transfer from molecular nitrogen. This effect was not observed for the other detected Al I lines in the LIBS spectrum. On the other hand, this peculiar result can be related to the experimental observation by Clay and Niemczyk [32] where the energy levels of iron (Fe) could be excited by the presence of nitrogen ambient gas (N_2). We note here that, after 1.5 μ s, the emission related to the upper level of aluminum at 61844 cm^{-1} was maintained to a value ten times higher than that originating from the upper levels at 61748 cm^{-1} and $E_k = 61691 \text{ cm}^{-1}$. In addition, a molecular band of AlN was observed in the LIBS spectrum. Fig. 4 shows the temporal evolution of the AlN signal at 507.680 nm observed in the presence of nitrogen as background gas (triangle labels). The signal related to AlN appeared around 1.5 μ s and this value of delay time corresponds exactly to the separation of the red and blue/orange curves observed in Fig. 3. Note that we subtract the continuum background but a part of the continuum remains, mainly at short delay times ($<1 \mu$ s). Consequently, in addition to the selective energy transfer effect already mentioned, one should conclude that molecules of AlN are also created, typically after 1.5 μ s. This delay time might be interpreted as the time necessary for nitrogen to be incorporated into the aluminum plasma.

It should be noticed that the creation of AlN molecules should affect the total number of remaining Al atoms. Thus, despite the temporal coincidence at 1.5 μ s, the creation of AlN could not directly explain the different behavior of the three curves reported in Fig. 3.

In order to gain a deeper insight in the persistence of the two Al I lines originating from the level 61844 cm^{-1} under nitrogen atmosphere, we compared in the following their temporal evolution between nitrogen and air background gases.

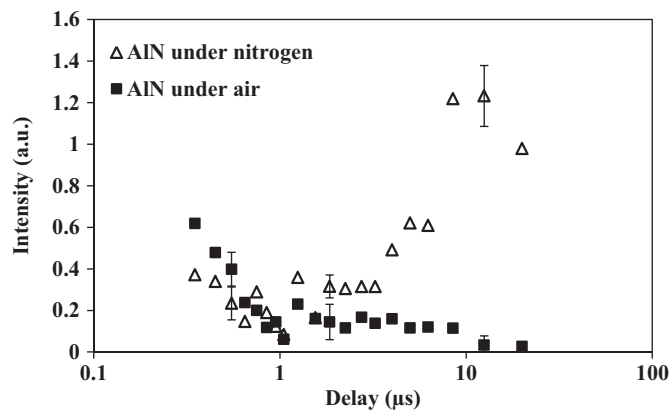


Fig. 4. Comparison between the temporal evolution of the AlN molecular band at 507.680 nm under nitrogen (triangle labels) and air (square labels) atmospheres.

3.2. Comparison of the temporal evolution between nitrogen and air atmospheres

In the second part of this study, we substituted nitrogen by air and compared the temporal evolutions of the Al I lines for the same experimental conditions. Fig. 5 shows a comparison of the temporal evolution of three Al I lines coming from different energy levels, namely $61,844\text{ cm}^{-1}$, $61,748\text{ cm}^{-1}$ and $61,691\text{ cm}^{-1}$ under the two different atmospheres, air and nitrogen. Considering that $M_{\text{nitrogen}} = 28.02\text{ g mol}^{-1}$ and $M_{\text{air}} = 28.97\text{ g mol}^{-1}$ are very close, the plasma expansion as well as the temperature decrease due to adiabatic expansion was considered to be very similar in both cases. Among the six curves displayed in Fig. 5, only the one related to the level of aluminum at $61,844\text{ cm}^{-1}$, for plasma expanding in nitrogen, presents a temporal evolution different from the three other ones. It should be stressed that, despite the concentration of 80% of nitrogen in air, the temporal evolution of the spectral line related to this upper energy level of aluminum at $61,844\text{ cm}^{-1}$ was found to be very different in the two gases. In ambient air, the behavior of this level was the same as that of the $61,748\text{ cm}^{-1}$ and the $61,691\text{ cm}^{-1}$ energy levels. In other words, the collisional energy transfer that was observed for this energy level in nitrogen was not detected in air, indicating that the presence of 20% of oxygen eliminates this effect.

Moreover, it should be noticed that, even if air contains 80% of nitrogen, there was an extinction of the AlN emission band at 507.680 nm in the case of plasma expansion in air (Fig. 4). This observation was not surprising since the equilibrium constants for the reaction of formation of AlO and AlN, and denoted K_{AlO} and K_{AlN} respectively, always showed very different values, whatever the plasma temperature, as reported in Table 2. These values were calculated at various temperatures using the NIST-JANAF Thermochemical Tables [33]. As a consequence, for plasma expanding in air, the presence of 20% oxygen is sufficient to completely suppress the detection of the AlN emission band and thus probably the formation of AlN molecules.

Furthermore, Fig. 6 shows the temporal evolution of the AlO molecular band around 484.210 nm under air atmosphere. One can observe that the signal starts around $1.2\text{ }\mu\text{s}$, i.e. at a delay time close to that obtained for the signal of AlN. As in the case of nitrogen, this could be interpreted as the typical time required for oxygen to be incorporated into the plasma. Here again note that we subtract the continuum background but a part of the continuum remains, mainly at short delay times ($<1\text{ }\mu\text{s}$).

Finally, based on the comparison between air and nitrogen, we observed that the spectral lines related to the upper energy level at $61,844\text{ cm}^{-1}$ revealed an unexpected temporal evolution, but only in the case of nitrogen atmosphere. Among the three energy levels that were studied, this level was the only one revealing an unexpected

Table 2

Equilibrium constants of AlO and AlN molecules for different plasma temperatures.

T(K)	3000	4000	5000	6000
K_{AlO}	85.58	6.7	1.52	0.57
K_{AlN}	$8.18\text{E} - 06$	$5.6\text{E} - 05$	$1.77\text{E} - 04$	$3.8\text{E} - 04$

behavior, which was interpreted to be related to a collisional energy transfer effect between aluminum and nitrogen. Moreover, the amount of 20% oxygen contained in the air totally annihilated both the collisional energy transfer effect observed on the energy level of Al I at $61,844\text{ cm}^{-1}$ and the formation of AlN molecules.

4. Conclusion

In this work, collisional energy transfer and molecular recombination effects between aluminum and nitrogen were observed in the case of aluminum plasma expanding in pure nitrogen. In addition, the presence of oxygen in air totally suppressed both the collisional energy transfer and the formation of AlN while inducing the formation of AlO. These effects generated a deviation from the local thermodynamic equilibrium after $1.5\text{ }\mu\text{s}$ for the experimental conditions reported here. As a consequence, the energy levels that are unexpectedly affected during LIBS analysis could induce a bias for both the calculation of the plasma temperature via the so-called Boltzmann plot and also for building a calibration curve in order to retrieve the concentration from the LIBS signal. Thus the performances of both quantitative approaches, namely with or without calibration, might be impacted.

Finally, the results presented in this paper should alert the LIBS analyst to carefully select spectral lines for which no abnormal effect was observed. Short delay time could be a solution to do "not let the time for mixing between plasma and ambient gas and so to prevent unwanted collisional effect and molecular recombination. The peculiar collisional effect was selective for the only energy level $61,844\text{ cm}^{-1}$. This selectivity remains unexplainable until now. Moreover, plasma expansion in inert gases might be a solution in order to suppress both collisional energy transfer effects and molecular recombination with atoms of the background gas. This point might be specifically addressed in the future in order to evaluate the best experimental conditions for accurate quantitative LIBS. This work highlights the possible influence of collisional and chemical effects inside the plasma that can play a role on LIBS signals.

Acknowledgments

This work has been supported by the project Analytical Sciences (SCIAN) of the Nuclear Energy Direction (DEN) of the CEA.

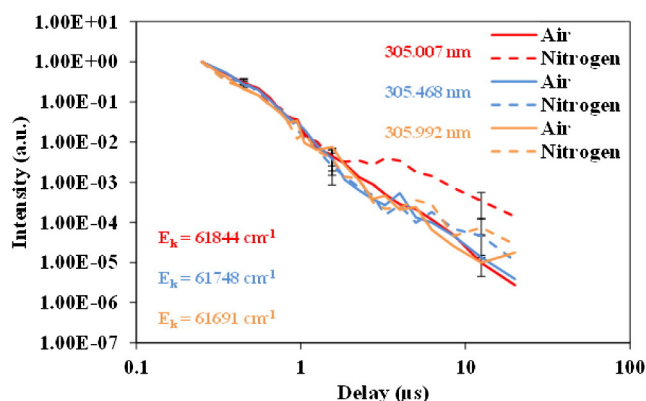


Fig. 5. Temporal evolution of different Al I lines under two different atmospheres (nitrogen and air). Plain lines: air; dashed lines: nitrogen. Red: upper level at $61,844\text{ cm}^{-1}$; blue: upper level at $61,748\text{ cm}^{-1}$; orange: upper level at $61,691\text{ cm}^{-1}$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

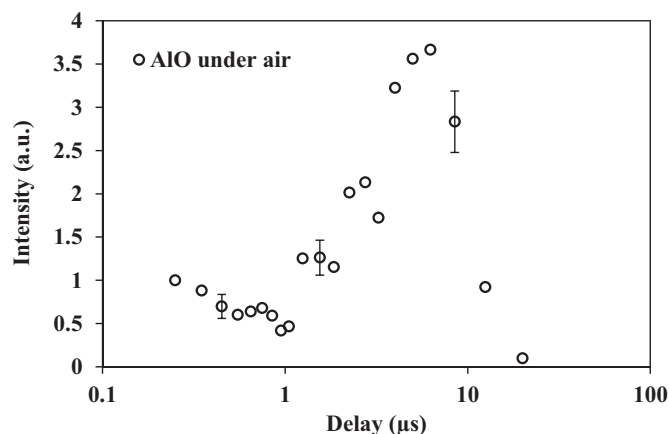


Fig. 6. Temporal evolution of the AlO molecular band at 484.210 nm under air atmosphere.

References

- [1] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335–366.
- [2] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347–419.
- [3] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Hand Book of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley and Sons Ltd., England, 2006.
- [4] H.R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [5] S. Maurice, et al., The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 95–166.
- [6] R. Wiens, et al., The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 167–227.
- [7] C.M. Davies, H.H. Telle, A.W. Williams, Remote in situ analytical spectroscopy and its applications in the nuclear industry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 895–899.
- [8] P. Ficht, P. Mauchien, C. Moulin, Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 53 (1999) 1111–1117.
- [9] A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos, Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Archaeol. Sci.* 33 (2006) 1095–1104.
- [10] D. Anglos, S. Couris, C. Fotakis, Laser diagnostics of painted artworks: laser-induced breakdown spectroscopy in pigment identification, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 1025–1030.
- [11] G. Gallou, J.B. Sirven, C. Dutouquet, O.L. Bihan, E. Frejafon, Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources, *Aerosol Sci. Tech.* 45 (2011) 918–926.
- [12] U. Panne, R.E. Neuhauser, M. Theisen, H. Fink, R. Niessner, Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 839–850.
- [13] R. Sattmann, I. Monch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziaepostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, R. Miguel, Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 456–461.
- [14] J. Jasik, J. Heitz, J.D. Pedarnig, P. Veis, Vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy analysis of polymers, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 1128–1134.
- [15] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Monch, L. Peter, V. Sturm, Laser-induced breakdown spectrometry—applications for production control and quality assurance in the steel industry, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 637–649.
- [16] J. Gruber, J. Heitz, N. Arnold, D. Bäuerle, N. Ramaseder, W. Meyer, J. Hochörtler, F. Koch, In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 457–462.
- [17] R.S. Harmon, F.C. DeLucia, C.E. McManus, N.J. McMillan, T.F. Jenkins, M.E. Walsh, A. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy—an emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 730–747.
- [18] R. Bruder, D. L'Hermite, A. Semerok, L. Salmon, V. Detalle, Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1590–1596.
- [19] R. Bruder, V. Detalle, C. Coupry, An example of the complementarity of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for wall painting pigments analysis, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 909.
- [20] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E.B. Vadas, Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1131–1140.
- [21] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Frejafon, P. Laloi, Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 063901.
- [22] D.A. Cremers, J.E. Barefield, A.C. Koskelo, Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 857–860.
- [23] N.B. Zorov, A.A. Gorbatenko, T.A. Labutin, A.M. Popov, A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: from single to multivariate correction, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 642–657.
- [24] P.J. Dagdigian, H.W. Cruse, R.N. Zare, Laser fluorescence study of AlO formed in the reaction $\text{Al} + \text{O}_2$: product state distribution, dissociation energy, and radiative lifetime, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1824–1833.
- [25] K. Honma, Reaction dynamics of $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ studied by the crossed-beam laser-induced fluorescence technique, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 3641–3649.
- [26] A. Misra, R.K. Thareja, Laser ablation deposition of metal oxides/nitrides films at room temperature, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3438–3441.
- [27] A.K. Sharma, R.K. Thareja, Pulsed laser ablation of aluminum in the presence of nitrogen: formation of aluminum nitride, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 7334–7338.
- [28] I.G. Dors, C. Parigger, J.W.L. Lewis, Spectroscopic temperature determination of aluminum monoxide in laser ablation with 266-nm radiation, *Opt. Lett.* 23 (1998) 1778.
- [29] C.G. Parigger, Atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 79–80 (2013) 4–16.
- [30] R. Bruder, Laser-induced breakdown spectroscopy studies and development for field analysis: example of application to artworks, Thèse de doctorat en Chimie analytique—Université Pierre et Marie Curie—Paris VI, 2008.
- [31] R.L. Kurucz, Kurucz atomic spectral line database, <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>.
- [32] J.T. Clay, T.M. Niemczyk, Factors influencing iron excitation in nitrogen/rare gas microwave plasmas, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 835.
- [33] NIST-JANAF, Thermochemical Tables, <http://kinetics.nist.gov/janaf/>.