

## Analyse spectroscopique d'un plasma laser produit à pression atmosphérique

C. Chaleard, N. André, C. Geertsen\*, J.L. Lacour, C. Nouvellon et P. Mauchien

*Laboratoire de Spectroscopie Laser Analytique, DCC/DPE/SPEA/SPS-CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France*

*\* PECHINEY, Centre de Recherche de Voreppe, 38340 Voreppe, France*

**Résumé:** L'analyse élémentaire des matériaux par Spectroscopie d'Emission Optique sur Plasma Produit par Laser est une technique purement optique applicable à pression atmosphérique sur tout type d'échantillons. L'approche quantitative que nous étudions est basée sur une bonne maîtrise de l'interaction entre le laser et la cible et sur la connaissance des paramètres importants du plasma d'ablation: la quantité de matière ablatée et la température d'excitation. Parmi les diagnostics optiques mis en oeuvre pour contrôler ces paramètres nous proposons une technique originale basée sur un principe de traitement et de rapport d'images obtenues par caméra CCD, qui nous permet d'obtenir des cartographies du plasma en température et en densité, donc des informations sur les régimes d'expansion du plasma. Des comparaisons sont faites avec des modèles existants.

### 1. INTRODUCTION

Parmi les techniques d'analyse élémentaire des matériaux, la Spectroscopie d'Emission Optique sur Plasma Produit par Laser (SEO-PPL) [1,2] est une méthode purement optique, sans contact avec l'échantillon, qui permet l'analyse de tous les solides, conducteurs comme isolants, et peut être localisée à des microrégions [3]. Son principe, schématisé sur la Figure 1, est basé sur la mesure des intensités de raies atomiques émises par le plasma initié au-dessus d'une cible lors de son interaction avec un laser pulsé de forte énergie. La mise en pratique de cette technique à pression atmosphérique dans l'air lui confère un potentiel industriel important (contrôle de procédé, analyse in-situ). L'analyse du plasma par Spectroscopie d'Emission Optique résolue en temps permet de remonter à la composition élémentaire de la cible. Toutefois, la quantification des signaux d'émission optique reste le problème majeur. Généralement elle est obtenue par une détermination relative des composants mineurs par rapport à l'élément majeur [4]. Mais cette méthode n'est plus applicable quand le matériau à étudier est de composition inconnue ou dans le cas où il est inhomogène à l'échelle de la taille d'interaction avec le faisceau laser.

Pour s'affranchir d'un étalonnage interne nous avons proposé une approche quantitative basée sur la relation permettant de décrire le signal analytique d'un constituant  $i$  du plasma en fonction des paramètres qui le génèrent: la concentration massique  $C_i$  de l'élément, la quantité de matière vaporisée  $M$  et une fonction de la température d'excitation du plasma  $f(T_{exc})$ ,  $k$  étant une constante de proportionnalité [5].

$$I_i = k * C_i * M * f(T_{exc}) \quad (1)$$

Les quantités  $M$  et  $T_{\text{exc}}$  sont dépendantes des conditions d'irradiation (longueur d'onde, irradiance, surface d'interaction).

Cette approche analytique est basée, d'une part sur une bonne maîtrise de l'interaction laser-cible qui permet de contrôler le processus d'évaporation, et d'autre part sur l'hypothèse d'une évaporation stœchiométrique /6/. Ceci a été vérifié dans nos conditions expérimentales par l'étude analytique d'échantillons standards /5/. L'étude quantitative est donc liée à l'étude du plasma généré au-dessus de la cible en termes de quantité de matière ablatée, de température d'excitation et de comportement spatio-temporel.

L'objet de ce travail est de décrire une méthode originale d'étude simultanée du plasma d'ablation, permettant d'avoir accès à la température et à la densité en tout point, donc au régime d'expansion du plasma [7]. Nous présenterons les premiers résultats obtenus dans des conditions d'irradiation très différentes.

## 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 2.1 Diagnostics mis en place

Pour la quantité totale de matière ablatée, nous disposons de deux diagnostics. Le premier est un microphone placé dans l'air ambiant à une dizaine de centimètres du plasma. Il mesure l'onde acoustique émise par la quantité de matière vaporisée en surpression par rapport à l'atmosphère /8/. Le deuxième est un profilomètre basé sur le principe d'interférométrie en lumière blanche, qui permet de mesurer les volumes de cratères formés dans le matériau après ablation.

Pour l'étude du plasma, l'utilisation d'une caméra CCD permet une analyse résolue en temps. La détermination de la température d'excitation se fait par la mesure du rapport de deux raies d'émission d'un élément dans le matériau. La mise en place d'un interféromètre de Mach-Zender modifié permet d'obtenir deux images CCD du plasma pour un même tir laser. Le rapport de ces images simultanées conduit à une cartographie de température. En corrélant en chaque point du plasma l'intensité des raies d'émission et la température d'excitation, on remonte à des cartographies de densité puis de pression.

### 2.2 Dispositif expérimental

Le laser d'ablation est un laser émettant dans l'UV. Un filtrage spatial est mis en place pour sélectionner la partie la plus homogène de la tache laser et la transporter par imagerie optique sur la cible avec un grandissement adapté aux surfaces d'interaction voulues. Deux dispositifs sont en place au laboratoire qui permettent de travailler soit sur des surfaces d'analyse de quelques centaines de microns de diamètre dans un régime d'irradiance de l'ordre de  $1 \text{ GW/cm}^2$  /5/, soit sur des surfaces de l'ordre de quelques microns de diamètre, permettant une analyse de microrégions dans un régime d'irradiance de l'ordre de  $100 \text{ GW/cm}^2$  /3/.

Le schéma de principe du dispositif expérimental d'ablation dédié à l'analyse des microrégions est représenté sur la figure 2. Le laser d'ablation est un Nd-Yag quadruplé (266 nm, 5 ns à mi-hauteur de durée d'impulsion) dont la partie la plus homogène du faisceau est sélectionnée par un diaphragme et transportée sur la cible par un objectif Cassegrain. Ce même objectif permet la collection de lumière émise par le plasma, laquelle est envoyée, pour les études analytiques, sur un spectromètre équipé d'une barette de photodiodes intensifiées et

pulsées. La résolution latérale obtenue est de 5  $\mu\text{m}$ . Une caméra CCD ultrarapide intensifiée et pulsée peut être positionnée soit en face du plasma, soit parallèlement à la cible.

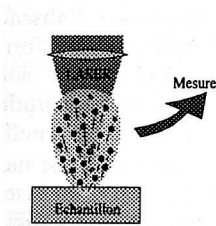


Figure 1: Schéma de principe de la SEO-PPL

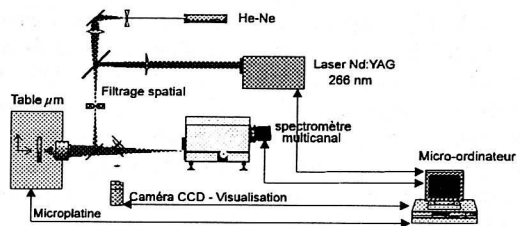


Figure 2: Dispositif expérimental d'ablation laser

## 2.3 Résultats

### 2.3.1 Analyse élémentaire

A chaque tir laser le spectromètre permet d'acquérir un spectre des éléments contenus dans le plasma dans une plage spectrale définie (13 nm). Un exemple de spectre obtenu sur des échantillons d'alliages d'aluminium et de zinc est présenté sur la figure 3. On détecte des raies de cuivre et de magnésium présents dans ces alliages à de faibles concentrations. L'aspect qualitatif de l'analyse est contenu dans la détection de ces éléments. L'aspect quantitatif est lié à l'intensité des raies.

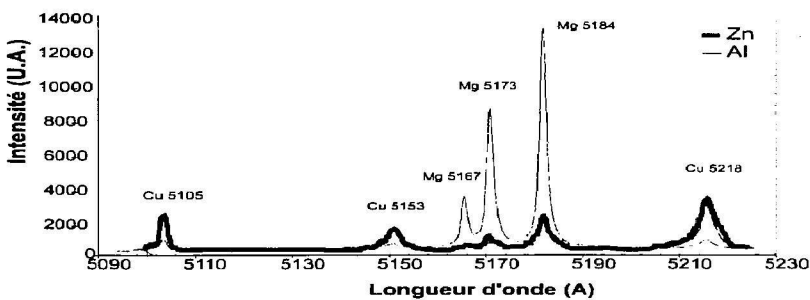


Figure 3: Spectre d'émission d'alliages aluminium et zinc.

### 2.3.2 Imagerie du plasma avec caméra CCD

La figure 4 présente les résultats sur la comparaison de plasmas obtenus avec un laser IR et un laser UV [9]. Dans le cas du laser IR on constate sur quatre tirs successifs l'absence de reproductibilité au tir à tir et un plasma qui se détache de la surface du matériau sous forme de « bulles ». A l'inverse, dans le cas du laser UV, le plasma reste en contact avec la cible, de manière très reproductible au tir à tir. L'interprétation de ce phénomène est une absorption du laser par le plasma, beaucoup plus efficace dans l'IR que dans l'UV ( le coefficient d'absorption est proportionnel à  $\lambda^2$ ). Dans le cas de l'UV, le couplage laser-cible est meilleur ce qui a pour conséquence une plus grande efficacité d'ablation. L'utilisation d'un laser UV pour l'ablation du matériau présente donc des avantages à la fois en termes de reproductibilité et en termes de rendement d'ablation.

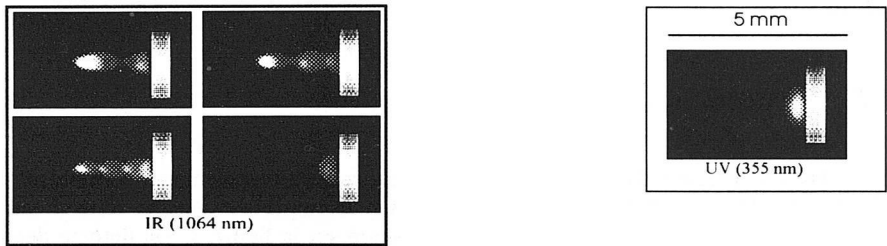


Figure 4: Comparaison des plasmas IR et UV (figure extraite de [9]).

La figure 5 présente le comportement spatio-temporel du plasma pour une surface d'interaction de  $6 \mu\text{m}$  de diamètre et une irradiancance de  $100 \text{ GW/cm}^2$ . Les images prises à différents délais temporels montrent son expansion dans l'atmosphère. Le plasma reste hémisphérique sans absorption du laser, pendant sa durée de vie analytique de quelques 500 ns. Il atteint une taille relativement grande ( $500 \mu\text{m}$ ) par rapport à sa taille initiale de quelques  $\mu\text{m}$ .

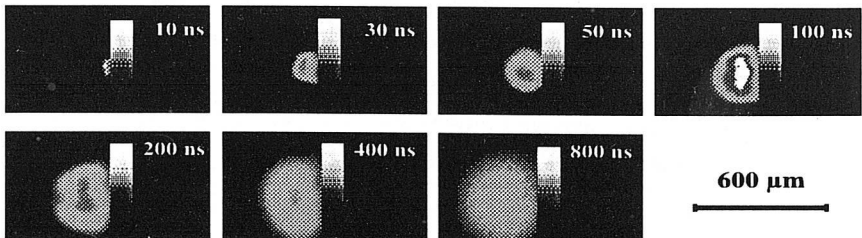


Figure 5: Comportement spatio-temporel du plasma.

L'intensité des images obtenues intégrées sur toute l'image et toute la durée de vie du plasma, présentée sur la figure 6, permet d'établir une corrélation entre le signal normalisé par gain de la caméra et l'irradiance laser. On vérifie ainsi une linéarité entre l'intensité du signal et l'irradiance, sur une dynamique de 50 en irradiance. Sachant que l'intensité du signal d'émission est proportionnelle au nombre d'atomes émetteurs et à une fonction exponentielle de la température (si l'on fait l'hypothèse de l'ETL), on peut prédire que l'augmentation de l'irradiance se traduit au premier ordre par une augmentation linéaire du nombre d'atomes émetteurs, donc de la densité d'atomes dans le plasma.

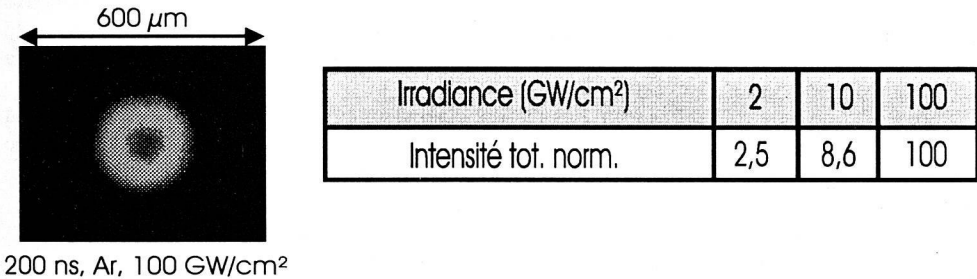


Figure 6: Intensité des images.

### 2.3.3 Caméra CCD et montage interférométrique

En se basant sur le principe qu'à l'ETL la température d'excitation d'un plasma est déterminée par le rapport de deux raies d'émission, et que l'utilisation d'une caméra CCD permet d'obtenir des intensités sur tout le volume du plasma, nous avons eu l'idée de modifier un interféromètre de Mach-Zehnder, selon le principe qui est représenté sur la figure 7.

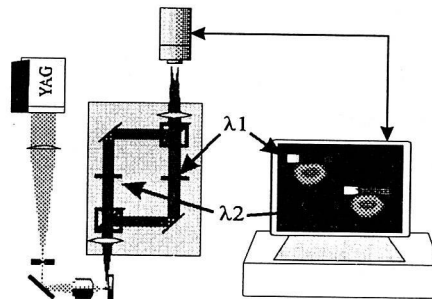


Figure 7: Montage interférométrique.

La lumière du plasma est collectée perpendiculairement à sa direction de propagation sur toute sa profondeur. En plaçant un filtre interférentiel sur chacune des voies, on obtient les images distinctes du plasma à ces deux longueurs d'onde (raies d'émission du cuivre à  $\lambda_1 = 510 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 515 \text{ nm}$ ). Après inversion d'Abel pour restituer l'image en volume et traitement numérique, un rapport des images permet de remonter à la température d'excitation du plasma  $T_{\text{exc}}(r,z)$  par la formule (2).

$$kT_{\text{exc}}(r,z) = (E_2 - E_1) / (\text{Ln } I_1(r,z)/I_2(r,z) + \text{Ln } k_2/k_1) \quad (2)$$

dans laquelle,  $E_{1,2}$  sont les énergies des niveaux supérieurs des transitions,  $k_{1,2}$  les paramètres spectroscopiques des transitions et  $I_{1,2}$  les intensités mesurées.

La cartographie de température obtenue à partir d'images acquises pendant toute la durée de vie du plasma est représentée sur la figure 8.

On constate une zone froide à l'avant du plasma et un maximum de température en retrait par rapport au front d'avancée. Ceci confirme l'hypothèse que, dans ce régime d'interaction, la plasma n'est pas chauffé par le laser mais que l'apport d'énergie vient bien de la cible elle-même.

A partir de cette cartographie et de l'image source, l'application de la formule (3) permet de remonter à une cartographie en densité, présentée sur la figure 9.

$$I_{\lambda_1}(r,z) = k * N(r,z) * \exp(-E/kT(r,z)) \quad (3)$$

Les densités absolues sont normalisées grâce au diagnostic de profilométrie qui permet de mesurer le volume des cratères formés dans le matériau, en supposant que toute la masse ablatée est passée dans la vapeur sous forme d'atomes.

La cartographie fait apparaître une zone très dense à l'avant du plasma et un comportement de dépression à l'arrière c'est à dire une expulsion de la matière très brutale sous la forme d'une couche mince dans laquelle tout le plasma est concentré.

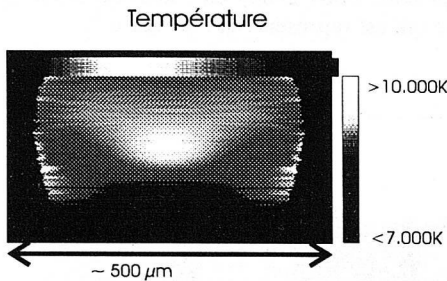


Figure 8: Cartographie de température.

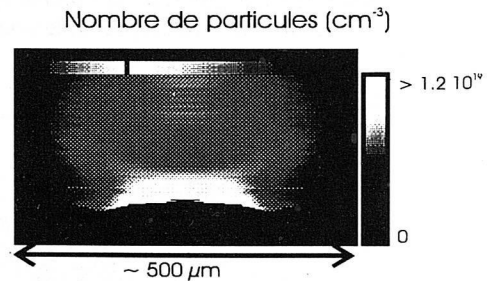


Figure 9: Cartographie de densité.

Un tel comportement est parfaitement décrit par les modèles d'onde de souffle (blast wave) /10,11/ dans lesquels l'onde est générée par le dépôt d'une quantité d'énergie importante dans un volume restreint. Le profil de densité présente la structure décrite par Sedov /11/, avec un maximum prononcé (choc) sur le front d'avancée et un minimum en

arrière du choc. Le maximum de température est en retrait du front d'avancée du fait du refroidissement dû à l'interaction avec le milieu ambiant.

Sur le plan analytique on peut déduire de ces mesures que la plus grande partie des atomes ablatés se trouvent dans la zone périphérique du plasma sous forme d'atomes non excités donc non émetteurs. Une étude avec résolution temporelle est maintenant en cours pour affiner les résultats sur le comportement du plasma.

Cette méthode, avec résolution temporelle, est actuellement utilisée pour interpréter des expériences d'ablation laser dans lesquelles les surfaces d'interaction sont de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre, et les irradiances dans le domaine du  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . Le laser utilisé est un KrF (248 nm, 20 ns de durée d'impulsion à mi-hauteur). Dans ce cas, la durée de vie analytique du plasma est d'environ 5  $\mu\text{s}$ . Les cartographies obtenues en température et densité pour une durée d'observation de 1  $\mu\text{s}$  et un délai de 0.3  $\mu\text{s}$  sont présentées sur les figures 10 et 11. Elles montrent une distribution de température homogène et une distribution de densité maximum au centre. Malgré une différence entre les durées d'observation des plasmas dans les deux cas, la comparaison de ces images avec celles des figures 8 et 9 permet de prévoir un changement de comportement du plasma dans les deux régimes d'irradiation. Les causes de cette différence de comportement peuvent être attribuées soit au régime d'irradiance, soit à la taille de la surface d'interaction, soit éventuellement à la durée d'impulsion. Des expériences complémentaires sont en cours pour avoir une interprétation plus complète des phénomènes mis en jeu, en particulier en comparant dans chaque cas les densités d'atomes excités détectés et les quantités totales de matière vaporisée.

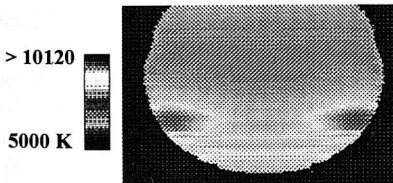


Figure 10: Cartographie de température.

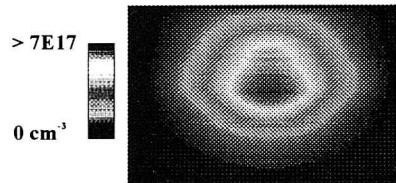


Figure 11: Cartographie de densité.

### 3. CONCLUSION

Les diagnostics optiques peuvent permettre de connaître les régimes plasma dans différentes conditions d'irradiation et de les comparer éventuellement aux modèles existants. Ces études s'inscrivent dans le cadre de la compréhension des phénomènes physiques de base qui régissent l'interaction laser-cible. Cette connaissance est indispensable pour la maîtrise de l'interaction comme pour la quantification des signaux analytiques. Elle peut permettre de définir un régime d'ablation optimum en fonction des irradiances et des longueurs d'onde, régime dans lequel conserverait la stœchiométrie de l'évaporation avec un fort rendement d'ablation.

**Références**

- [1] Brech F., et Cross L., *Applied Spectroscopy*, **16** (1962) 59.
- [2] Moenke-Blankenburg L., *Spectrochimica Acta Review*, **15** (1993).
- [3] Geertsen C., Lacour J.L., Mauchien P., and Pierrard L., *Spectrochimica Acta B*, sous presse.
- [4] Wisbrun R., Niessner R., and Schröder H., *Analytical Mesures and Instrumentation*, **1** N°1 (1993) 17.
- [5] Chaléard C., Mauchien P., André N., Uebbing J., Lacour J.L., et Geertsen C., accepté à *J.Anal At. Spectrom*, juillet 96.
- [6] Russo R. E., *Appl. Spectrosc.*, **49** N°9(1995) 14A.
- [7] Geertsen C., Thèse de doctorat, mai 1996.
- [8] Chen G., and Yeung E.S., *Anal. Chem.*, **60** (1988) 2258.
- [9] Geertsen C., Briand A., Chartier F., Lacour J.L., Mauchien P., and Sjöström S., *Spectrochimica Acta*, **9** (1994) 17.
- [10] Taylor G.I., *Proc. Roy. Soc.(London)*, **A201** (1950) 159-186.
- [11] Sedov L., *Similitude et Dimensions en Mécanique* (Editions Mir, Moscou) (1976).