HAL
open science

Étude expérimentale et modélisation des potentialités de la technique libs (ablation laser couplée à la spectroscopie) pour l'analyse directe des solides

Flory-Anne Barreda

▶ **To cite this version:**

Flory-Anne Barreda. Étude expérimentale et modélisation des potentialités de la technique libs (ablation laser couplée à la spectroscopie) pour l'analyse directe des solides. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10337 . tel-00880718

HAL Id: tel-00880718

https://theses.hal.science/tel-00880718

Submitted on 6 Nov 2013

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.

N° d'ordre 337 - 2010 Année 2010

THESE

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD, LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON, ED 206

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON 1

Spécialité : Chimie

par

Flory-Anne BARREDA

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES POTENTIALITES DE LA TECHNIQUE LIBS (ABLATION LASER COUPLEE A LA SPECTROSCOPIE) POUR L'ANALYSE DIRECTE DES SOLIDES

Soutenue le 9 décembre 2010

Devant le jury composé de:

M. LEONARD Didier	Université Claude Bernard, Lyon 1	Président
M. CANIONI Lionel	Université de Bordeaux 1	Rapporteur
Mme LE HECHO Isabelle	Université de Pau	Rapporteur
Mme GILON-DELEPINE Nicole	Université Claude Bernard, Lyon 1	Directrice de thèse
M. PETIT Alain	CEA Saclay	Encadrant
M. MERMET Jean-Michel	Spectroscopy Forever	Invité

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury, à commencer par monsieur Didier Léonard qui a accepté de présider ce jury et à Monsieur Lionel Canioni et Madame Le Hecho d'avoir consenti à examiner ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie vivement ma directrice de thèse, Madame Nicole Gilon-Delépine du Laboratoire des Sciences Analytiques, pour son soutien et ses encouragements qu'elle m'a apportés malgré la distance géographique de nos deux laboratoires.

Je tiens à remercier chaleureusement mon encadrant, Monsieur Alain Petit, pour l'intérêt continu qu'il a montré au cours de ces trois années pour l'avancement de mes travaux ainsi que pour son aide et sa forte implication.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Jean-Michel Mermet pour l'intérêt et le temps qu'il a consacré à mes travaux au cours de nos différentes rencontres pour discuter de mes résultats.

Ce travail est le fruit de trois années passées au sein du Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces (LRSI) du CEA de Saclay : je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Laurent Salmon, chef du LRSI au moment où j'ai intégré l'équipe, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour son soutien.

Cette thèse n'aurait pas pu voir le jour sans la disponibilité, la motivation et les compétences de Michel Tabarant, Jean-Luc Lacour et Denis Menut. D'abord, je souhaite exprimer toute ma gratitude à Michel Tabarant pour son soutien permanent pendant ces trois années, sa créativité dans le laboratoire et son écoute particulière lors de nos discussions sur mes travaux. J'adresse mes sincères remerciements à Jean-Luc Lacour pour l'aide qu'il m'a apportée dans la conception du montage mais également pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises dans divers domaines lors de nos discussions scientifiques pas toujours faciles à suivre pour ma part mais toujours très instructives grâce à la patience dont il a fait preuve. Enfin, je remercie vraiment Denis Menut qui m'a initiée à la technique de spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS), pour ses conseils avisés et ses remarques pertinentes qui m'ont permis de construire ce travail. Je le remercie pour l'intérêt et le soutien continu qu'il a montré pour ce sujet et pour son dynamisme.

L'étude de modélisation n'aurait pas pu être réalisée sans la précieuse aide des ingénieurs du Département de Modélisation de Systèmes et Structures (DM2S), Jean-Luc de Palacio, Christian Van Wambaeke ainsi que Jacques Segré et, plus particulièrement, grâce au

soutien et à la disponibilité de Philippe Roblin, que je tiens spécialement à remercier pour le temps qu'il m'a consacré afin de me faire partager ses connaissances sur la dynamique des fluides.

Je remercie également l'ensemble de mes collègues du LRSI et notamment Hawa Badji, pour sa bonne humeur permanente et les analyses qu'elle a réalisées pour moi, Alex Chénière et Cécile Blanc, pour m'avoir formée sur le microscope électronique à balayage, Pascale Dewalle, pour le temps qu'elle a consacrée pour répondre à toutes mes questions sur les aérosols et enfin Alice Duval, ma collègue de bureau, avec qui j'ai partagé les hauts et les bas vécus pendant nos thèses mutuelles. Je remercie chaleureusement aussi les personnes du bâtiment 391 qui ont rendu ces trois années de travail très conviviales.

Enfin, je remercie Nadège Caron, Catherine Gallou et Patrick Mauchien pour leur aide et leurs remarques sur mon travail.

Le soutien de mes amis et de mes parents m'a permis de mener à bien ces travaux, je les en remercie profondément. Et, comme on me l'a dit un jour : « La thèse, c'est ton voyage vers Ithaque ! ». Je réalise maintenant combien c'était vrai : ces trois années ont été une vraie aventure et un bel apprentissage tant scientifiquement que personnellement…

RESUME

L'utilisation de lasers est largement répandue dans le domaine de la microanalyse directe des solides. La matière vaporisée, en focalisant un faisceau laser de forte puissance sur la cible, peut être analysée soit par spectrométrie d'émission optique sur plasma induit (LIBS, acronyme anglais pour Laser Induced Breakdown Spectroscopy), soit par une source à plasma induit par haute fréquence couplée à la spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) ou à la spectrométrie de masse (ICP-MS). Avec une résolution spatiale à l'échelle microscopique, les techniques d'ablation laser permettent ainsi d'accéder à la composition élémentaire locale de la surface d'un matériau. Néanmoins, les performances analytiques de ces techniques pourraient être améliorées par l'utilisation combinée des informations LIBS et ICP afin également de comprendre et maîtriser davantage l'interaction laser/matière.

Dans ce but, ce travail a consisté à développer une technique de microanalyse par ablation laser couplée avec une détection en simultané par ICP et par LIBS afin d'étudier les potentialités analytiques de cet instrument pour cartographier la surface des matériaux. Les performances et les limitations de ce système ont été évaluées d'une part, en caractérisant les aérosols produits par ablation laser et d'autre part, en étudiant les signaux LIBS et ICP obtenus à partir d'un même prélèvement de matière. Le phénomène de fractionnement élémentaire rencontré sur des matrices critiques telles que le laiton a été mis en évidence en microablation malgré des caractéristiques de l'interaction laser/matière différente de la macroablation. Une méthode de correction, a posteriori, par l'efficacité d'extraction de la cellule d'ablation a été proposée afin de pallier ces effets limitatifs pour l'analyse quantitative. Une cellule d'ablation, optimisée à partir d'une étude de simulation numérique, a été développée afin de s'adapter aux applications de cartographies de surface. Les performances analytiques du système ont été évaluées en termes de stabilité (8-10%), de résolution spatiale (5 µm) et de limites de détection (de l'ordre de la ppm dans le solide avec un détecteur de masse). La complémentarité des mesures LIBS et ICP représente à la fois un outil de diagnostic de l'interaction laser/matière et un instrument d'analyse très complet grâce à la double détection qui permet de suivre simultanément des traces et des majeurs sur une large gamme d'éléments de la classification périodique.

Mots-clés: ablation laser; microanalyse; ICP-AES; ICP-MS; LIBS; aérosols; interaction laser/matière; plasma; analyse élémentaire.

Experimental study and modeling of LIBS potentialities (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) for direct solid sample analysis

Laser ablation is widely spread for solid sample microanalysis. A tightly focused laser beam allows direct sampling of matter, the ablated mass can then be analysed either with LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) or with an inductively coupled plasma source combined with an optical emission spectrometer (ICP-AES) or a mass spectrometer (ICP-MS). With spatial resolution down to the micron scale, laser ablation techniques permit local elemental analysis of sample surface. Nevertheless, analytical performances of such techniques could be improved by combining LIBS and ICP information to understand and control laser/matter interaction.

For this purpose, this work aimed to develop a microanalytical technique based on laser ablation coupled to simultaneous detection with LIBS and ICP to study analytical potentialities of such technique for elemental mapping of material surface. Performances and limitations of the system were studied on one hand, by characterizing laser-induced aerosols and on the other hand, by studying simultaneous LIBS and ICP signals. Elemental fractionation on critical matrices such as brass was evidenced in microablation despite a different laser/matter interaction compared with macroablation. A correction procedure a posteriori using the total extraction efficiency of the ablation cell was proposed to overcome this problem for quantitative analysis. An ablation cell, optimized from a numerical simulation study, was developed for mapping applications. Analytical performances were evaluated in terms of stability (8-10 %), spatial resolution (5 µm) and detection limits (in the ppm range with ICP-MS). The LIBS and ICP complementarity makes the double detection system a diagnostic tool for laser/matter interaction and an analytical instrument allowing simultaneous monitoring of traces and majors from a large element range of the periodic classification.

Keywords: laser ablation; microanalysis; ICP-AES; ICP-MS; LIBS; aerosols; laser/matter interaction; plasma; elemental analysis.

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE:

Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces (LRSI)

Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, 91 191 Gif-sur-Yvette cedex

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DU TRAVAIL **3**

I - Mise en œuvre d'une étude de diffusion et approche classique 3

II - Informations nécessaires pour la compréhension des phénomènes de diffusion 5

III - Intérêt du couplage µLIBS et LA-ICP-MS 6

IV - Démarche scientifique adoptée 9

REFERENCES **10**

CHAPITRE 2 : PRINCIPE DU COUPLAGE LA-ICP/LIBS **11**

I - Interaction laser/matière **11**

I.1 - Absorption du rayonnement laser 12

I.2 - Chauffage de la cible 13

I.3 - Evaporation de la matière 14

I.4 - Formation du plasma 14

I.5 - Expansion du plasma jusqu'à extinction 16

I.6 - Effet d'écrantage du plasma 17

II - Caractéristiques physiques et temporelles du plasma **18**

II.1 - Equilibre Thermodynamique Local (ETL) 18

II.2 - Température d'excitation du plasma (Méthode de Boltzmann) 19

II.3 - Densité électronique (Méthode de Saha) 20

II.4 - Détection LIBS 21

III - Caractéristiques des particules formées par ablation laser **23**

III.1 - Mécanismes de formation des particules 23

III.1.1 - Mécanismes de formation des agrégats 24

III.1.2 - Mécanismes de formation des particules individuelles 25

III.1.3 - Paramètres influençant les mécanismes de formation des particules 27

III.2 - Méthodes de mesure de la répartition granulométrique 29

III.2.1 - Analyseur à Mobilité Différentielle 30

III.2.2 - Compteur Optique de Particules 30

III.2.3 - Impacteur en cascade 31
III.2.4 - Discussion sur le choix de la méthode de mesure des aérosols 31
IV - Transport et détection des particules par ICP 33
IV.1 - Mécanismes influençant le transport des particules 33
IV.2 - Influence du gaz vecteur sur les mesures LIBS et LA-ICP 34
IV.2.1 - Influence sur le plasma LIBS 34
IV.2.2 - Influence sur la quantité de matière ablatée 35
IV.2.3 - Influence sur la taille des particules et le transport 36
IV.2.4 - Influence sur le signal ICP 38
IV.3 - Autres paramètres influençant le transport et la détection des particules 40
IV.4 - Interaction particules/plasma 42
IV.4.1 - Influence de la taille des particules 42
IV.4.2 - Charge massique du plasma ICP 44
Conclusion 45
REFERENCES 46

CHAPITRE 3 : INSTRUMENTATION 51
I - Description du montage 51
I.1 - Dispositif de microablation laser 52
I.1.1 - Laser (Source) 52
I.1.2 - Dispositif optique 53
I.2 - Cellule d'ablation 55
I.3 - Systèmes de détection 56
I.3.1 - Collection du signal émis par le microplasma et détection (LIBS) 56
I.3.2 - Détection par ICP-AES 58
II - Description des techniques d'analyses utilisées 60
II.1 - Microscope électronique à balayage (MEB) 60
II.2 - Microscope interférométrique 61
II.3 - Impacteur Electrique Basse Pression 63
II.3.1 - Chargeur corona 64
II.3.2 - Colonne d'impaction 64
II.3.3 - Détection électrique 65
Conclusion 65
REFERENCES 66

CHAPITRE 4 : ANALYSE ET CARACTERISATION DES AEROSOLS PRODUITS PAR ABLATION LASER. ETUDE D'UN SYSTEME MODELE: LES LAITONS..... 67
I - Etude des cratères d'ablation 68
I.1 - Conditions expérimentales 68
I.2 - Effet de l'énergie laser sur les profils de cratères d'ablation..... 69
I.3 - Discussion sur les mécanismes de formation des particules 70
I.4 - Effet du nombre de tirs laser sur les cratères d'ablation..... 72
II - Distribution granulométrique et composition des aérosols..... 76
II.1 - Conditions expérimentales 76
II.2 - Caractérisation de la morphologie des particules..... 79
II.3 - Distribution granulométrique des particules 82
II.4 - Composition élémentaire des particules..... 88
III - Etude du transport des particules..... 92
III.1 - Effet de la position d'échantillonnage laser dans la cellule d'ablation 92
III.2 - Détermination de l'efficacité d'extraction totale de la cellule d'ablation 96
III.2.1 - Définition 96
III.2.2 - Conditions expérimentales..... 98
III.3 - Résultats et discussion 99
IV - Modélisation des flux de particules dans la cellule d'ablation 104
IV.1 - Approche et mise en œuvre 104
IV.1.1 - Code elsA..... 104
IV.1.2 - Equations de Navier-Stokes..... 105
IV.1.3 - Maillage et conditions limites..... 106
IV.1.4 - Code DSMC..... 107
IV.2 - Résultats et discussion 112
IV.2.1 - Analyse en ablation continue..... 115
IV.2.2 - Analyse au tir à tir..... 117
IV.2.3 - Modification de la géométrie..... 118
V - Bilan de matière et fractionnement élémentaire 120
V.1 - Rinçage de la cellule d'ablation et des tuyaux de transport..... 121
V.1.1 - Mode opératoire 121
V.1.2 - Résultats 121
V.2 - Bilan de matière sur la chaîne analytique 123
V.3 - Discussion sur le fractionnement élémentaire..... 126

Conclusion **127**
REFERENCES **129**

CHAPITRE 5 : EVALUATION DES PERFORMANCES ANALYTIQUES DU COUPLAGE LA-ICP/LIBS **133**
I - Etude du bruit en LA-ICP/LIBS **133**
I.1 - Bruit lié au système d'introduction d'échantillon 134
I.1.1 - La source laser 134
I.1.2 - La focalisation du faisceau laser 135
I.1.3 - L'échantillon 135
I.1.4 - Le transport des particules 137
I.2 - Bruit lié au plasma 137
I.3 - Bruit lié au détecteur 138
II - Réglage et optimisation des conditions expérimentales **138**
II.1 - Optimisation des paramètres plasma en LA-ICP 139
II.1.1 - Mode d'introduction de l'échantillon 140
II.1.2 - Débits de gaz 144
II.1.3 - Déplacement de l'échantillon 146
II.1.4 - Longueur du tube de transport 147
II.1.5 - Temps de séjour 147
II.1.6 - Puissance du plasma 147
II.1.7 - Zone d'observation 147
II.2 - Optimisation des paramètres LIBS 148
II.2.1 - Délai avant l'acquisition du signal 148
II.2.2 - Largeur de porte 149
II.2.3 - Accumulation des spectres 149
III - Discussion sur le point de fonctionnement commun aux 2 techniques LIBS/ICP . **150**
III.1 - Energie laser 150
III.2 - Focalisation 151
III.3 - Débit de gaz vecteur et position de la zone d'ablation 152
IV - Etude de la stratégie analytique **153**
IV.1 - Choix des raies 153
IV.2 - Etude de la stabilité des signaux 155
IV.2.1 - LA-ICP-AES 155

IV.2.2 - LIBS 157
IV.2.3 - Détection simultanée en LIBS et en LA-ICP-AES 160
IV.3 - Etude de la corrélation des signaux LIBS et LA-ICP-AES 161
IV.3.1 - Corrélation en fonction de l'énergie laser 161
IV.3.2 - Corrélation en fonction de la composition élémentaire des échantillons 168
IV.3.3 - Mise en évidence du fractionnement élémentaire par le couplage LIBS et ICP-AES 173
V - Performances analytiques 177
V.1 - Comparaison des performances ICP-AES en liquide et couplé à l'ablation 178
V.2 - Comparaison des performances du système LIBS 179
V.3 - Discussion sur les limites de détection absolues 183
V.4 - Discussion sur les limites de détection relatives 184
VI - Extrapolation pour un système ICP-MS 186
Conclusion 187
REFERENCES 189

CONCLUSION GENERALE 193

ANNEXES 195

ANNEXE 1 : Détermination de la température du plasma LIBS par la méthode de la droite de Boltzmann 196
ANNEXE 2 : Les lasers en ablation 197
ANNEXE 3 : Les cellules en ablation laser, récents développements 202
ANNEXE 4 : ELPI 209
ANNEXE 5 : Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Cu, Cr, Mg, Zn dans une matrice aluminium. 211
ANNEXE 6 : Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Zn dans une matrice laiton pour différentes configurations de la microsonde LIBS classique. 213
ANNEXE 7 : Courbes d'étalonnage en Sn et Pb obtenues sur des bronzes avec le système de microsonde LIBS développé dans les travaux présentés. 219
ANNEXE 8 : Propriétés physiques des gaz rares 219

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Table des figures

Figure 1.1 : Cellule de diffusion..... 4
Figure 1.2 : Exemple de modélisation théorique de la concentration en germanium dans le solide [1]..... 4
Figure 1.3 : Eléments détectés par LIBS et ICP-MS..... 9

Figure 2.1 : Evolution temporelle de la température d'excitation T_e et la densité électronique N_e d'un plasma induit par laser d'impulsion ns et fs sur un alliage de bronze [11]. 21
Figure 2.2 : Schéma de l'évolution temporelle de l'émission d'un plasma initié par impulsion laser nanoseconde. Le cadre rouge représente la zone d'intérêt analytique correspondant à la mesure par le détecteur avec un délai t_D après le tir laser. 22
Figure 2.3 : Série de spectres LIBS obtenus à différents délais d'acquisition après le tir laser [6]. 22
Figure 2.4 : Schéma des différentes étapes de conversion de la vapeur en agrégats de particules nanométriques lors de l'ablation laser d'un matériau en fonction du temps et de la température [24]. 24
Figure 2.5 : Images MEB d'un cratère obtenu par ablation laser d'une matrice aluminium sous vide. 27
Figure 2.6 : Exemples des différents types de particules rencontrées en ablation laser selon le type de mécanisme mis en jeu pour trois matrices: WC-Co [21]; laiton [26]; PTFE [34]..... 29
Figure 2.7 : Schéma d'un impacteur électrique basse pression..... 31
Figure 2.8 : Gamme de taille de particules accessibles par les 3 analyseurs présentés..... 32
Figure 2.9 : Pertes théoriques pendant le transport de particules sphériques dans un tube horizontal (longueur = 1 m ; diamètre = 4 mm ; débit = 1 $L.min^{-1}$) avec de l'argon et de l'hélium en fonction du diamètre des particules [35]..... 34
Figure 2.10 : Dynamiques du flux d'aérosols générées par ablation laser d'une cible de laiton (ν = 50Hz) avec un laser femtoseconde émettant dans le proche infrarouge [49] 38
Figure 2.11 : Dispersion du signal ICP en fonction du volume de la cellule d'ablation (V_{cell}) et du volume du tube de transport (V_{tube}) en fonction du diamètre interne d et de la longueur L du tube de transport [55] 41
Figure 2.12 : Représentation schématique de l'influence de la matrice et de la masse d'aérosols introduite dans la torche à plasma sur l'efficacité d'ionisation d'un élément dans l'ICP [69]..... 44

Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental de LA-ICP-AES couplé avec la LIBS. 51
Figure 3.2 : Schéma d'un objectif de type Cassegrain..... 53
Figure 3.3 : Schéma des plasmas formés par la focalisation du faisceau laser avec une faible O.N. (vert) et une grande O.N. (rouge). 54
Figure 3.4 : Dispositif d'ablation laser..... 55
Figure 3.5 : Cellule d'ablation..... 56

Figure 3.6 : Système de collection LIBS par le miroir de renvoi amovible: Position 1 = Contrôle de l'image par la caméra; Position 2 = Collection du signal LIBS..... 57
Figure 3.7 : ICP-AES Perkin Elmer Optima 2000 DV. 59
Figure 3.8 : Schéma du spectromètre de l'ICP-AES..... 59
Figure 3.9 : Schéma de fonctionnement du microscope interférométrique. 61
Figure 3.10 : Image du microscope interférométrique (MicroXam, Phase Shift Technology, USA)..... 62
Figure 3.11 : Schéma de fonctionnement d'un impacteur électrique basse pression. 63
Figure 3.12 : Schéma d'un étage d'impaction de l'ELPI..... 64

Figure 4.1 : Superposition des cratères obtenus à 3 éclairements différents: 5, 7 et 10 GW.cm^{-2} sur un laiton..... 69
Figure 4.2 : Image MEB de cratères obtenus après une série de tir laser successifs sur une matrice laiton pour un éclairement de: a) 5 GW.cm^{-2}; b) 10 GW.cm^{-2}..... 71
Figure 4.3 : Evolution de la profondeur et du diamètre des cratères en fonction du nombre de tirs laser appliqués par cratère (E = 3,7 µJ/tir) 73
Figure 4.4 : Evolution du volume ablaté par laser en fonction de l'énergie totale appliquée sur la cible. 75
Figure 4.5 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la collection des aérosols générés par ablation laser à l'aide d'un impacteur en cascade (ELPI, Dekati, Ecomesure, France)..... 77
Figure 4.6 : Image MEB d'un filtre en polycarbonate vierge..... 78
Figure 4.7 : Zones d'impaction des particules sur un filtre en polycarbonate..... 79
Figure 4.8 : Images MEB de nanoparticules générées par microablation laser sur une matrice laiton après dépôt à l'aide d'un impacteur en cascade pour différentes tailles de particules (30-80 nm). Les cercles noirs correspondent aux pores du filtre. (Observation en SEI à 15 kV).. 80
Figure 4.9 : Images MEB de particules individuelles générées par microablation laser sur une matrice laiton après dépôt sur filtre à l'aide d'un impacteur en cascade pour différentes tailles de particules (100 nm à 1 µm)..... 81
Figure 4.10 : Suivi du signal électrique détecté en continu pour chaque électrode correspondant à un plateau d'impaction. Ces signaux sont ensuite convertis en nombre de particules par cm^3 par le logiciel ELPIVI 4.0. 84
Figure 4.11 : Distribution granulométrique en nombre de l'aérosol généré par ablation laser d'un échantillon de laiton..... 85
Figure 4.12 : Distribution cumulée en nombre de l'aérosol généré par ablation laser d'un échantillon de laiton. 85
Figure 4.13 : Analyse préliminaire par EDS de la composition élémentaire des agglomérats de nanoparticules et des particules individuelles. 88
Figure 4.14 : Quantités de Cu et Zn collectées sur filtre par taille de particules. 89
Figure 4.15 : Rapports Cu/Zn mesurés par taille de particules. 89
Figure 4.16 : Image MEB d'un filtre placé directement en sortie de cellule d'ablation (pas de séparation des particules en fonction de leur taille). 91
Figure 4.17 : Schéma des différentes zones d'échantillonnage laser testées au sein de la cellule d'ablation. 93

Figure 4.18 : Influence de la position de la zone d'échantillonnage laser dans la cellule d'ablation sur le nombre de particules collectées par les 4 premiers plateaux de l'ELPI selon trois axes différents : 1) l'axe du gaz (noir) ; 2) l'axe coté entrée (rouge) ; 3) l'axe coté sortie (bleu). 94
Figure 4.19 : Schéma de la zone optimale d'ablation pour l'échantillonnage laser dans la cellule. 95
Figure 4.20 : Schéma du bilan de matière sur l'efficacité d'extraction de la cellule et l'efficacité de transport [28]. 96
Figure 4.21 : Pertes par diffusion pour des particules de diamètre compris entre 5 et 50 nm en fonction de la longueur du tube de transport pour un débit de transport de 1 $L.min^{-1}$ [1] 102
Figure 4.22 : Maillages de la cellule d'ablation effectués avec le mailleur ICEM CFD (ANSYS, France). (Rouge : cylindre amont; Vert : cellule; Bleu : cylindre aval) 106
Figure 4.23 : Evolution temporelle de la vitesse et de la position d'une particule de laiton de 30 nm de diamètre éjectée à une vitesse de 6000 $m.s^{-1}$ dans de l'argon à 1 $m.s^{-1}$. 110
Figure 4.24 : Evolution temporelle de la vitesse de particules de laiton de différentes tailles éjectées à une vitesse de 6000 $m.s^{-1}$ dans de l'argon à 1 $m.s^{-1}$. 110
Figure 4.25 : Temps nécessaire à une particule éjectée à une vitesse de 6000 $m.s^{-1}$ pour que sa vitesse atteigne 1 $m.s^{-1}$ (vitesse du fluide environnant) en fonction de son diamètre et de sa densité. 111
Figure 4.26 : Visualisation 3D du gradient de vitesse et des lignes de courant de l'argon à 1 $L.min^{-1}$ au sein de la cellule d'ablation. 112
Figure 4.27 : Evolution temporelle de l'intensité du signal ICP-AES après 7 tirs laser successifs. 113
Figure 4.28 : Vitesses et lignes de courant en coupe horizontale et verticale de la cellule d'ablation pour différents débits d'argon. 114
Figure 4.29 : Superposition des lignes de courant données par la simulation numérique pour un débit d'Ar de 1 $L.min^{-1}$ avec les positions testées pour l'échantillonnage laser sur les axes 2 et 3. 116
Figure 4.30 : Schéma du profil temporel du signal du détecteur ICP pour un débit de gaz vecteur trop faible (a,b) par rapport au débit optimal (c). La dispersion des aérosols à faible débit provoque une traînée à la base des pics (b) voire des pics isolés pour un débit très faible (c). 117
Figure 4.31 : Schéma de la cellule modifiée. 118
Figure 4.32 : Profil temporel de l'arrivée des aérosols dans le plasma ICP pour : a) la cellule classique ; b) la cellule modifiée. Les échelles sont adaptées à l'intensité maximale des pics. (Ar = 1 $L.min^{-1}$) 119
Figure 4.33 : Signal du zinc en ICP-AES en ablation continue sur un échantillon de laiton avec : a) la cellule classique ; b) la cellule modifiée. (Ar = 0,5 $L.min^{-1}$) 120
Figure 4.34 : Schéma du bilan de matière global sur la cellule d'ablation 124

Figure 5.1 : Profil en énergie du faisceau laser Nd:YAG 266 nm (Continuum®, Minilite™) au tir à tir après filtrage spatial avec un diaphragme de 100 µm. 134
Figure 5.2 : Image MEB de la surface d'un échantillon de laiton certifié. Les croix jaunes correspondent à la position de la sonde pour l'analyse EDS ci-dessous. 136

Figure 5.3 : Spectre EDS correspondant aux différentes zones de la Figure 5.2 : zone blanche (croix 1 et 2) et zone sombre (croix 3). 136
Figure 5.4 : Chambre de nébulisation cyclonique utilisée. 140
Figure 5.5 : Intensité du signal du cuivre en LA-ICP-AES pour différents débits d'argon dans la cellule d'ablation obtenu par balayage de la surface par le laser (ν = 5 Hz). 142
Figure 5.6 : Intensité du signal du zinc en LA-ICP-AES pour différents débits d'argon dans la cellule d'ablation obtenu par balayage de la surface par le laser (ν = 5 Hz). 142
Figure 5.7 : Intensités relatives du signal ICP-AES pour différents débits d'argon dans la cellule d'ablation pour Cu et Zn. Les barres d'erreur indiquent ± 1σ. 143
Figure 5.8 : Profil temporel du signal ICP-AES du cuivre après un tir laser en fonction du débit d'argon : a) 0,5 $L.min^{-1}$; b) 1 $L.min^{-1}$. 145
Figure 5.9 : Spectres LIBS pour des délais d'acquisition compris entre 20 et 2000 ns après le tir laser. 148
Figure 5.10 : Rapport signal sur bruit en LIBS en fonction du délai d'acquisition après le tir laser. 149
Figure 5.11 : Influence de la défocalisation du faisceau laser sur le signal LIBS. 151
Figure 5.12 : Influence du débit d'argon et de la position d'échantillonnage laser dans la cellule d'ablation sur le rapport d'intensité de différentes raies. Pour chaque rapport, les symboles ■, □ correspondent aux mesures réalisées à un débit d'argon de 1 $L.min^{-1}$ et 0,5 $L.min^{-1}$ respectivement. 152
Figure 5.13 : Exemple de spectre LIBS obtenu sur la 1ère plage de longueur d'onde. Les raies d'émission de Cu et Zn sont indiquées en bleu et vert respectivement. 154
Figure 5.14 : Evolution temporelle du signal de Cu et Zn pendant une mesure par LA-ICP-AES. 156
Figure 5.15 : Reproductibilité en LIBS sans et avec normalisation des signaux. Les intensités nettes sont normalisées pour une comparaison directe des échelles. 159
Figure 5.16 : Intensités des signaux LIBS (en u.a.) et ICP-AES (en cps) mesurés simultanément sur une série de cratères (Cu, λ = 327 nm) réalisés avec la cellule d'ablation: a) classique ; b) modifiée. 160
Figure 5.17 : Signal LIBS Cu 327 nm *vs.* Nombre de tirs laser par cratère à trois énergies laser. 162
Figure 5.18 : Signal LIBS *vs.* Nombre de tirs laser par cratère pour différentes raies de Cu et Zn. 163
Figure 5.19 : Signal LIBS Cu 327 nm *vs.* Energie laser totale délivrée sur la surface de l'échantillon. 164
Figure 5.20 : Signal LA-ICP-AES Cu 327 nm *vs.* Energie laser totale délivrée sur la surface de l'échantillon. 165
Figure 5.21 : Corrélation LIBS *vs.* ICP-AES. 165
Figure 5.22 : Courbes d'étalonnage du zinc (λ = 330,258 nm) par LIBS sur deux matrices différentes : laitons (bleu) et bronzes (rose). 168
Figure 5.23 : Courbes d'étalonnage du zinc (λ = 213,857 nm) par ICP-AES sur deux matrices différentes : laitons (bleu) et bronzes (rose). 169
Figure 5.24 : Corrélation des signaux LIBS et ICP-AES du zinc mesurés simultanément sur deux matrices différentes : laitons (bleu) et bronzes (rose). 169

Figure 5.25 : Courbe de corrélation des signaux LIBS et ICP-AES mesurés simultanément pour Zn sur des laitons. 170
Figure 5.26 : Courbe d'étalonnage du zinc (λ = 330,258 nm) par LIBS pour les laitons après retrait des points non corrélés avec le signal ICP-AES (entourés en noir). 171
Figure 5.27 : Courbe d'étalonnage du zinc (λ = 330,258 nm) par ICP-AES pour les laitons après retrait du point non corrélé avec le signal LIBS (entouré en noir). 171
Figure 5.28 : Rapport Cu/Zn *vs.* Rapport d'intensité LIBS Cu 327 nm/Zn 330 nm. 172
Figure 5.29 : Comparaison des courbes d'étalonnage sur laitons à puissance plasma différente, 1300W et 900W. 174
Figure 5.30 : Courbe d'étalonnage du zinc après correction de la quantité de zinc envoyée dans l'ICP-AES pour deux matrices différentes : bronzes (rose) et laitons (bleu). 176
Figure 5.31 : Comparaison des courbes d'étalonnage obtenues avec la cellule d'ablation classique et la cellule modifiée. 177
Figure 5.32 : Courbe d'étalonnage LIBS pour Zn dans une matrice bronze obtenue avec la microsonde LIBS couplée. 182
Figure 5.33 : Courbe d'étalonnage LIBS pour Sn et Pb dans une matrice laiton obtenue avec la microsonde LIBS couplée. 182
Figure 5.34 : Courbes d'étalonnage en zinc par LA-ICP-AES sur une matrice bronze et une matrice aluminium. 185

Annexes

Figure 1 : Droite de Boltzmann obtenue sur un échantillon de bronze avec la microsonde LIBS pour un délai de 100 ns après le tir laser. 196
Figure 2 : Transitions électroniques de Sn, Pb et Ni utilisées pour établir les droites de Boltzmann 196
Figure 3 : Diagramme d'énergie pour une molécule excimère [3]. 197
Figure 4 : Exemple de cellule d'ablation cylindrique [39]. 203
Figure 5 : Schéma de la cellule d'ablation tubulaire ($V \sim 0{,}6$ cm^3) développée par Garcia *et al.* [39]. 204
Figure 6 : Schéma de la cellule d'ablation avec injecteur rotatif développé par Bleiner *et al* [50]. 204
Figure 7 : Coupe de la cellule optimisée par Feldmann *et al.* [41] avec 1) insert en PTFE; 2) hublot de quartz; 3) entrée de gaz; 4) sortie de gaz; 5) support de la membrane; 6) système rotatif. 205
Figure 8 : Schéma de la méthode d'extraction locale des aérosols dans la cellule d'ablation développée par Hu et *al*. [45]. 205
Figure 9 : Schéma de la cellule d'ablation développée par Pisonero *et al.*[47]. 206
(HEAD cell = High Efficiency Aerosol Dispersion) 206
Figure 10 : Courbes d'étalonnage LIBS pour Cu dans une matrice aluminium. 211
Figure 11 : Courbe d'étalonnage LIBS pour Cr dans une matrice aluminium. 211
Figure 12 : Courbe d'étalonnage LIBS pour Mg dans une matrice aluminium. 212
Figure 13 : Courbe d'étalonnage LA-ICP-AES pour Zn dans une matrice aluminium. 212
Figure 14 : Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 1, énergie laser = 7,5 µJ, diamètre du spot = 3 µm, volume moyen de cratère = 20 µm^3) 213

Figure 15 : Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 2, énergie laser = 2,4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3) 213
Figure 16 : Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 3, énergie laser = 2,4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3) 213
Figure 17 : Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 4, énergie laser = 20 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 60 μm^3) 214
Figure 18 : Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 5, énergie laser = 40 µJ, diamètre du spot = 10 µm, volume moyen de cratère = 450 μm^3) 214
Figure 19 : Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 6, énergie laser = 5,6 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 33 μm^3)Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Sn dans une matrice laiton pour différentes configurations de la microsonde LIBS classique. 214
Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Sn dans une matrice laiton pour différentes configurations de la microsonde LIBS classique. 215
Figure 20 : Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 1, énergie laser = 7,5 µJ, diamètre du spot = 3 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3) 215
Figure 21 : Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 2, énergie laser = 2,4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3) 215
Figure 22 : Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 3, énergie laser = 2,4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3) 215
Figure 23 : Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 4, énergie laser = 20 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 60 μm^3) 216
Figure 24 : Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 5, énergie laser = 40 µJ, diamètre du spot = 10 µm, volume moyen de cratère = 450 μm^3) 216
Figure 25 : Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 6, énergie laser = 5,6 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 33 μm^3) 216
Figure 26 : Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 1, énergie laser = 7,5 µJ, diamètre du spot = 3 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3) 217
Figure 27 : Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 2, énergie laser = 2,4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3) 217
Figure 28 : Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 3, énergie laser = 2,4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3) 217
Figure 29 : Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 4, énergie laser = 20 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 60 μm^3) 218
Figure 30 : Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 5, énergie laser = 40 µJ, diamètre du spot = 10 µm, volume moyen de cratère = 450 μm^3) 218
Figure 31 : Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 6, énergie laser = 5,6 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 33 μm^3) 218
Figure 32 : Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS sur une matrice bronze. (Fluence = 28 $J.cm^{-2}$, λ = 266 nm, 25 tirs laser accumulés par spectre, balayage de l'échantillon, 5 répétitions)..... 219
Figure 33 : Courbe d'étalonnage de Pb avec la microsonde LIBS sur une matrice bronze. (Fluence = 28 $J.cm^{-2}$, λ = 266 nm, 25 tirs laser accumulés par spectre, balayage de l'échantillon, 5 répétitions) 219

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Interférences isobariques pour le calcium en ICP-MS [3]. 8
Tableau 1.2 : Caractéristiques du détecteur optique et du détecteur de masse. 8

Tableau 3.1 : Caractéristiques du laser utilisé. 52
Tableau 3.2 : Caractéristiques de l'objectif de microscope utilisé. 54
Tableau 3.3 : Caractéristiques de la fibre et du spectromètre optique. 57

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales pour l'étude des cratères d'ablation. 68
Tableau 4.2 : Volume, masse et nombre d'atomes ablatés par un tir laser unique sur une matrice laiton à 3 éclairements différents (5, 7 et 10 $GW.cm^{-2}$). 70
Tableau 4.3 : Paramètres laser utilisés pour la caractérisation des aérosols. 76
Tableau 4.4 : Efficacités massiques d'extraction de la cellule d'ablation et de transport du tuyau. 99
Tableau 4.5 : Valeurs d'efficacités de transport publiées dans la littérature. 100
Tableau 4.6 : Conditions limites entrées dans la carte de données du logiciel elsA. 107
Tableau 4.7 : Caractéristiques du système argon/particules utilisées dans l'étude de modélisation. 109
Tableau 4.8 : Temps de séjour moyen des particules dans le plasma ICP pour différents débits d'argon. 115
Tableau 4.9 : Rapports massiques Cu/Zn des quantités de matière déposées dans la cellule d'ablation et le tube de transport après une série d'analyse par ablation laser d'un laiton (Cu/Zn = 2,09). 122
Tableau 4.10 : Bilan de matière dans la cellule d'ablation sur 100 ng de matière ablatée. 125
Tableau 4.11 : Densité des oxydes de Cuivre et de Zinc [37]. 125
Tableau 4.12 : Bilan de matière dans la cellule d'ablation sur 1 tir laser. 126

Tableau 5.1 : Paramètres ICP utilisés. 141
Tableau 5.2 : Longueurs d'onde sélectionnées en LIBS. 154
Tableau 5.3 : Paramètres de l'ICP-AES. 155
Tableau 5.4 : Reproductibilité en ICP-AES sans et avec normalisation des signaux. 157
Tableau 5.5 : Paramètres LIBS. 157
Tableau 5.6 : RSD du signal LIBS sur 5 répliques pour les plages de longueurs d'onde étudiées. 157
Tableau 5.7 : Répétabilité en LIBS sans et avec normalisation des signaux. 158
Tableau 5.8 : Conditions expérimentales LIBS et ICP-AES. 162
Tableau 5.9 : Détermination de la quantité de Cu introduite dans le plasma en ICP-AES classique et en LA-ICP-AES. 178
Tableau 5.10 : Comparaison de LDD sur des éléments mineurs contenus dans une matrice aluminium obtenues sur différents système de microsonde LIBS. 179
Tableau 5.11 : Composition massique des étalons utilisés. 180

Tableau 5.12 : Différentes configurations de microsonde LIBS testées. 181
Tableau 5.13 : LDD (% massique) de Zn, Sn et Pb pour différentes configuration de microsonde LIBS. 181
Tableau 5.14 : Composition massique en zinc des échantillons d'aluminium. 184
Tableau 5.15 : Conditions expérimentales. 184

Annexes

Tableau 1 : Type de lasers utilisés en ablation. 198

ABBREVIATIONS

BSE	Back-Scattered Electrons
CCD	Charged Coupled Device
CFD	Computer Fluid Dynamics
Cox	Callovo-Oxfordien
DMA	Differential Mobility Analyzer
DM2S	Département de Modélisation de Systèmes et Structures
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
elsA	ensemble logiciel pour la simulation en Aérodynamique
FEG	Field Emission Gun
fs	femtoseconde
ICCD	Intensified Charged Coupled Device
ICP	Inductively Coupled Plasma
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
IR	Infra Rouge
LA-ICP	Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma
LDD	Limites de détection
LIMS	Laser Ionisation Mass Spectrometry
LRSI	Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
MEB	Microscope Electronique à Balayage
µLIBS	Microsonde LIBS
N/A	Non applicable
Nd:YAG	Grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme Nd:$Y_3Al_5O_{12}$
ns	nanoseconde
NIST	National Institute of Standards and Technology
ON	Ouverture Numérique
ONERA	Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales
OPC	Optical Particle Counter
ppb	Partie par milliard
ppm	Partie par million
ppt	Partie par billion
TRSD	Temporal Relative Standard Deviation
RSD	Relative Standard Deviation
SEM	Secondary Electron Microscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SNR	Rapport signal/bruit
TOF	Time Of Flight
UV	Ultra Violet

NOMENCLATURE

A_{ij}	probabilité de transition d'une raie d'émission
C	concentration
c	vitesse de la lumière (3.10^8 m.s^{-1})
C_c	facteur de correction de Cunningham
C_D	coefficient de traînée
C_P	capacité thermique massique (J.kg^{-1}.K^{-1})
d	diamètre (m)
D	distance (m)
D_{50}	diamètre de coupure (µm)
d_a	diamètre aérodynamique (µm)
D_{eff}	coefficient de diffusion effectif (m^2.s^{-1})
d_m	diamètre de mobilité électrique (µm)
d_p	diamètre géométrique (µm)
d_s	diamètre optique équivalent (µm)
d_{ve}	diamètre de volume équivalent (µm)
e	charge de l'électron ($1,6.10^{-19}$ C)
E	énergie laser (J)
E_i	énergie de la transition i (eV)
E_{ion}	potentiel de première ionisation (eV)
f	focale (m)
F	fluence laser (J.cm^{-2})
F_T	force de traînée (N)
F_g	force gravitationnelle (N)
F_a	force d'Archimède (N)
g	gravité (9,81 m.s^{-2})
g_i	degré de dégénérescence du niveau i
h	constante de Planck ($6,626.10^{-34}$ J.s)
H	coefficient d'échange (W.m^{-2}.K^{-1})
h_{lv}	chaleur latente de vaporisation (J)
I	éclairement laser (W.cm^{-2})
I_i	intensité d'une raie d'émission
j_{ev}	taux d'évaporation
K	conductivité thermique du matériau (W.m^{-1}.K^{-1})
k	diffusivité thermique (m^2.s^{-1})
k_B	constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23}$ J.K^{-1})
K_d	coefficient de partage phase solide/phase liquide
L	longueur (m)
M	nombre de Mach
M_P	masse des particules (kg)
m	masse (kg)
m_a	masse atomique
m_e	masse de l'électron ($0,911.10^{-30}$ kg)
N	nombre total d'atomes dans le plasma
N_I	densité de population des espèces atomiques
N_{II}	densité de population des espèces ioniques
n	nombre d'atomes par unité de volume (cm^{-3})
n_e	densité électronique (cm^{-3})
P	pression (Pa)
p	pression statique (Pa)
Q	chaleur par unité de surface (J.m^{-2})
R	coefficient de corrélation
R^2	coefficient de détermination
R_e	nombre de Reynolds
S	sensibilité
S_p	surface apparente (m^{-2})
Stk	nombre de Stockes
t	temps (s)
T	température (K)
U	vitesse du fluide porteur (m.s^{-1})
$U(T)$	fonction de partition à la température T
V	volume (m^3)
V_e	volume effectif (m^3)
V_p	vitesse des particules (m.s^{-1})
X_p	position (m)
z	profondeur (m)
α	coefficient d'absorption (m^{-1})
γ	accélération (m.s^{-2})
ε	coefficient d'ajustement de retard à l'imprégnation
η	efficacité
θ	probabilité d'adsorption
λ	longueur d'onde (m)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
ν	cadence de tir (Hz)
ρ	masse volumique (kg.m^{-3})
σ	écart-type
$\underline{\underline{\sigma}}$	tenseur des contraintes
τ_p	temps de relaxation d'une particule (s)

INTRODUCTION

Aujourd'hui, les besoins en analyse élémentaire dans les solides sont de plus en plus grands et requièrent notamment des résolutions spatiales très fines et localisées afin de caractériser les matériaux à l'échelle microscopique pour comprendre leur comportement.

A l'heure actuelle, les techniques de microanalyse élémentaires quantitatives sur des matériaux solides sont essentiellement les microsondes électroniques telles que la microsonde de Castaing et la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la microsonde ionique (SIMS – spectromètre de masse d'ions secondaires). Ces techniques présentent des performances analytiques excellentes mais nécessitent souvent l'intervention de personnel expérimenté et l'utilisation d'une infrastructure lourde (analyses sous vide poussé). Avec des temps d'analyse longs (typiquement plusieurs heures) et parfois la nécessité de préparation spécifique d'échantillons (dépôt d'une couche de métal pour rendre le matériau conducteur dans le cas du MEB par exemple), l'utilisation en routine de ces appareils est compliquée.

L'utilisation de lasers pour l'analyse directe de solides présente donc un potentiel important en microanalyse quantitative en raison de sa facilité de mise en œuvre et de la large gamme de matériaux analysables (conducteurs, isolants, poudres, etc.). Depuis plusieurs années, l'ablation laser est en pleine expansion, que ce soit en sciences des matériaux [1], en géologie [2], en biologie [3] ou encore en criminologie [4]. Cette technique, qui consiste à focaliser un faisceau laser de forte puissance sur la cible à analyser afin de la vaporiser, offre la possibilité d'utiliser des techniques reconnues d'analyse de solutions telles que l'ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif) ou l'ICP-MS (spectrométrie de masse) tout en s'affranchissant des étapes de mise en solution des échantillons, évitant ainsi les risques de contamination. D'autre part, l'utilisation de faisceaux laser très focalisés permet de réaliser des mesures extrêmement localisées pour l'analyse d'inclusions et d'hétérogénéités dans un matériau à l'échelle microscopique. Outre l'analyse du prélèvement de matière par laser, celui-ci peut être à l'origine de la formation d'un plasma localisé dont l'émission lumineuse est détectée par LIBS (spectrométrie d'émission optique sur plasma induit par laser).

En ablation laser, les résolutions spatiales communément utilisées sont de l'ordre de plusieurs dizaines à une centaine de microns, une amélioration de la résolution spatiale s'accompagnant d'une dégradation de la sensibilité. Néanmoins, des systèmes de microsonde laser se sont développées telles que la microsonde LIBS permettant d'atteindre des résolutions spatiales jusqu'à 1 à 2 µm afin d'établir des cartographies minéralogiques de la surface d'un matériau. D'autre part, l'absence d'information isotopique donnée par ces techniques de

microanalyse fait défaut, notamment dans des domaines tels que la géologie ou la biologie où le suivi de traceur isotopique est souvent nécessaire.

L'objectif de cette thèse réalisée au Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Saclay), a été de proposer une technique de microanalyse par ablation laser (LA pour Laser Ablation en anglais) couplée avec une détection simultanée par ICP-MS et par LIBS afin d'étudier les potentialités analytiques de cet instrument pour répondre à l'ensemble des besoins énoncés précédemment à savoir : facilité de mise en œuvre, résolution spatiale inférieure à 10 µm, large gamme d'échantillons, de concentrations et d'éléments couverts et enfin l'accès à une information isotopique.

Ce manuscrit se décompose en deux parties : une première partie théorique basée sur l'étude bibliographique, qui commence par rappeler le contexte dans lequel s'inscrit ce sujet de thèse et qui détaille l'intérêt de développer un couplage LA-ICP/LIBS. Les processus physiques mis en jeu lors d'une analyse par ablation laser ainsi que les paramètres expérimentaux influençant la mesure seront traités dans le second chapitre.

La deuxième partie du manuscrit sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux. Le montage développé dans ce travail ainsi que les techniques d'analyse utilisées seront tout d'abord décrites dans le chapitre 3. Le chapitre 4 portera sur l'étude des aérosols produits par laser à l'aide de méthodes de prélèvements et de caractérisation indirectes (microscopie électronique à balayage, impacteur en cascade, etc.). Enfin, l'analyse du prélèvement de matière par ablation laser à l'aide des deux techniques, LIBS et ICP en simultané, sera abordée dans le chapitre 5.

REFERENCES

[1] Latkoczy C., Muller Y., Schmutz P., Gunther D. *Quantitative element mapping of Mg alloys by laser ablation ICP-MS and EPMA*. Applied Surface Science **2005,** 252, (1), 127-132.

[2] Gunther D., Frischknecht R., Heinrich C. A., Kahlert H. J. *Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (9), 939-944.

[3] Becker J. S., Zoriy M., Wu B., Matusch A., Becker J. S. *Imaging of essential and toxic elements in biological tissues by LA-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2008,** 23, (9), 1275-1280.

[4] Bridge C. M., Powell J., Steele K. L., Williams M., MacInnis J. M., Sigman M. E. *Characterization of automobile float glass with laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Applied Spectroscopy **2006,** 60, (10), 1181-1187.

Première partie: Etude bibliographique

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DU TRAVAIL **3**

I - Mise en œuvre d'une étude de diffusion et approche classique **3**
II - Informations nécessaires pour la compréhension des phénomènes de diffusion **5**
III - Intérêt du couplage µLIBS et LA-ICP-MS **6**
IV - Démarche scientifique adoptée **9**

REFERENCES **10**

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DU TRAVAIL

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre de la problématique du stockage des déchets nucléaires, et plus spécifiquement pour répondre à un besoin de suivi de la **diffusion des polluants dans les sols et argiles**. En effet, dans le cas du stockage des colis en couche géologique profonde, un besoin de comprendre et prédire le comportement des métaux lourds dans les sols est nécessaire pour évaluer leur impact sur l'environnement et les êtres vivants. Pour atteindre ces objectifs, des expériences de simulation de la diffusion de différents radionucléides dans des matériaux géologiques sont mises en place sur une échelle de temps courte (plusieurs mois à une année) et les résultats sont ensuite extrapolés à des échelles de temps plus longues (plusieurs milliers d'années) pour prédire la diffusion et l'apparition en surface des éléments toxiques et donc potentiellement dangereux pour l'homme et l'environnement à long terme.

Tout d'abord, le type d'expériences réalisées à l'aide d'une cellule de diffusion sera décrit puis, les raisons pour lesquelles la technique choisie dans ce travail de thèse est adaptée pour répondre aux besoins et ainsi aider à la compréhension des résultats obtenus lors de ces expériences, seront présentées.

I - Mise en œuvre d'une étude de diffusion et approche classique

Les études de diffusion classiques consistent à préparer un échantillon placé dans une cellule de diffusion pour une période longue. L'élément diffusif est contenu dans une solution amont de concentration connue C_{amont} et va migrer au sein du solide jusqu'à traverser l'échantillon et être détecté dans la solution aval à une faible concentration C_{aval} (Figure 1.1). Ce type de préparation d'échantillon repose sur la tendance naturelle d'un système à tendre vers un état d'équilibre : les atomes de l'élément introduits dans le volume amont vont diffuser au travers de l'échantillon pour passer dans le volume aval de façon à atteindre un équilibre entre ces deux volumes. Durant cette migration, une grande partie des atomes va être retenus dans le solide. Classiquement, la durée d'un essai en cellule de diffusion est d'une année voire plus car elle dépend du temps nécessaire à l'élément étudié pour passer dans le volume aval.

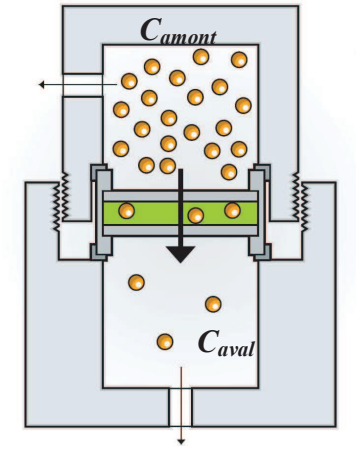


Figure 1.1: Cellule de diffusion

A partir des informations sur l'évolution des concentrations amont et aval au cours du temps, il est possible de prédire les profils théoriques de migration d'un élément dans le solide à partir des lois de diffusion et des paramètres intrinsèques de l'élément et du matériau. Par exemple, la **loi de Fick** permet de modéliser le profil de diffusion attendu pour le germanium au travers de l'argilite en utilisant les paramètres du silicium (matrice de diffusion) extraits de la littérature (Figure 1.2). L'évolution de la concentration C du germanium suit l'équation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{eff}.\partial^2 C}{\varepsilon + K_d \rho \partial x^2} \qquad \text{Loi de Fick}^1$$

Avec :
D_{eff} : coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$)
K_d : coefficient de partage phase solide/phase liquide ($m^3.kg^{-1}$)
ε : porosité (%)
ρ : densité du matériau ($kg.m^{-3}$)

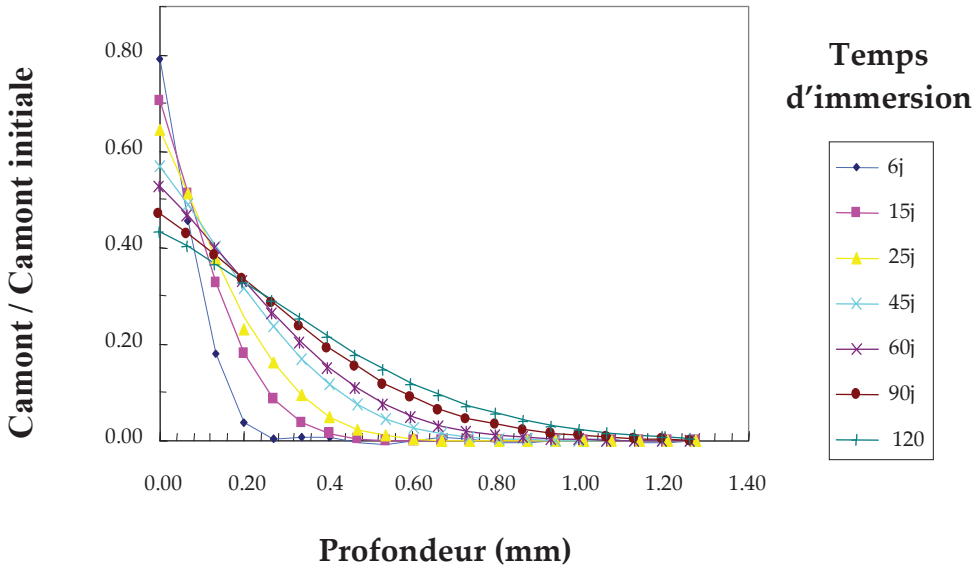


Figure 1.2 : Exemple de modélisation théorique de la concentration en germanium dans le solide [1].

[1] Loi de Fick modifiée

II - Informations nécessaires pour la compréhension des phénomènes de diffusion

Développer une technique d'analyse élémentaire directe sur solides avec une bonne **résolution spatiale** permettrait de connaître la quantité retenue dans l'argilite et sa répartition dans le matériau (localisation des sites de sorption). De plus, l'intérêt d'une telle technique est de pouvoir raccourcir la durée des essais de diffusion à quelques mois, temps suffisant pour que le traceur ait pénétré le matériau sur une profondeur d'environ 1 mm.

Par ailleurs, une technique d'analyse isotopique offrirait la possibilité de s'affranchir de certains problèmes rencontrés lors d'études de diffusion classiques. En effet, une demande caractéristique consiste à suivre la diffusion du silicium dans l'hypothèse d'une dégradation du conteneur de verre pour prévoir l'impact environnemental d'un tel évènement. Le matériau étudié est l'argilite du **Callovo-Oxfordien** (COx) du site de Bure (dans la Meuse) qui a été choisi dans le cadre du stockage géologique profond des conteneurs de verre nucléaire pour ses propriétés mécaniques qui rendent la couche d'argilite peu sensible au mouvement des plaques terrestres et pour ses propriétés physico-chimiques qui confèrent une réactivité des minéraux argileux très limitée. De plus, l'argilite du COx se caractérise par une **faible perméabilité** et un transport diffusif limité. Or, le COx est un matériau qui est composé majoritairement de grains de quartz (SiO_2) et de calcite ($CaCO_3$) disséminés dans une matrice argileuse. Le silicium issu de la dégradation du verre ne peut donc pas être discerné de la matrice argileuse par des techniques d'analyse élémentaire. Pour pallier ce problème, le comportement diffusif du silicium est généralement obtenu par analogie avec celui d'un autre élément présentant des caractéristiques physico-chimiques analogues au silicium, le germanium, qui présente l'avantage de se trouver à l'état de trace dans le COx [1]. L'avantage de développer une technique d'analyse donnant accès à des informations isotopiques dans le solide permettrait de suivre la diffusion d'un **traceur isotopique** enrichi (par exemple l'isotope ^{29}Si dans ce cas) et donc d'étudier directement le comportement de l'élément en question sans passer par des analogies.

Pour accéder aux informations nécessaires pour la compréhension des phénomènes de diffusion, il faut donc une technique d'analyse élémentaire et isotopique qui permette d'analyser directement des échantillons solides et d'atteindre des limites de détection

suffisantes pour les études de diffusion (de l'ordre de la ppm dans le solide) avec une bonne résolution spatiale. De plus, les matériaux géologiques contenant de nombreux éléments, les interférences inter-éléments sont fortement probables : la technique choisie doit donc permettre de s'affranchir des interférences rencontrées.

III - Intérêt du couplage µLIBS et LA-ICP-MS

Le couplage de la microsonde LIBS avec un détecteur ICP-MS permet ainsi de répondre à l'ensemble des critères décrits précédemment.

En effet, l'utilisation d'un système laser pour échantillonner la matière offre un large panel d'applications sur échantillons solides allant des matériaux géologiques, aux poudres en passant par les métaux et isolants. Par ailleurs, la microsonde LIBS développée au Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Interfaces (LRSI) présente une résolution spatiale pouvant atteindre jusqu'à 1 à 2 µm ce qui permet d'obtenir des profils de diffusion avec une grande précision. Cette résolution est comparable avec celle d'une microsonde électronique de l'ordre de 1 à 2 µm en analyse élémentaire mais l'analyse par laser ne nécessite pas une préparation spécifique pour les échantillons non-conducteurs contrairement au microscope électronique à balayage. De plus, le couplage avec un ICP-MS donne des informations isotopiques qui ne sont pas accessibles au MEB et les limites de détection sont inférieures à celles requises pour répondre au besoin des études de diffusion (de l'ordre de la ppm pour la plupart des matériaux [2]). D'autre part, à partir de l'information élémentaire apportée par la LIBS, il est possible de connaître la **minéralogie locale** (composants majeurs) du matériau en utilisant des hypothèses sur les minéraux présents et donc de comprendre quelles sont les phases minérales pouvant influencer la diffusion des éléments (zones de rétention localisées en fonction du type de phase rencontrée, etc.). En LA-ICP, le facteur limitant pour réaliser des cartographies est le **temps de transfert** des aérosols du site d'ablation vers le détecteur entre chaque tir. Un compromis entre temps d'analyse et résolution spatiale doit donc être trouvé. En effet, une bonne résolution spatiale en LA-ICP nécessite de travailler à basse cadence de tir laser pour séparer temporellement l'information au tir à tir et inversement, un temps d'analyse court aura un impact direct sur la résolution puisque l'information sera moyennée sur plusieurs tirs laser. La détection par LIBS, elle, n'étant pas impactée par ce temps de transfert, va permettre l'obtention d'une **cartographie fine** de la surface de l'échantillon (avec

une résolution de la taille de la tache laser) dans un temps d'analyse court qui viendra en complément de la cartographie moins bien résolue en ICP.

Enfin, le couplage de la LIBS permet, sur un même prélèvement de matière, la détection **simultanée** par émission optique en plus de la détection par spectrométrie de masse grâce à l'ICP-MS. La combinaison des deux détecteurs offre ainsi plusieurs avantages complémentaires.

Tout d'abord, une grande partie des éléments de la classification périodique peut être détectée simultanément à partir d'un même tir laser. En effet, la LIBS permet la détection des éléments légers tels que l'hydrogène ou le carbone qui posent généralement des problèmes en ICP-MS car les faibles masses sont fortement interférées par l'atmosphère du plasma. Par contre, les éléments tels que les halogènes sont difficilement détectés en LIBS du fait de la faible durée de vie de leurs niveaux d'excitation dans le plasma. Ainsi, l'ICP-MS va venir en complément pour ces éléments que l'on peut détecter dans le plasma ICP notamment l'iode et le brome.

Ensuite, le couplage du détecteur optique et du détecteur de masse offre une large **étendue dynamique** de concentrations en simultané. La LIBS possède des limites de détection plus élevées que l'ICP-MS, donc elle est parfaitement adaptée à la détection des éléments **majeurs** de la matrice qui peuvent saturer le détecteur de masse. Celui-ci est préférentiellement dédié à la détection des éléments à l'état de **traces** : l'ICP-MS atteint des limites de détection de l'ordre de la ppt en analyse traditionnelle sur liquide et dans le cas du couplage avec une ablation laser, les limites sont inférieures à la ppm pour une grande partie des éléments [2]. Ainsi, les deux détections vont se compléter avec la détection simultanée des majeurs en LIBS et des traces en ICP-MS.

Enfin, la présence de deux détecteurs basés sur des principes différents (l'émission optique en LIBS et la séparation selon le rapport masse/charge en ICP-MS) permet de s'affranchir d'éventuelles interférences entre les différents éléments détectés. Dans le cas de matrices complexes, il est possible de rencontrer des **interférences isobariques** *i.e.* le détecteur de masse ne pourra pas résoudre en masse deux éléments différents. Ainsi, l'utilisation du deuxième détecteur corrigera ce problème d'interférence étant donné que la probabilité de rencontrer la même interférence sur deux éléments en optique et en masse est relativement faible. Ainsi, le calcium est un exemple d'interférences isobariques résolues par

l'utilisation de la LIBS. Le Tableau 1.1 montre les interférences isobariques rencontrées pour les différents isotopes du calcium en ICP-MS. Les isotopes 40 à 44 sont interférés par l'argon et ses recombinaisons, également par l'oxyde d'aluminium (présent en grande proportion dans le cas de l'argilite) et par les ions polyatomiques telles que CO_2^+, N_2O^+ ou SiO^+. Les autres isotopes (46 et 48) du calcium ont des abondances naturelles très faibles. Pour s'affranchir de ces interférences, il existe plusieurs possibilités en ICP-MS, néanmoins, l'intérêt de coupler un spectromètre optique est visible : la détection du calcium en optique ne pose pas de problèmes d'interférences particuliers.

Masse interférée	Abondance (%)	Interférences
^{40}Ca	96,97	$^{40}Ar^+$
^{42}Ca	0,64	$^{40}Ar^1H_2^+$
^{43}Ca	0,145	$^{27}Al^{16}O^+$
^{44}Ca	2,06	$^{12}C^{16}O_2^+$, $^{14}N_2{}^{16}O^+$, $^{28}Si^{16}O^+$
^{46}Ca	0,003	$^{14}N^{16}O_2^+$, $^{32}S^{14}N^+$, $^{46}Ti^+$
^{48}Ca	0,19	$^{33}S^{15}N^+$, $^{34}S^{14}N^+$, $^{32}S^{16}O^+$, $^{48}Ti^+$

Tableau 1.1: Interférences isobariques pour le calcium en ICP-MS [3].

Le Tableau 1.2 récapitule les différentes caractéristiques **complémentaires** des deux détecteurs utilisés en parallèle et la Figure 1.3 présente les éléments de la classification périodique détectés par les deux techniques.

	Détecteur optique (LIBS)	Détecteur de masse (ICP-MS)
Eléments légers	+ + +	+
Halogènes	+	+ +
Isotopie	N/A	+ + +
Interférences	Spectrales	Isobariques
Limites de détection dans le solide	< 100 ppm	< 1 ppm

Tableau 1.2: Caractéristiques du détecteur optique et du détecteur de masse.

Les éléments tels que H, C, N, O sont impossibles à analyser en ICP-MS classique en raison de la présence de ces espèces dans l'atmosphère, dans le gaz plasmagène et dans l'eau de la matrice. Dans le cas du couplage ablation laser-ICP-MS, il est possible, en travaillant en enceinte close et en plasma sec, que ces interférences soient réduites.

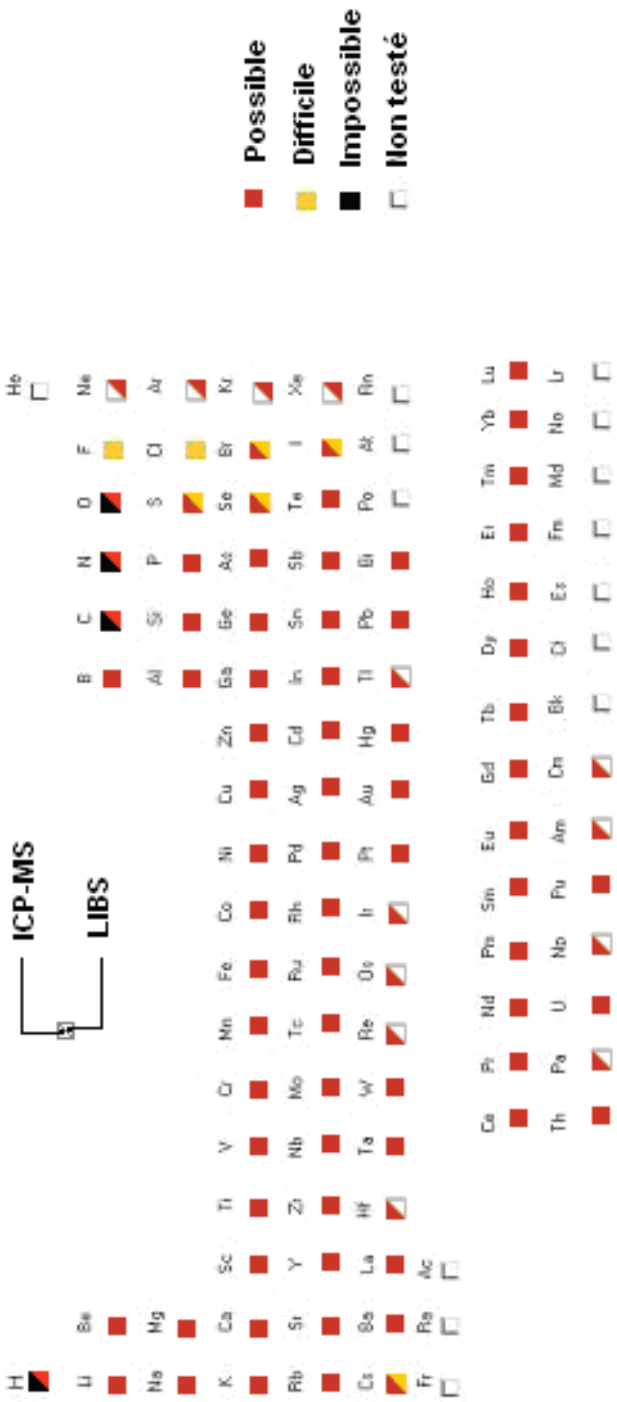


Figure 1.3: Eléments détectés par LIBS et ICP-MS.

IV - Démarche scientifique adoptée

L'intérêt d'un détecteur ICP-MS, pour obtenir une information isotopique complémentaire de l'analyse élémentaire, a été souligné dans les paragraphes précédents, le détecteur de masse représentant l'atout majeur du couplage. Néanmoins, le couplage étant mis

en place pour la première fois au laboratoire, la démarche scientifique adoptée dans le cadre de ce travail a été de caractériser ce nouveau montage à toutes les étapes de l'analyse. Une étude fondamentale des processus physiques en jeu lors d'une analyse par ablation laser a été mise en œuvre davantage qu'une application directe de la technique pour comprendre les enjeux d'une mesure analytique par ablation laser. L'objectif qui a donc été privilégié dans ce travail vise à comprendre les différents mécanismes et paramètres influençant la mesure pour aboutir au développement d'une technique d'analyse maîtrisée, applicable par la suite à un large panel d'analyses dès lors que ses performances et ses limitations analytiques ont été caractérisées. Par conséquent, le développement du couplage s'est fait à l'aide d'un détecteur ICP-AES (spectrométrie optique couplée à une torche à plasma à couplage inductif) en raison de sa simplicité d'utilisation comparée à un détecteur de masse. Les deux appareils utilisent la même source d'atomisation et d'ionisation de l'échantillon à analyser, ce qui ne pose donc pas de problème au niveau de la compréhension des mécanismes mis en jeu dans l'analyse. Seul le détecteur est différent : les ions sont extraits du plasma pour être introduits dans le spectromètre de masse qui les sépare en fonction de leur rapport masse/charge alors que dans le cas d'un ICP-AES, la détection se fait en mesurant l'intensité lumineuse émise par les éléments présents dans le plasma. Ce dernier présente une moins bonne sensibilité mais ce n'est pas un facteur limitatif pour le développement analytique.

En conclusion, l'ensemble des arguments avancés dans ce chapitre d'introduction justifie, en théorie, le choix de développer un couplage de microsonde LIBS/LA-ICP dans ce travail de thèse. Ce moyen d'analyse paraît parfaitement adapté pour répondre aux besoins formulés pour comprendre les études de modélisation du profil de diffusion d'éléments d'intérêt dans la matrice argilite du Callovo-Oxfordien. La suite de ce travail porte sur la mise en place d'un tel système de détection et l'étude de ses potentialités analytiques.

REFERENCES

[1] Wendlinger T. *Utilisation et optimisation de la microsonde LIBS appliquée à l'analyse de profils de diffusion du germanium dans l'argilite du Callovo-Oxfordien*; 2008.

[2] Hattendorf B., Latkoczy C., Gunther D. *Laser ablation-ICPMS.* Analytical Chemistry **2003,** 75, (15), 341a-347a.

[3] May T. W., Wiedmeyer R. H. *A table of polyatomic interferences in ICP-MS*. Atomic Spectroscopy **1998,** 19, (5), 150-155.

CHAPITRE 2 : PRINCIPE DU COUPLAGE LA-ICP/LIBS 11

I - Interaction laser/matière 11

I.1 - Absorption du rayonnement laser 12
I.2 - Chauffage de la cible 13
I.3 - Evaporation de la matière 14
I.4 - Formation du plasma 14
I.5 - Expansion du plasma jusqu'à extinction 16
I.6 - Effet d'écrantage du plasma 17

II - Caractéristiques physiques et temporelles du plasma 18

II.1 - Equilibre Thermodynamique Local (ETL) 18
II.2 - Température d'excitation du plasma (Méthode de Boltzmann) 19
II.3 - Densité électronique (Méthode de Saha) 20
II.4 - Détection LIBS 21

III - Caractéristiques des particules formées par ablation laser 23

III.1 - Mécanismes de formation des particules 23
III.1.1 - Mécanismes de formation des agrégats 24
III.1.2 - Mécanismes de formation des particules individuelles 25
III.1.3 - Paramètres influençant les mécanismes de formation des particules 27
III.2 - Méthodes de mesure de la répartition granulométrique 29
III.2.1 - Analyseur à Mobilité Différentielle 30
III.2.2 - Compteur Optique de Particules 30
III.2.3 - Impacteur en cascade 31
III.2.4 - Discussion sur le choix de la méthode de mesure des aérosols 31

IV - Transport et détection des particules par ICP 33

IV.1 - Mécanismes influençant le transport des particules 33
IV.2 - Influence du gaz vecteur sur les mesures LIBS et LA-ICP 34
IV.2.1 - Influence sur le plasma LIBS 34
IV.2.2 - Influence sur la quantité de matière ablatée 35
IV.2.3 - Influence sur la taille des particules et le transport 36
IV.2.4 - Influence sur le signal ICP 38
IV.3 - Autres paramètres influençant le transport et la détection des particules 40
IV.4 - Interaction particules/plasma 42
IV.4.1 - Influence de la taille des particules 42
IV.4.2 - Charge massique du plasma ICP 44

Conclusion 45

REFERENCES 46

CHAPITRE 2 : PRINCIPE DU COUPLAGE LA-ICP/LIBS

La technique **LA-ICP/LIBS** repose sur le processus d'ablation laser qui permet l'échantillonnage de matière pour l'analyse élémentaire. Lors de l'ablation d'un matériau par une impulsion laser, la matière est éjectée sous l'effet de l'énergie apportée par le faisceau laser et, pour un éclairement (énergie par unité de surface) suffisant, un **micro-plasma** est généré au niveau du site d'ablation. Ce plasma est caractéristique du processus d'interaction laser/matière mis en jeu et son analyse par spectroscopie optique permet d'accéder à la composition élémentaire du matériau analysé : c'est la technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). La matière éjectée lors de l'ablation peut être envoyée dans un second instrument tel qu'un ICP, le détecteur pouvant être optique ou masse.

L'**ablation laser** constitue donc la source de production du plasma détecté en LIBS et des particules analysées par ICP. Le processus d'ablation laser et de formation du plasma est complexe et se caractérise par différents phénomènes physiques successifs (absorption du rayonnement laser, chauffage de la cible, vaporisation de la matière, formation et expansion du micro-plasma) qui vont être décrits plus en détails par la suite.

I - Interaction laser/matière

Lorsque le faisceau laser frappe la surface d'un matériau, une partie de l'énergie apportée par les photons est absorbée localement par l'échantillon provoquant un échauffement brutal de la matière. La chaleur n'ayant pas le temps d'être évacuée par conduction due à la courte interaction laser/matière (de l'ordre de quelques nanosecondes à quelques femtosecondes selon le laser utilisé), l'accumulation localisée d'énergie entraîne la fusion et la vaporisation de l'échantillon accompagnée de l'éjection de matière incomplètement vaporisée, ce qui conduit à la formation d'un cratère au niveau de l'impact laser.

L'interaction entre la radiation incidente du laser et l'échantillon solide dépend de nombreux paramètres tels que les caractéristiques du laser (longueur d'onde, énergie, forme spatiale et temporelle du faisceau laser) et les propriétés du matériau (absorption, conductivité thermique, température d'évaporation et de fusion).

I.1 - Absorption du rayonnement laser

Dans un solide, il existe des forces d'interaction (forces de Van der Waals, forces covalentes, forces ioniques, etc.) qui maintiennent chaque atome dans une position d'équilibre. Pour un solide cristallin, les atomes forment un réseau dont les vibrations d'ensemble sont caractérisées par des quanta : les phonons, vecteurs élémentaires de l'énergie.

Lors de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un solide cristallin, deux types d'interaction peuvent entrer en jeu : l'interaction **photon-électron** et **photon-phonon**. La masse des atomes étant très grande devant celle des électrons, les interactions photon-phonon sont, en général, négligeables devant les interactions photon-électron. La durée de collision photon-électron est extrêmement courte (de l'ordre de 10^{-17}s [1]) rendant cette interaction plus probable par rapport aux temps d'interaction photon-phonon plus lents. Les propriétés optiques d'un matériau métallique sont donc déterminées par les états d'énergie des électrons libres de la bande de conduction susceptibles de répondre au champ électromagnétique incident. Les électrons de valence et de cœur étant eux fortement liés aux atomes, ils ne répondent que très faiblement au champ électromagnétique incident.

En absorbant un photon, ces électrons sont fortement accélérés et réémettent une partie de leur énergie cinétique sous forme de rayonnement (réflexion) mais cèdent également leur énergie à leur environnement par des interactions électron-électron et électron-phonon (absorption). Les métaux ont donc de forts coefficients d'absorption et de réflexion de par leurs fortes densités en électrons libres. Lors de l'interaction électron-électron, l'énergie est répartie entre les deux électrons et le processus se poursuit en chaîne alors que pour l'interaction électron-phonon, les électrons transfèrent leur énergie aux phonons par collision avec le réseau dont la température augmente. La durée de vie de ces différents phénomènes est extrêmement courte, même comparée à la durée d'une impulsion laser : en effet, les interactions **électron-électron** se font en 10^{-12} à 10^{-13} s et **électron-phonon** en 10^{-13} à 10^{-15} s [1, 2]. La conversion de l'énergie incidente en chaleur dans le matériau prend donc typiquement 1 à 100 picosecondes, ce temps de thermalisation complète des électrons du réseau peut atteindre la microseconde pour des échantillons non-métalliques [1].

I.2 - Chauffage de la cible

L'énergie laser est convertie en chaleur lors de l'interaction laser/matière et les effets de la chaleur vont ensuite conduire à la fusion du matériau autour du site d'ablation par **conduction thermique** selon l'équation différentielle de conduction de la chaleur dans un solide semi-infini [3] :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla.(K\nabla T) + (1-R)I_0 \alpha e^{-\alpha z} \qquad (1)$$

avec ρ la masse volumique, C_P la capacité thermique massique, K la conductivité thermique du matériau et T la température en fonction du temps t. Le second terme représente l'énergie laser absorbée par le matériau à une profondeur z dans le solide dans lequel R correspond à la réflectivité, α le coefficient d'absorption du matériau et I_0 l'éclairement laser.

Pendant un temps t, l'énergie déposée à la surface d'un matériau pénètre sur une profondeur proportionnelle à $\sqrt{k.t}$, k étant la diffusivité thermique qui s'exprime par :

$$k = \frac{K}{\rho.C_P}$$

Pour une densité de puissance laser I, le temps t_v nécessaire à un matériau donné pour atteindre sa température de vaporisation est donné par l'équation [4] :

$$t_v = \frac{\pi K \rho C_P (T_v - T_0)^2}{4I^2} \qquad (2)$$

T_0 étant la température initiale et T_v la température de vaporisation. Pour un métal, ce temps t_v est de l'ordre de la nanoseconde pour un éclairement de 1 GW.cm^{-2}. Comme K, C_P et T_v dépendent de la composition du matériau, t_v diffère selon les éléments contenus dans l'échantillon qui ont des vitesses de vaporisation différentes. De plus, en périphérie du cratère, l'existence de forts gradients de température engendre une **ségrégation** entre éléments de forte et faible température de fusion et d'ébullition. Par conséquent, il peut arriver dans certaines conditions, que la matière vaporisée ne soit pas représentative de la composition de l'échantillon original : on parle de **fractionnement élémentaire**. Cependant, le temps de vaporisation du matériau étant inversement proportionnel au carré de la densité de puissance laser (Equation 2), il diminue donc significativement à fort éclairement, ce qui peut réduire

ces effets de fractionnement élémentaire grâce à une ségrégation des éléments moins prononcée à fort éclairement laser. Ce phénomène de fractionnement élémentaire sera traité plus en détail dans le chapitre 4.

I.3 - Evaporation de la matière

Lorsque l'énergie apportée par le laser est suffisante pour provoquer un changement de phase dans le matériau utilisé, la matière fondue est éjectée de la surface de la cible sous forme de vapeur à haute température et haute pression. Le taux d'évaporation j_{ev} d'une surface liquide dépend de la température de la surface [3] :

$$j_{ev} = n_l \left(\frac{k_B T_l}{2\pi m_a} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{h_{lv}}{k_B T_l} \right) - \theta_s n_v \left(\frac{k_B T_v}{2\pi m_a} \right)^{1/2}$$

avec n le nombre d'atomes par unité de volume, les indices l et v signifiant respectivement liquide et vapeur, h_{lv} la chaleur latente de vaporisation, T_v la température de la vapeur, m_a la masse atomique et k_B la constante de Boltzmann. Le premier terme de l'équation représente le taux d'évaporation d'une surface liquide à une température T_l et le second terme le taux de condensation des atomes à l'état de vapeur retournant vers la surface liquide pour être adsorbés. Le terme θ renvoie à la probabilité qu'un atome sous forme vapeur soit adsorbé par la surface liquide.

Néanmoins, toute la matière n'est pas éjectée sous forme vapeur. En effet, les produits issus de l'ablation laser sont constitués également de gouttelettes liquides et de particules solides dues à une vaporisation incomplète de la matière et à des **mécanismes d'éjection de matière** différents. Ces processus responsables de la production de particules seront discutés plus en détail dans la partie III.1 sur la formation des particules.

I.4 - Formation du plasma

La formation du plasma se fait à partir de la vapeur chaude et dense formée au-dessus de la cible impliquant plusieurs mécanismes à l'origine de l'accroissement de la densité électronique. L'initiation du plasma dépend principalement du nombre d'électrons présents au début dans la vapeur dits **électrons primaires**. L'échauffement de la vapeur se fait via les

électrons présents qui absorbent l'énergie des photons incidents du laser et la redistribuent aux autres électrons et aux atomes par collision.

Quand l'énergie laser chauffe le matériau, les électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour ioniser les atomes neutres de la vapeur par collision et donc libérer d'autres électrons (ionisation collisionnelle). Un éclairement seuil (de l'ordre de 10^8 W cm^{-2} [5]) qui dépend du matériau ablaté, doit donc être atteinte pour former le plasma.

Ces électrons primaires peuvent être créés par différents processus : par **ionisation multiphotonique** (absorption simultanée de plusieurs photons par les atomes neutres présents dans la vapeur jusqu'à une énergie supérieure à leur potentiel d'ionisation), par **ionisation collisionnelle** entre les atomes de la vapeur, par **émission thermoionique** (effet thermique du laser permettant l'extraction d'électrons de la surface du matériau) et par **éjection multiphotonique** (extraction d'électrons du solide par un ou plusieurs photons). Les deux premiers mécanismes sont prépondérants pour la création des électrons initiaux notamment l'ionisation multiphotonique lorsque l'on utilise un laser Nd:YAG quadruplé. En effet, l'énergie des photons étant de 4,66 eV pour des potentiels d'ionisation entre 5 et 15 eV, quelques photons seulement sont nécessaires pour la production d'électrons par ionisation multiphotonique.

Après la création des électrons primaires, la densité électronique n'est pas encore suffisante pour générer un plasma, ces derniers continuent à gagner de l'énergie par interaction avec l'onde électromagnétique pour augmenter le nombre d'électrons : c'est le phénomène **Bremsstrahlung Inverse**. Les électrons absorbent de l'énergie cinétique par collision inélastique avec un photon dans le champ d'un atome neutre ou d'un ion. Initialement, ce processus s'effectue essentiellement avec les atomes neutres plus nombreux dans la vapeur mais, une fois que les électrons ont acquis une énergie suffisante pour ioniser les atomes par collision, ce processus s'effectue principalement avec les ions alors présents en nombre suffisant, en raison de leur grande section efficace.

Ce phénomène conduit à une très rapide ionisation de la vapeur par avalanche électronique : le **claquage** et la **création** d'un plasma interviennent lorsque la densité d'électrons libres atteint 10^{18} cm^{-3} environ [6]. Une onde de choc se propageant avec une vitesse supérieure à la vitesse du son se forme au contact du front de vapeur et du gaz ambiant. Une fois créé, le plasma riche en électrons libres interagit avec le faisceau laser

incident et devient partiellement opaque à la radiation, une partie de l'énergie est absorbée par le plasma (effet d'écrantage), l'autre partie est transmise au matériau provoquant sa vaporisation.

I.5 - Expansion du plasma jusqu'à extinction

Les mécanismes prépondérants pour la formation des électrons primaires vont dépendre du matériau (conducteur, semi-conducteur, isolant) mais l'évolution du plasma après le claquage initial, lui, est très similaire pour les différents types de matériau [6].

L'absorption de l'énergie laser pendant la durée de l'impulsion permet de maintenir le plasma formé qui émet de la lumière visible à l'œil nu. Le front de l'onde de choc formée par le plasma s'étend, après l'impulsion laser, en direction du faisceau incident mais sa vitesse de propagation décroît en raison des collisions avec le gaz environnant jusqu'à une vitesse proche de celle du son. Le plasma n'étant plus chauffé par le faisceau laser, il se refroidit et émet un rayonnement lumineux continu qui résulte de deux processus : l'effet Bremsstrahlung et les recombinaisons radiatives. L'**effet Bremsstrahlung** ou rayonnement continu de freinage, est un rayonnement électromagnétique émis par un électron lorsqu'il est ralenti par le champ électrique d'un ion ou d'un atome. Les **recombinaisons radiatives**, elles, correspondent à la capture d'un électron par un ion.

Ensuite, lors du refroidissement du plasma, les atomes excités se désexcitent par des processus radiatifs également en émettant un spectre de raies caractéristiques des espèces présentes dans la vapeur. L'émission des raies est d'abord dominée par les **raies ioniques (II)** émettant près de la cible, immédiatement après la création du plasma du fait de leur courte durée de vie, et se superposant à l'émission du continuum (effet Bremsstrahlung). Avec l'expansion du plasma, la densité électronique diminue et celui-ci devient moins ionisé. Les raies sont alors principalement dues aux atomes qui émettent alors plus loin de la cible dans les régions hautes du plasma (**raies atomiques (I)**). L'extinction du plasma intervient lorsque les électrons n'ont plus assez d'énergie pour maintenir les processus décrits.

I.6 - Effet d'écrantage du plasma

Après l'initiation du plasma, la densité électronique peut atteindre jusqu'à 10^{23} cm^{-3} selon le type de matériau et la longueur d'onde laser. Une telle densité d'électrons dans le plasma entraîne une interaction entre le faisceau laser incident et les électrons de la vapeur. Par **effet Bremsstrahlung inverse** et **ionisation multiphotonique** principalement, l'énergie des photons incidents est absorbée, réduisant l'ablation de l'échantillon. Cet **effet d'écrantage** de la radiation laser par le plasma est accentué en présence d'un gaz facilement ionisable tel que l'argon : l'augmentation de la densité électronique favorise l'absorption des photons incidents. Il existe une densité électronique critique pour laquelle la fréquence du plasma est égale à celle du laser ($\nu_{plasma} = \nu_{laser}$) définie par l'équation :

$$\nu_{plasma} = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e}} = 8.9\times10^3\sqrt{n_e}$$

n_e étant la densité électronique dans le plasma, e la charge de l'électron et m_e la masse de l'électron [6]. Une telle densité électronique conduit à un plasma optiquement dense qui absorbe fortement la radiation laser. Au-delà de cette densité électronique critique ($\nu_{plasma} > \nu_{laser}$), la radiation laser est partiellement réfléchie par le plasma et l'ablation de l'échantillon est fortement réduite.

Généralement, ce phénomène est considéré comme défavorable pour l'analyse par LIBS et ICP car l'effet d'écrantage réduit la masse ablatée. Néanmoins, l'absorption du rayonnement laser par le plasma génère une augmentation de la température du plasma qui peut favoriser la dissociation de petites particules et augmenter l'intensité de l'émission des raies, ce qui est intéressant pour la détection LIBS. Un bon compromis est d'utiliser un laser émettant dans l'UV car la forte énergie des photons incidents (4,66 – 5, 3 et 7,90 eV pour λ = 266, 213, 157 nm respectivement [7]) et les courtes longueurs d'onde UV permettent une pénétration efficace du plasma formé au dessus de la cible par le faisceau laser pour directement dissocier les liaisons dans l'échantillon, comparé à des longueurs d'onde dans l'IR pour lesquelles l'absorption du faisceau laser par effet Bremsstrahlung inverse augmente [8] (coefficient d'absorption proportionnel à λ^3 [9]). Ces conditions provoquent un effet d'écrantage du plasma réduit pour un meilleur taux d'ablation [9], un fond continu du plasma en LIBS moins intense et un seuil d'ablation plus bas en UV [6].

II - Caractéristiques physiques et temporelles du plasma

Le terme de "**plasma**" désigne un état de la matière constitué d'un gaz partiellement ou complètement ionisé dans lequel on rencontre à la fois des ions, des atomes et des électrons. Il se caractérise par des grandeurs fondamentales qui gouvernent la physique des plasmas telles que la température et la densité électronique et qui permettent d'établir une classification des plasmas.

II.1 - Equilibre Thermodynamique Local (ETL)

Un plasma est dit à l'**équilibre thermodynamique local** (ETL) quand il peut être décrit par une seule température électronique qui définit l'état d'excitation et d'ionisation du plasma. Pour se trouver dans les conditions de l'ETL, il faut que les processus de transferts d'énergie par radiation soient négligeables devant les processus collisionnels dans le plasma pour qu'il soit possible de négliger le fait que l'équilibre radiatif n'est pas atteint [10]. Pour considérer que les niveaux d'énergie atomiques et ioniques soient peuplés et dépeuplés principalement par des processus de collisions, et non pas par radiation, la densité électronique du plasma n_e (cm^{-3}) doit vérifier le critère de Mc Whirter [10] pour garantir un fort taux de collisions *i.e.* :

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

où ΔE (eV) est la plus forte énergie de la transition considérée et T (K) la température du plasma. Dans le cas des **plasmas induits par laser** à pression atmosphérique, les mécanismes collisionnels sont prédominants du fait des fortes densités électroniques dans les plasmas générés. L'existence de l'équilibre thermodynamique local dans le cas des plasmas induits par laser a été étudiée dans la littérature d'un point de vue théorique et expérimental [10]. La densité électronique élevée de ces plasmas satisfait généralement le premier critère de l'ETL mais il s'agit d'une condition nécessaire mais non suffisante pour considérer que l'ETL est atteint. Le deuxième critère nécessite une variation temporelle de la température T et de la densité électronique n_e du plasma faible pendant le temps t requis pour que la distribution de population dans les états excités s'établisse. En pratique, ce critère est également rempli, le temps t ne dépassant pas la dixième de nanosecondes pour des variations caractéristiques du

plasma de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Enfin, le dernier critère impose une variation de T et n_e négligeable sur une distance D correspondant à la distance de diffusion des espèces dans le plasma pendant le temps t. Ce paramètre dépend de la température T qui influence directement le temps t : plus celle-ci est élevée, plus le temps t est court et donc la diffusion faible. Ainsi, dans les conditions de mesures LIBS typiques, les plasmas induits par laser sont classiquement considérés comme étant à l'ETL. Il est donc possible de les décrire par une température électronique unique et une densité électronique suivant différentes lois de distribution des espèces (Boltzmann, Saha et Maxwell) qui seront décrites dans la suite.

II.2 - Température d'excitation du plasma (Méthode de Boltzmann)

Dans l'hypothèse de l'ETL, la température du plasma obéit à la **loi de Boltzmann** et peut se calculer à partir des rapports d'intensités des raies ioniques et atomiques d'un même élément par la méthode de la droite de Boltzmann. L'intensité d'une raie I_{ij} correspondant à la transition entre les niveaux d'énergie E_j vers E_i ($E_j > E_i$) pour un élément est donnée par la formule suivante :

$$I_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} \frac{g_i A_{ij}}{U(T)} N \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \qquad (1)$$

avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, k_B la constante de Boltzmann, λ_{ij} la longueur d'onde de la transition considérée, $U(T)$ la fonction de partition de l'élément à la température T, g_i le degré de dégénérescence du niveau i et A_{ij} la probabilité de transition des niveaux d'énergie considérés. Ces valeurs sont données dans la littérature (base spectrale NIST). N représente le nombre total d'atomes de l'élément considéré présents dans le plasma.
Si l'on prend le logarithme népérien de l'équation (1), on obtient :

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right) = -\frac{E_i}{k_B T} + \ln\left(\frac{hcN}{4\pi U(T)}\right)$$

Le tracé de la fonction $\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right)$=f($E_i$) pour un élément donné permet alors d'obtenir la droite de Boltzmann de pente $-\frac{1}{k_B T}$ à partir de laquelle on en déduit la température T du plasma qui va dépendre de la nature de la cible. Un exemple de droite de Boltzmann obtenue dans nos conditions opératoires est donné en annexe 1.

II.3 - Densité électronique (Méthode de Saha)

La loi de Saha décrit la distribution des différentes espèces d'un même élément entre les différents états d'ionisation dans lesquels elles se trouvent dans le plasma. Dans le cas d'espèces neutres et ionisées une seule fois, l'**équation de Saha** pour un élément donné s'écrit:

$$n_e \frac{N_{II}}{N_I} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{2U_{II}(T)}{U_I(T)} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{k_B T}\right)$$

avec n_e la densité électronique du plasma, N_I et N_{II} la densité de population des espèces atomiques et ioniques respectivement, m_e la masse de l'électron, $U_I(T)$ et $U_{II}(T)$ les fonctions de partition des espèces atomiques et ioniques respectivement et E_{ion} le potentiel de première ionisation de l'élément considéré. Dans l'hypothèse de l'ETL, la température d'excitation du plasma est égale à la température ionique. L'expression des fonctions de partition à partir de l'équation de Boltzmann peut alors être remplacée dans l'équation de Saha et la densité électronique du plasma n_e se calcule par la **formule de Saha-Boltzmann** :

$$n_e = \frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{g_{II} A_{II} \lambda_I I_I}{g_I A_I \lambda_{II} I_{II}} \exp\left(-\frac{E_{ion} + E_{II} - E_I}{k_B T}\right)$$

Ces deux grandeurs physiques, T_e et n_e, vont dépendre évidemment de différents paramètres (longueur d'onde, durée d'impulsion, nature du gaz environnant, etc.) et de la cible. L'évolution temporelle du plasma conduit également à une variation de ces grandeurs dans le cas des plasmas générés par impulsion laser. Ainsi, la température du plasma et la densité électronique sont maximales dans les premiers temps de vie du plasma et décroissent après la fin de l'impulsion laser lorsque le plasma s'étend et se refroidit (Figure 2.1). Elhassan *et al.*

[11] ont suivi l'évolution de la température et de la densité électronique après un tir laser d'impulsion nanoseconde et femtoseconde sur des alliages de cuivre à partir du signal d'émission optique du plasma. La Figure 2.1 montre que la température d'un plasma induit par laser est proche de 5000-8000 K et la densité électronique est de l'ordre de 10^{17}-10^{18} cm^{-3}. Ces valeurs sont celles classiquement rencontrées en ablation laser. La durée de vie d'un plasma induit par laser varie en fonction de diamètre d'interaction laser/matière et de l'énergie laser. Dans nos conditions expérimentales, le diamètre du plasma est inférieur à 1 mm et sa durée de vie est de l'ordre de 1 à 2 µs. On parle de **microplasma**.

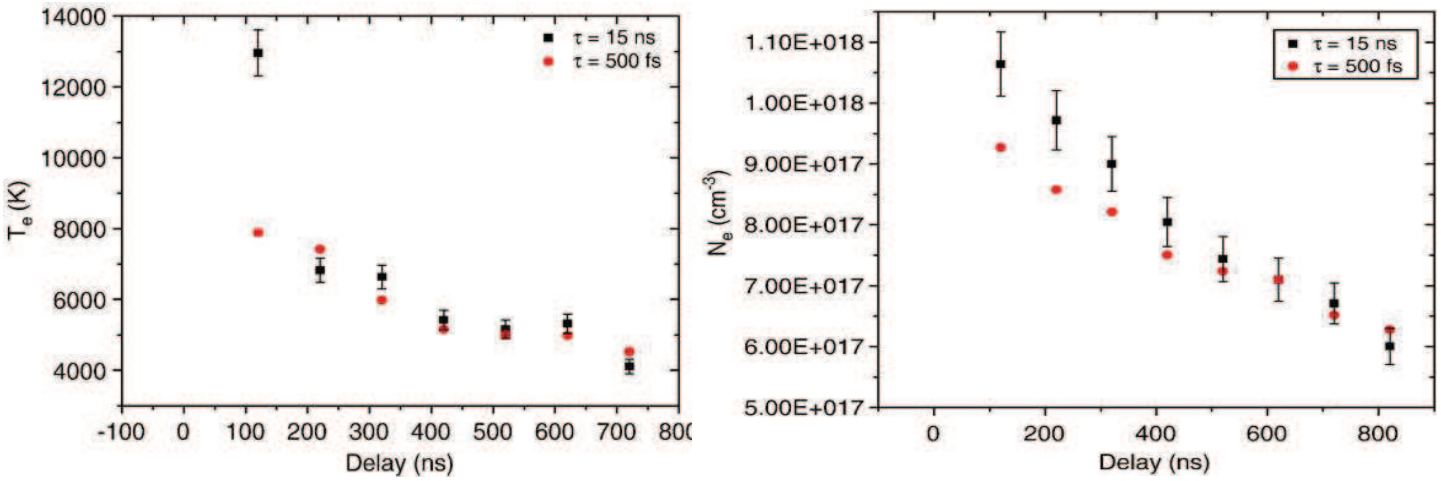


Figure 2.1: Evolution temporelle de la température d'excitation T_e et la densité électronique N_e d'un plasma induit par laser d'impulsion ns et fs sur un alliage de bronze (Reproduit de [11]).

II.4 - Détection LIBS

Comme décrit précédemment (§ I.5), lors de la formation du plasma, un fond continu intense est émis dû à l'**effet Bremsstrahlung** et prédomine pendant les premiers instants de vie du plasma. A ce moment-là, la forte densité d'électrons libres favorise les collisions et les raies d'émission sont élargies par **effet Stark**, aussi aucune mesure analytique ne peut-elle être effectuée. Il faut donc attendre que le plasma refroidisse pour que les électrons libres soient capturés par les ions afin que l'émission des raies prédomine avec d'abord les raies ioniques puis les raies atomiques et enfin les molécules. Le schéma de la Figure 2.2 qui représente l'évolution de l'émission du plasma au cours du temps montre la nécessité d'une mesure analytique avec **résolution temporelle**. En effet, le délai de mesure après l'impulsion laser t_D doit être optimisé pour obtenir le meilleur rapport signal/bruit. Il faut donc déclencher l'acquisition du signal avec un retard par rapport au tir laser, variant de quelques dizaines de nanosecondes à quelques microsecondes selon les paramètres de l'ablation et la cible.

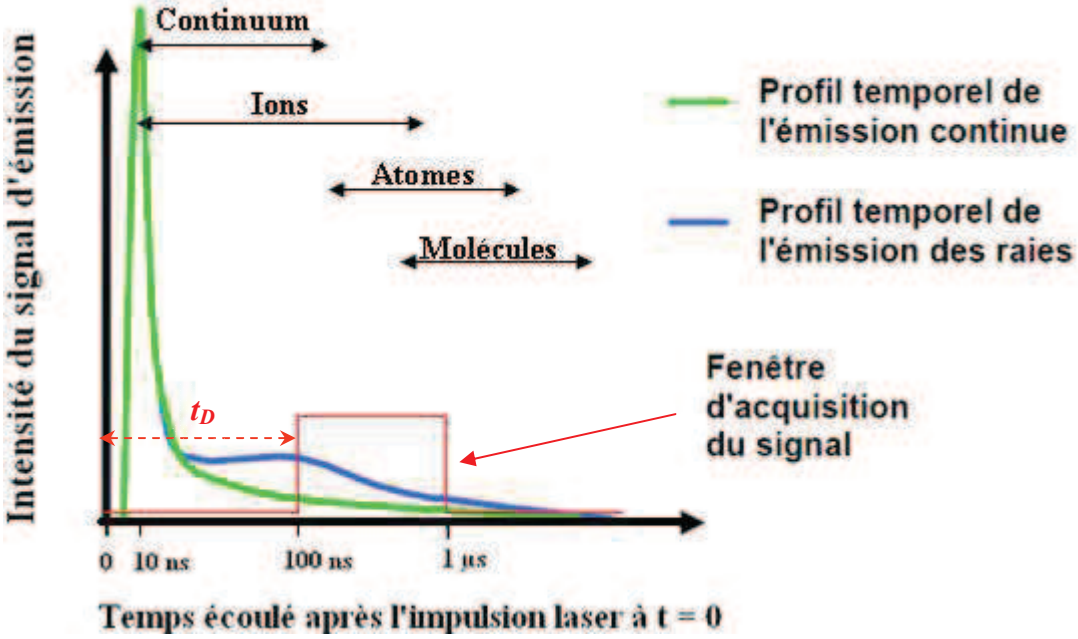


Figure 2.2: Schéma de l'évolution temporelle de l'émission d'un plasma initié par impulsion laser nanoseconde. Le cadre rouge représente la zone d'intérêt analytique correspondant à la mesure par le détecteur avec un délai t_D après le tir laser.

Un exemple de spectres obtenus pour différents délais d'acquisition donné par Pasquini *et al.* [6] est présenté sur la Figure 2.3, il souligne l'importance de l'optimisation de la résolution temporelle pour améliorer la **résolution** et la **sensibilité** des mesures pour un type d'échantillon donné.

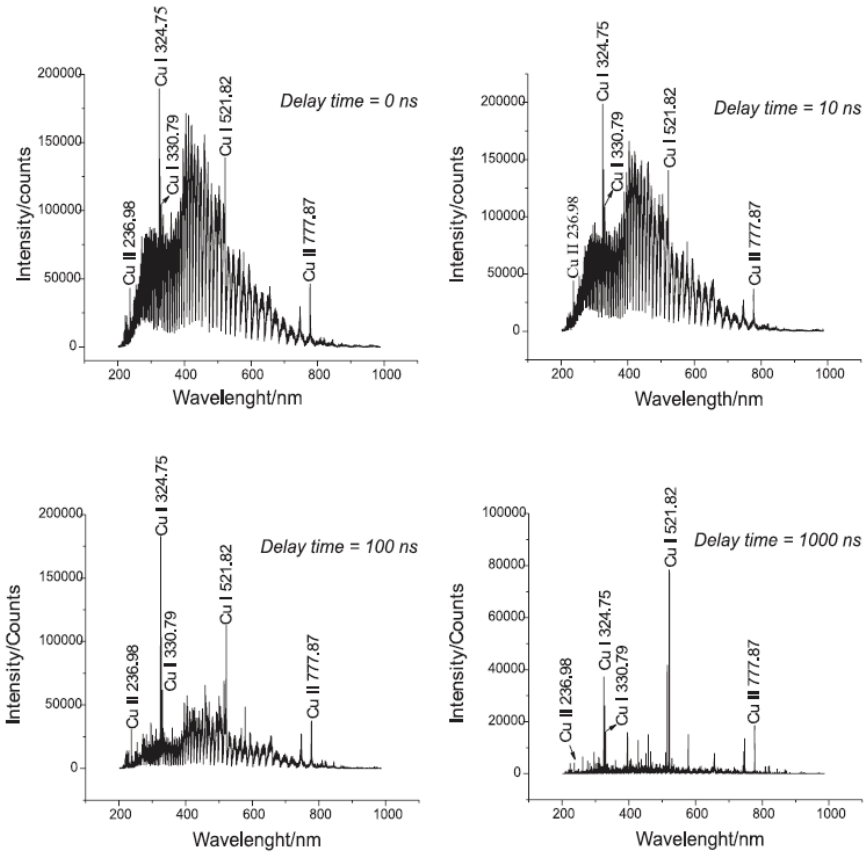


Figure 2.3: Série de spectres LIBS obtenus à différents délais d'acquisition (0 à 1 µs) après le tir laser [6].

III - Caractéristiques des particules formées par ablation laser

La formation du microplasma conduit à une vaporisation incomplète de la matière produisant des particules dont les mécanismes de formation vont être détaillés dans les paragraphes suivants.

III.1 - Mécanismes de formation des particules

Les particules générées par ablation laser ont été largement étudiées dans la littérature sur de nombreux types d'échantillons : les métaux purs [12], les alliages métalliques tels que les **aciers** [13, 14], les **laitons** [15-18] et les alliages à base de **zinc** [19] ou d'**aluminium** [20], les **carbures de tungstène** [13, 21] ou encore les **verres** [13, 15, 22, 23]. Malgré les différentes matrices et le large panel de conditions opératoires utilisés dans ces travaux, l'ensemble des auteurs s'accorde pour expliquer la formation des particules par des mécanismes relativement semblables. En effet, trois modes d'éjection de matière sont à l'origine des différents processus mis en jeu : l'éjection sous forme gazeuse par atomisation puis conversion de la vapeur en particules, l'éjection de gouttelettes liquides et enfin l'éjection de matière sous forme solide.

Ces différents modes d'éjection conduisent à la formation de deux types de particules généralement mis en évidence par les études de distribution granulométrique sur les aérosols induits par laser. D'une part, on distingue des particules sphériques de taille nanométrique individuelles ou agglomérées sous forme d'agrégats dont la taille peut varier de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres suivant les conditions et la matrice, et d'autre part, des particules individuelles de taille allant de plusieurs centaines de nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres et de morphologies diverses.

Les différents **mécanismes de formation** de particules proposés dans la littérature vont être présentés en détail pour expliquer l'origine de ces différents types de particules observées en ablation laser. L'existence de ces mécanismes va dépendre des propriétés intrinsèques du matériau ablaté (propriétés thermiques, tension de surface, etc.) et des paramètres laser utilisés (longueur d'onde, énergie, durée d'impulsion). La composition et la morphologie des particules formées ont une incidence directe sur leur dissociation dans le plasma ICP et donc sur le signal obtenu.

III.1.1 - Mécanismes de formation des agrégats

La formation des **agrégats de nanoparticules** à partir de la vaporisation de la cible se décompose en quatre étapes consécutives schématisées sur la Figure 2.4 en fonction du temps écoulé après l'impulsion laser [3, 19, 24, 25] :

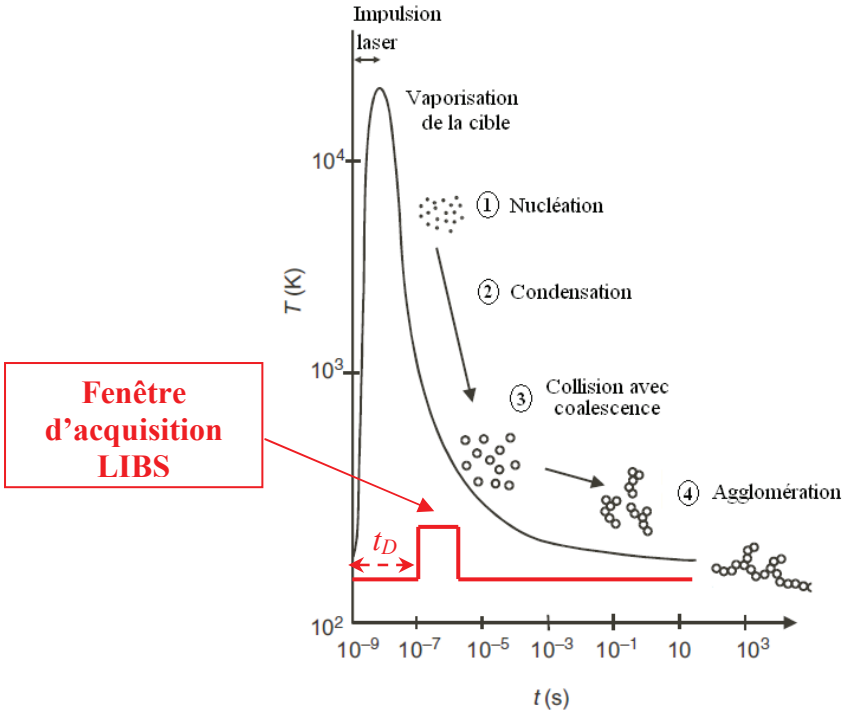


Figure 2.4: Schéma des différentes étapes de conversion de la vapeur en agrégats de particules nanométriques lors de l'ablation laser d'un matériau en fonction du temps et de la température [24].

① ***Nucléation*** : La matière vaporisée à partir de la **couche fondue** du matériau se retrouve dans le panache de vapeur. La baisse de pression et de température lors de l'expansion rapide du front d'onde (de l'ordre de 6 à 10000 m.s^{-1} [1]) engendre la formation de *nuclei*, les particules solides primaires du nuage d'aérosols.

② ***Condensation*** : Les espèces gazeuses se condensent sur la surface des *nuclei* pour former des particules quasi-sphériques allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. La pression ambiante, les propriétés du gaz ainsi que la température sont des facteurs cruciaux dans les processus de condensation. Les équations thermodynamiques gouvernant la nucléation et la condensation des particules sont présentées en détail par Hergenröder [25].

③ ***Coalescence*** : Par collision, les particules fusionnent et coagulent pour donner des particules de plus grande taille. Néanmoins, la formation de particules micrométriques par ce processus de coalescence est très faible car une grande fréquence de collisions et une forte densité

d'atomes seraient nécessaires. La masse totale d'aérosols produite n'est pas modifiée par le processus de coalescence mais le nombre de particules diminue.

4 ***Agglomération*** : Lorsque la température n'est plus suffisante pour que le mécanisme de coalescence se produise, les particules entrant en collision se collent les unes aux autres pour former des agglomérats. On parle d'**agrégats** dans le cas d'un groupe de particules primaires fortement retenues ensemble par des liaisons de nature ionique ou covalente ("*hard agglomerates*") et d'**agglomérats** lorsque des particules primaires ou des agrégats sont liées faiblement ensemble par des forces de van der Waals ou des forces de tension de surface, électrostatiques ("*soft agglomerates*") [19].

Ainsi, la quantité et la taille des particules disponibles pour le transport et la détection sont influencées principalement par les processus de coagulation par coalescence et par agglomération. Le comportement des agglomérats, en termes de mobilité, est déterminé également par leur forme. Il est intéressant de noter que les agglomérats de nanoparticules suivent les mêmes trajectoires que les particules primaires qui les composent : ils sont en effet séparés selon le diamètre des particules primaires dans un impacteur, et non pas selon la taille globale de l'agglomérat [23, 26].

Les particules nanométriques issues de la vaporisation de la matière représentent seulement une faible fraction de la masse totale ablatée. D'autres mécanismes de formation, responsables de l'éjection de la majeure partie de la masse ablatée permettent d'expliquer la formation de particules individuelles plus grosses [25].

III.1.2 - Mécanismes de formation des particules individuelles

Les particules de taille plus importante observées pour la plupart des matériaux sont issues de l'éjection de matière fondue ou solide par d'autres mécanismes en jeu.

a) Projection de gouttelettes liquides (« hydrodynamic sputtering »)

Ce mécanisme est observé lorsqu'il y a formation d'une couche fondue à la surface de l'échantillon due au chauffage par laser. Une **interface solide-liquide** mouvante se forme et la pression de recul du panache de vapeur ("*recoil pressure*") expulse le liquide fondu sous

forme de particules sphériques. Le processus se rencontre dans les matériaux pour lesquels l'expansion thermique est importante tels que les **métaux**. La taille des particules est déterminée par l'épaisseur de la couche fondue qui dépend des propriétés du matériau et de la température [3] et également de la longueur d'onde. Elle est en général de l'ordre de 50 à 200 nm par ce mécanisme.

b) Décollement de particules solides (« solid exfoliation »)

L'exfoliation résulte de l'éjection de fragments de matériau sous forme **solide** en raison d'**effets photomécaniques** induits par une forte expansion thermique. Le matériau est alors fracturé et les particules ainsi formées possèdent des formes irrégulières de taille de l'ordre du micromètre. Ce mécanisme est souvent rencontré pour les matériaux fragiles, réfractaires tels que le **verre** ou le **graphite** [3, 25].

c) Ejection par éclatement du matériau (« spallation sputtering »)

Le processus d'éjection par éclatement du matériau est similaire au mécanisme de décollement mais, cette fois, les particules sont créées à partir de la **couche fondue**. En effet, la pression générée par le panache de matière dépasse la tension de surface retenant la couche fondue : il y a rupture de l'interface liquide-solide et éjection de gouttelettes liquides du centre de la zone chauffée par le laser vers les bords. Après refroidissement, le cratère présente une forme de "volcan", caractéristique de ce mécanisme. La majeure partie de la masse éjectée par ablation laser provient de ce processus permettant d'expliquer l'origine des particules de taille micrométrique et de forme sphérique que ne suffit pas à expliquer le mécanisme d'"hydrodynamic sputtering" [25]. La taille limite des particules est déterminée par l'épaisseur de la couche fondue et des particules de plusieurs microns ont été rapportées dans la littérature. Pour éviter une forte proportion de ces particules, l'épaisseur et la durée d'existence de la couche fondue doivent donc être minimisées en favorisant un fort taux d'évaporation (forte absorption et forte énergie laser par rapport aux pertes par diffusion thermique dans le matériau).

Les photos de la Figure 2.5 réalisées sur une matrice aluminium sous vide dans notre laboratoire mettent en évidence l'éjection de gouttelettes. En effet, sous pression réduite, la

matière éjectée est moins confinée permettant d'observer les gouttelettes formées, contrairement à une ablation à pression atmosphérique.

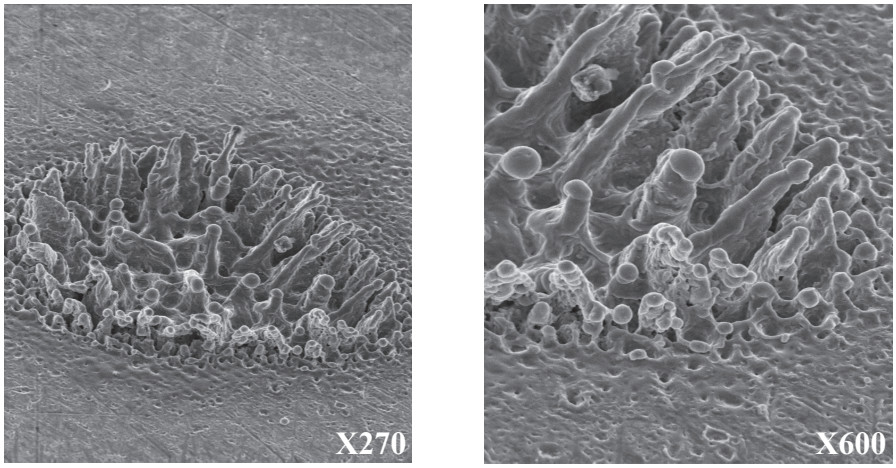


Figure 2.5: Images MEB d'un cratère obtenu par ablation laser d'une matrice aluminium sous vide. (SEI -15 kV)

d) Explosion de phase (« phase explosion » ou « explosive boiling »)

Dans le cas de **forts éclairements** appliqués sur la cible, un autre mécanisme appelé explosion de phase peut intervenir et conduire à l'éjection d'une grande quantité de matière sous forme de particules liquides. Ce processus intervient lorsqu'une région de la surface est chauffée au delà de sa stabilité thermodynamique pendant la courte durée d'impulsion laser. Le liquide surchauffé s'évapore brutalement sous forme de vapeur et de gouttelettes liquides. Il se caractérise par un changement de forme du cratère et une **augmentation soudaine du taux d'ablation** par rapport à la vaporisation normale de matière. Les circonstances pour atteindre l'explosion de phase ne sont pas clairement définies mais il semble que des conditions particulières soient nécessaires telles qu'un éclairement de l'ordre de 10^{11} W.cm^{-2} ou de très courtes durées d'impulsion laser (< 1 ps). Ainsi, Yoo *et al.* [27] ont observé sur une cible de silicium, un changement abrupt des dimensions du cratère passant de 0.4 à 1.8 µm de profondeur pour un accroissement de l'éclairement de 19 à 22 GW.cm^{-2} puis de 1.8 µm à 6 µm au dessus du seuil de 22 GW.cm^{-2}.

III.1.3 - Paramètres influençant les mécanismes de formation des particules

La prédominance de l'un ou l'autre des différents mécanismes décrits précédemment va fortement dépendre des paramètres laser et des propriétés du matériau ablaté mais aussi de

la pression et du gaz environnant. Ainsi, l'**éclairement** est le facteur dominant pour la génération des particules : il change le mode d'ablation de la matière de la vaporisation "conventionnelle" à l'éjection liquide voire pour les plus hautes énergies, à l'explosion de phase [28]. L'utilisation de lasers d'impulsion femtoseconde favorise ce dernier mécanisme et diminue l'influence des mécanismes d'éjection de particules sous forme liquide du fait de la réduction des effets thermiques engendrée par la très courte interaction laser/matière. Une distribution monomodale centrée sur les plus petites tailles de particules est obtenue en impulsion femtoseconde à faible éclairement laser alors qu'une distribution bimodale est généralement rencontrée en impulsion nanoseconde [29].

Le **diamètre du spot laser** est aussi important car le seuil d'éclairement pour l'explosion de phase diminue avec la taille du spot à énergie et longueur d'onde identiques, du fait de la diminution de l'écrantage du plasma [30] : en effet, à faible diamètre d'interaction laser/matière, l'expansion du plasma se fait dans les trois directions de l'espace (sphère) alors que, lorsque le diamètre d'interaction augmente, l'expansion est quasiment unidirectionnelle et entraîne l'augmentation de la densité d'ions et d'électrons dans la direction du laser et par conséquent une absorption accrue de la radiation incidente par le plasma.

La **longueur d'onde** du laser a également un effet sur les mécanismes mis en jeu : par exemple, le phénomène d'explosion de phase n'a pas été observé par Yoo *et al.* [30] à 1064 nm alors qu'il intervient à éclairement égal pour un laser émettant à 266 nm : en fait, quand la longueur d'onde augmente, la profondeur de pénétration optique augmente et conduit à un échauffement en volume de l'échantillon. De plus, l'effet d'écrantage du plasma augmente également et moins d'énergie est transmise à la surface de l'échantillon conduisant à des seuils d'ablation plus élevés.

La **nature** et les **propriétés du matériau** (coefficient d'absorption, diffusivité thermique, etc.) exercent une influence sur l'ablation. Les matériaux fragiles, réfractaires tels que le graphite ou le verre vont subir préférentiellement des mécanismes d'éjection sous forme solide par effet photomécanique alors que les matériaux métalliques sont sujets aux processus d'éjection de matière liquide [25]. La Figure 2.6 récapitule les types de particules rencontrés en ablation laser sur différentes matrices.

La **pression** [31] et la **nature du gaz environnant** [32, 33] affectent l'efficacité de l'échantillonnage laser et la formation des particules par condensation de la vapeur.

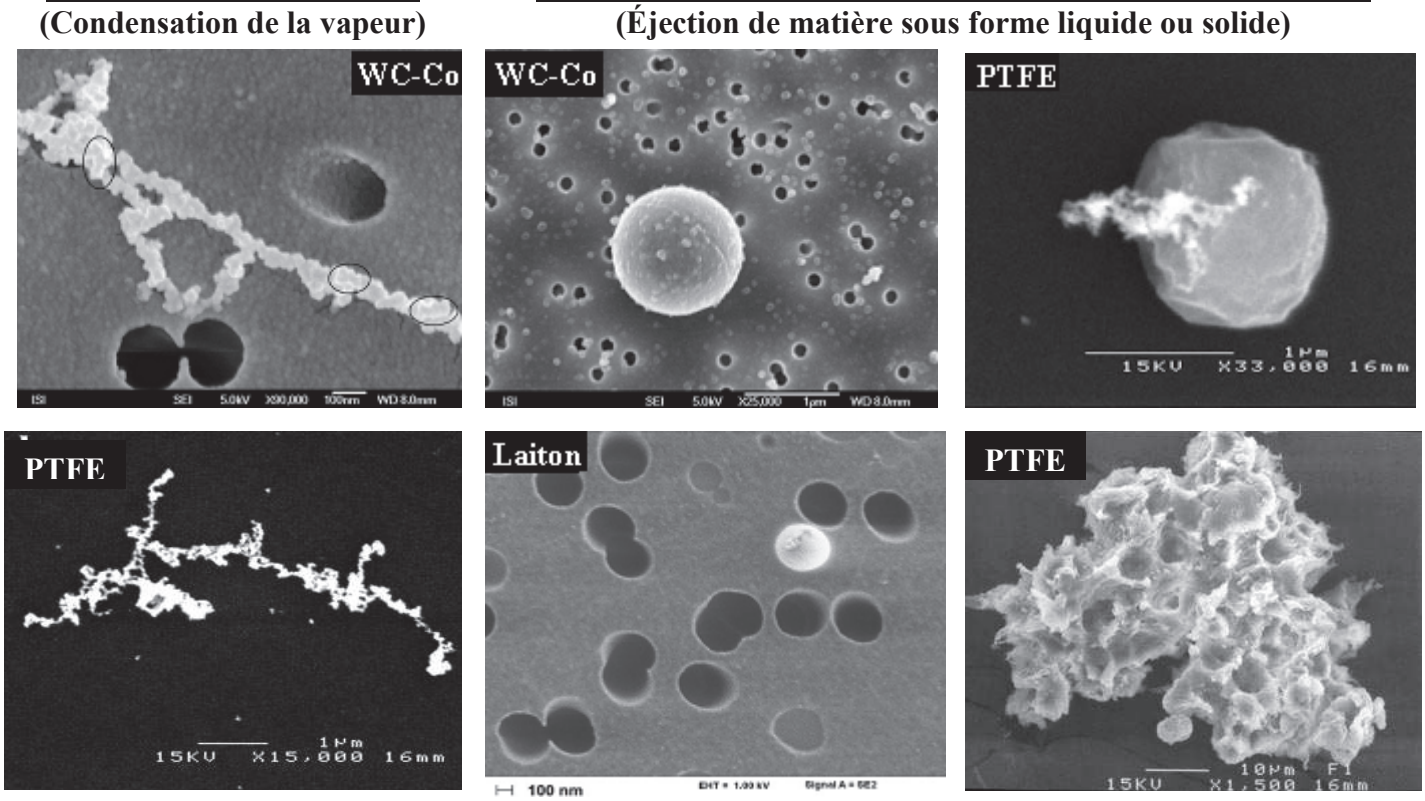


Figure 2.6: Exemples des différents types de particules rencontrées en ablation laser selon le type de mécanisme mis en jeu pour trois matrices: WC-Co [21]; laiton [26]; PTFE [34].

Malgré des connaissances qualitatives sur les processus entrant en jeu dans la formation des particules, un modèle prédictif complet, en fonction de l'éclairement ou encore des propriétés du matériau, manque toujours à l'heure actuelle [25]. Il est donc essentiel de mieux caractériser les particules formées afin de mieux comprendre leur mécanisme de formation.

III.2 - Méthodes de mesure de la répartition granulométrique

La caractérisation de ces aérosols est ainsi souvent réalisée par une évaluation de leur **répartition granulométrique**. Ainsi, parmi les différentes techniques d'analyse des aérosols, il faut distinguer les méthodes *en ligne* permettant une caractérisation in situ par visualisation en temps réel des particules (analyseur à mobilité différentielle, compteur optique de particule*)* et les méthodes *hors ligne* nécessitant un prélèvement de matière (impacteur en cascade). Comme nous venons de le voir d'après la littérature, les aérosols induits par ablation

laser sont constitués de particules sphériques et d'agglomérats de nanoparticules ce qui rend la mesure de la distribution granulométrique des particules complexe. Les techniques de mesure disponibles sont basées sur les différences de propriétés physiques des particules et chacune possède ses limitations spécifiques et ses inconvénients. Il faut donc adapter le choix de la méthode utilisée en fonction des aérosols à analyser et des informations auxquelles on souhaite accéder.

Les méthodes les plus couramment utilisées pour évaluer la granulométrie des aérosols sont présentées ci-dessous.

III.2.1 - Analyseur à Mobilité Différentielle

Le principe des mesures par **DMA** (acronyme anglais pour Differential Mobility Analyzer) est basé sur la séparation par taille de particules chargées en fonction de leur migration dans un fort champ électrique (jusqu'à 10 kV) [26]. Les aérosols sont introduits dans un chargeur bipolaire contenant une source radioactive de krypton (^{85}Kr) où ils acquièrent des charges positives ou négatives en fonction de leurs collisions avec les ions produits. Après introduction dans une colonne de **séparation électrostatique**, la trajectoire des particules est influencée par le champ électrique appliqué et elles sont séparées en fonction de leur **diamètre de mobilité électrique** d_m. Cette méthode permet la détection quasiment directe (détection séquentielle) de particules de taille comprise entre **10 nm et 1 µm**, la limite supérieure étant fixée par l'intensité maximale du champ électrique nécessaire pour dévier les particules de taille supérieure.

III.2.2 - Compteur Optique de Particules

L'analyse par **OPC** (acronyme anglais pour Optical Particle Counter*)* se fait en mesurant la **lumière diffusée** par le passage des particules dans un faisceau lumineux. La quantité et la direction de la lumière diffusée dépendent de la taille des particules, du nombre et de la source utilisée (monochromatique avec un laser ou lumière blanche). Un système optique permet la collection de la lumière provenant de quasiment tous les angles de diffusion et la mesure détermine le **diamètre optique équivalent** d_s des aérosols. Cette technique permet la détection rapide et simultanée d'une gamme de taille de particules allant de **65 nm à 1 µm**. Généralement, les instruments sont étalonnés à l'aide d'aérosols standards mono-dispersés.

III.2.3 - Impacteur en cascade

La technique est basée sur l'accélération des aérosols à travers des buses placées devant des plateaux d'impaction successifs. La taille des buses diminue au fur et à mesure que les aérosols progressent dans la colonne et chaque particule s'impacte sur les plateaux en fonction de son diamètre. Les aérosols introduits dans l'analyseur (Figure 2.7) sont ainsi séparés en fonction de leur **diamètre aérodynamique** d_a qui dépend de la pression du gaz environnant. La gamme de granulométrie couverte par un impacteur en cascade est de l'ordre de **quelques nanomètres** jusqu'à une **dizaine de microns** en général.

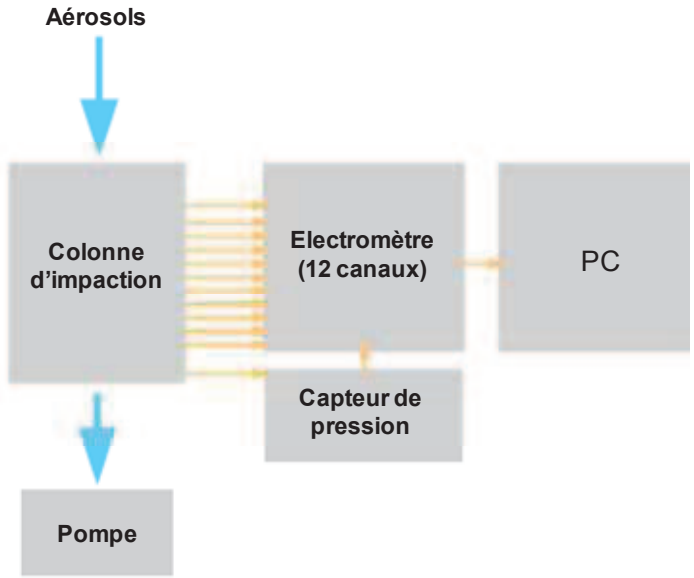


Figure 2.7: Schéma d'un **impacteur électrique basse pression.**

III.2.4 - Discussion sur le choix de la méthode de mesure des aérosols

Un schéma reprenant les tailles de particules accessibles grâce aux trois types d'analyseurs est présenté sur la Figure 2.8.

L'impacteur en cascade permet de couvrir la plus large gamme en taille de particules. L'inconvénient par rapport aux deux autres techniques est que la mesure s'effectue *hors ligne*. Néanmoins, une caractérisation de la morphologie et de la composition chimique des aérosols n'est pas facilement accessible par les méthodes e*n ligne*. Une étude a posteriori des aérosols prélevés est nécessaire pour accéder à ces informations par des méthodes d'analyse classiques (MEB, EDS, ICP-AES) ce que permet l'impacteur par rapport à l'OPC et le DMA.

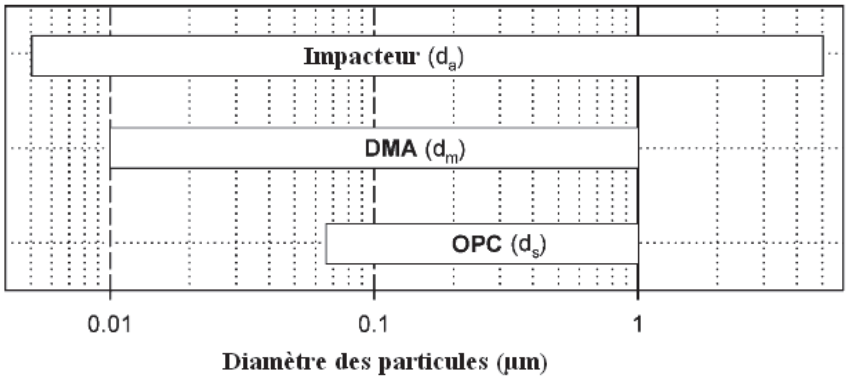


Figure 2.8: Gamme de taille de particules accessibles par les 3 analyseurs présentés.

Par ailleurs, les mesures par impacteur en cascade et par OPC ont montré leur capacité à distinguer les particules sphériques des nanoparticules agglomérées alors que celles-ci se superposent pour les analyses par DMA. Kuhn *et al.* [26] ont constaté que l'analyse par DMA donne une classification des agglomérats proche de leurs diamètres physiques mais largement supérieurs aux diamètres correspondant à leur volume équivalent d_{ve} du fait de leur structure cotonneuse ($d_m > d_{ve}$). Cela signifie que les diamètres des agglomérats sont surestimés par DMA ce qui rend la détermination de la masse des particules imprécise. De plus, l'influence de l'agglomération des particules et l'orientation des agglomérats pendant la migration dans la colonne de séparation peut affecter la classification par taille en DMA. Dans le cas de l'impacteur en cascade, les agglomérats sont classés en fonction de la taille des particules primaires qui les constituent [23, 26]. Or, lors de l'analyse par LA-ICP-AES, on peut supposer que l'efficacité d'évaporation des agglomérats dans le plasma est proche de celle des particules primaires en raison du faible rapport volume/surface des agglomérats [26]. Par conséquent, la mesure par impaction est adaptée à l'analyse indirecte de ces aérosols et ainsi la détermination de la masse et de la composition chimique de ces particules est représentative des aérosols primaires avant agglomération.

Le choix de l'impacteur en cascade pour l'analyse des aérosols générés par ablation laser est donc approprié. Malgré le fait que, généralement, une seule de ces techniques est utilisée pour caractériser ces aérosols dans la littérature, il est important de préciser que les trois méthodes présentées sont complémentaires et qu'une analyse très fine des aérosols générés nécessiterait l'utilisation d'au moins deux de ces techniques. Enfin, comme le précise Kuhn *et al.* [26], aucune de ces méthodes ne permet réellement d'apporter les informations *on line* concernant la masse absolue d'aérosols introduite dans le plasma ICP mais elles apportent des connaissances supplémentaires pour la compréhension du processus d'excitation des particules dans l'ICP.

IV - Transport et détection des particules par ICP

Après leur formation, les particules issues de l'ablation laser sont transportées vers un plasma ICP. Le transport et la production de ces particules se font généralement sous la même atmosphère de gaz : hélium ou argon pour les plus courants. Les mécanismes influençant leur transport jusqu'à l'ICP vont être présentés dans la suite de ce texte

IV.1 - Mécanismes influençant le transport des particules

Plusieurs processus interviennent dans le transport de particules dans un fluide porteur, notamment la friction et d'autres mécanismes à l'origine des pertes de particules tels que la diffusion, la gravité et l'inertie [35]. D'autres forces peuvent avoir un impact sur le mouvement des particules telles que les forces électriques ou électrophorétiques. Dans le cas de l'ablation laser-ICP, aucun champ électrique ou gradient de température n'étant appliqué, ces forces sont considérées comme négligeables.

Suivant la taille des particules transportées, les processus prépondérants peuvent être différents. Ainsi, le **processus de diffusion** devient important pour les particules de taille inférieure au libre parcours moyen des atomes du gaz environnant [35]. A pression atmosphérique et température ambiante, le libre parcours moyen est de ~200 nm pour l'hélium et ~70 nm pour l'argon [36]. Plus les particules sont petites, plus l'effet de diffusion est important.

La **force gravitationnelle** affecte davantage les particules de taille micrométrique qui se déposent par gravité sur les parois du tube, particulièrement si celui-ci est horizontal avec un petit diamètre interne : Garcia *et al.* [35] ont calculé les pertes théoriques par diffusion et par gravité de particules transportées dans un tube horizontal par de l'hélium et de l'argon (Figure 2.9) à l'aide des formules données par Baron et Willeke [36]. La Figure 2.9 montre que les pertes pour des tailles de particules comprises entre 10 nm et 2 µm sont quasiment nulles sur une distance de 1 mètre dans des conditions de débits classiques en ablation laser couplée avec un ICP.

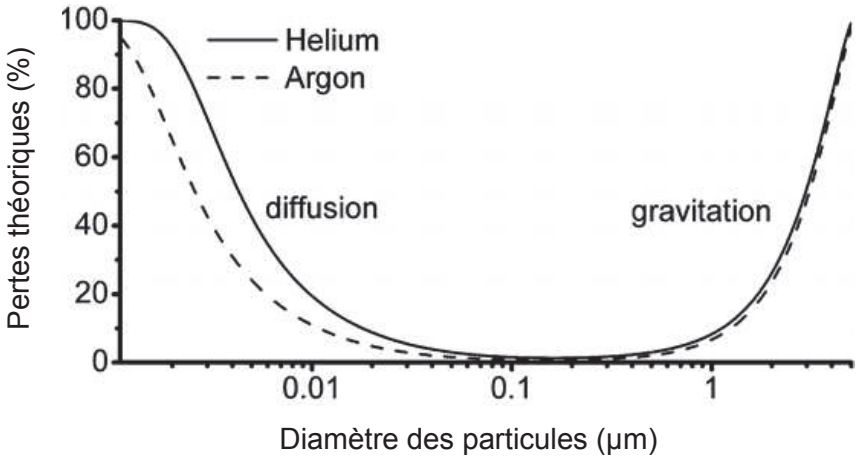


Figure 2.9: Pertes théoriques pendant le transport de particules sphériques dans un tube horizontal (longueur = 1 m ; diamètre = 4 mm ; débit = 1 $L.min^{-1}$) avec de l'argon et de l'hélium en fonction du diamètre des particules [35].

Les **forces inertielles** vont apparaître dans le cas où le tube de transport présente des courbures dans lesquelles les particules sont piégées du fait de leur inertie de mouvement. Ces forces vont donc plus dépendre de la géométrie du montage et du débit de gaz utilisé et affectent davantage les plus grosses particules.

Enfin, l'**agglomération** des particules peut également jouer un rôle sur le transport mais cela sera discuté plus en détail dans le chapitre 4.

IV.2 - Influence du gaz vecteur sur les mesures LIBS et LA-ICP

Le gaz vecteur constituant souvent aussi l'atmosphère dans laquelle se déroule l'ablation, sa nature a une influence prédominante sur plusieurs facteurs tels que la taille des particules générées, la quantité de masse ablatée, la formation du plasma exploité en LIBS, l'efficacité de transport et enfin sur l'analyse en ICP.

IV.2.1 - Influence sur le plasma LIBS

L'utilisation de l'**argon** comme gaz environnant lors de l'ablation laser conduit à la formation d'un plasma de plus forte intensité lumineuse et de plus longue durée de vie par rapport à un plasma généré dans l'air. Le signal d'émission en LIBS est plus intense avec de l'argon comparé à d'autres gaz tels que l'hélium ou l'air car la plus longue **durée de vie** des espèces dans le plasma conduit à une plus forte densité électronique et un refroidissement plus lent du plasma. Lorsqu'on compare argon et hélium, l'augmentation de l'intensité du plasma s'explique par la différence de **section efficace** des atomes de gaz et le faible **potentiel**

d'ionisation de l'argon par rapport à l'hélium [37]. En effet, la section efficace des atomes d'argon étant plus grande, le nombre de collisions des espèces dans la vapeur augmente, favorisant ainsi la production d'électrons selon les mécanismes décrits précédemment. Latkoczy *et al.* [38] ont montré que l'intensité maximale obtenue avec de l'argon est supérieure d'un facteur 2 par rapport à l'hélium et d'un facteur 3 par rapport à l'air. De plus, l'évolution temporelle du plasma est plus courte dans le cas de l'hélium et l'air avec un délai de 0.6 µs et 0.4 µs respectivement pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit contre 1.8 µs avec de l'argon. Meissner *et al.* [39] ont également constaté une émission lumineuse du signal LIBS plus intense dans une atmosphère d'argon comparée à de l'hélium ou de l'air. La durée de vie du plasma dans de l'argon a été estimée 5 fois supérieure à celle d'un plasma créé dans une atmosphère d'hélium par Song *et al* [40] (30 µs contre 6 µs).

En résumé, l'argon favorise la formation d'un plasma lumineux dû à une forte température et une densité électronique élevée. Par conséquent, son utilisation est recommandée par rapport à l'hélium pour la plupart des analyses en LIBS, excepté dans certains cas pour la détection d'éléments légers tels que l'hydrogène et l'oxygène pour lesquels l'hélium est plus favorable [41].

IV.2.2 - Influence sur la quantité de matière ablatée

Différents travaux ont montré que le gaz environnant influence la masse ablatée. Le taux d'échantillonnage par laser et la profondeur des cratères augmentent lorsque l'ablation laser est réalisée sous atmosphère d'**hélium** comparée à l'argon pour l'utilisation de laser d'impulsion picoseconde [42] et nanoseconde [43]. Cette augmentation est attribuée principalement à la diminution de l'**écrantage du plasma** formé au cours de l'ablation laser dans le cas de l'hélium. La formation du plasma, basée sur le processus Bremsstrahlung inverse, est plus difficile sous hélium : par conséquent, la densité électronique du plasma est moins élevée et l'interaction laser/matière plus forte. Une quantité d'énergie plus grande est déposée sur la surface de l'échantillon favorisant la fusion et la vaporisation de la matière [42]. Dans le cas de l'argon plus facilement ionisable, l'augmentation de la densité électronique intensifie l'absorption du laser par le plasma, réduisant la profondeur des cratères. D'autres atmosphères de gaz ont été étudiées tels que le **néon**, le **krypton** et le **xénon** [33, 43] et les profondeurs d'évaporation obtenues augmentent du potentiel d'ionisation le plus

faible au plus fort selon l'ordre Xe < Kr < Ar < Ne < He, l'argon et le néon donnant des résultats relativement proches. Les valeurs de potentiel sont données en annexe 8.

Par contre, les travaux réalisés par Horn *et al.* [32, 44] ont montré que le taux d'ablation est indépendant de l'atmosphère (He ou Ar) pour l'utilisation de lasers émettant dans l'UV (266 et 193 nm), aucune influence du gaz sur la profondeur n'ayant été observée contrairement à ce qui a été décrit précédemment. L'origine de cette différence de résultats a été attribuée par les auteurs à une différence d'homogénéité de la distribution en énergie du faisceau laser qui expliquerait les écarts d'observation [44]. Le profil du faisceau laser paraît donc influencer le taux d'ablation spécialement pour des distributions en énergie non "top hat", *i.e.* non homogène.

Cependant, la contradiction entre les études montrent que la nature du gaz environnant l'ablation laser n'a qu'une influence limitée sur la quantité de matière ablatée, notamment si le laser utilisé émet dans l'UV et si le faisceau est homogène en énergie.

IV.2.3 - Influence sur la taille des particules et le transport

De nombreux auteurs ont constaté une augmentation du signal ICP lorsque l'**hélium** est utilisé comme gaz vecteur. L'ablation en atmosphère d'hélium produit des particules de taille plus petite et la quantité de particules redéposées autour du cratère d'ablation est significativement plus faible comparé à l'utilisation d'argon [32] et ce pour différents matériaux et différentes longueurs d'onde [32, 45]. Ce décalage en taille de particules explique en partie le gain en sensibilité observé en ICP-MS lorsque l'on utilise de l'hélium. Néanmoins, dans le cas où l'ablation s'effectue avec un laser émettant à 266 nm, la différence de répartition granulométrique des particules entre l'argon et l'hélium n'est pas significative [32]. Gunther *et al.* [46] ont montré que la quantité de matière ablatée avec un laser à 266 nm est supérieure en hélium par rapport à l'argon mais que le gain obtenu sur le signal ICP-MS est en fait négligeable (d'un facteur 1 à 2) en changeant l'argon par de l'hélium. Ces observations suggèrent ainsi que l'argon est suffisamment efficace pour transporter les particules plus grosses générées à 266 nm alors que l'hélium ne permet pas de transporter une portion de ces grosses particules. Celles-ci vont être perdues pendant le transport expliquant l'absence d'augmentation du signal ICP en ablation sous hélium malgré une réduction de la quantité de particules redéposées sur la surface de l'échantillon. L'hélium est le gaz le plus efficace pour transporter les particules les plus fines (10 – 100 nm) du fait de ses plus **faibles densité** et **viscosité** comparées à l'argon (Annexe 8).

Enfin, un rapide entraînement des nanoparticules par l'hélium réduit la densité de particules au-dessus de la zone d'ablation et par conséquent réduit les phénomènes de coalescence et d'agglomération qui sont à l'origine de la production de larges particules pouvant se redéposer immédiatement sur les bords du cratère [46]. De la même manière, Horn *et al.* suggèrent une plus rapide dispersion de l'énergie thermique en dehors de la position d'échantillonnage en présence d'hélium (due à sa bonne conductivité thermique) ce qui conduit à un arrêt plus rapide des processus de croissance par condensation et donc une quantité réduite de grosses particules [32].

Par ailleurs, Autrique *et al.* [47] ont montré que l'**argon** présente une meilleure efficacité de transport des particules sur l'ensemble de la gamme de taille comparé à un mélange Ar/He (0.79/1.3 $L.min^{-1}$) malgré une **vitesse de transport** plus faible (21.5 $m.s^{-1}$ pour le mélange Ar/He contre 8.5 $m.s^{-1}$ dans Ar pur). En effet, la différence d'inertie entre l'argon et l'hélium entraîne des frictions de surface sur les parois du tube de transport dans le cas du mélange de gaz causant des zones de **turbulences** dans lesquelles les plus fines particules peuvent être piégées. Ainsi, l'argon pur provoque moins de turbulences et donc moins de pertes de particules.

L'expansion du nuage d'aérosols joue elle aussi un rôle sur la formation des particules. Le modèle développé par Bogaerts *et al.* [43], basé sur la simulation numérique de l'ablation laser d'une cible de cuivre dans différentes atmosphères (Ar, He, N_2, air, Kr, SF_6), montre que les gaz les plus lourds tels l'**argon** et le **krypton** présentent une expansion plus lente du panache de vapeur due à la résistance plus importante du gaz (vitesse de 4 à 7000 $m.s^{-1}$ contre 10000 $m.s^{-1}$ dans de l'hélium) et donc un **confinement de la vapeur** plus important. La visualisation des aérosols produits par impulsion laser nanoseconde et femtoseconde en atmosphère d'hélium et d'argon par Koch *et al.*[48] confirme la formation d'un nuage d'aérosol dense dans l'argon avec une **propagation radiale** de la matière alors que les aérosols sont fortement dispersés dans l'hélium du fait de sa faible viscosité. La même observation visualisée sur la Figure 2.10 a été réalisée après l'ablation d'une cible de laiton à une cadence de tirs de 50Hz en femtoseconde dans de l'hélium et de l'argon : l'expansion du plasma lors de l'ablation d'un échantillon sous atmosphère argon (photo de droite) montre clairement la présence de vortex avec une expansion verticale des aérosols fortement réduite dans l'argon et par conséquent une contamination du hublot supérieur limitée comparée à une ablation laser effectuée sous atmosphère hélium (photo de gauche) et [48, 49].

Néanmoins, le fort confinement spatial du plasma d'argon du fait de sa forte masse atomique et sa viscosité favorise les mécanismes de **coagulation** et d'**agglomération** et, par conséquent, la formation des particules les plus grosses [48].

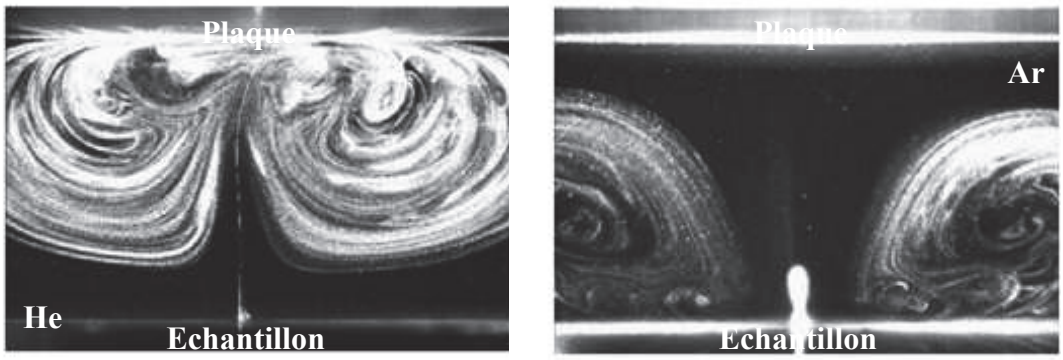


Figure 2.10: Dynamiques du flux d'aérosols générées par ablation laser d'une cible de laiton (ν = 50Hz) avec un laser femtoseconde émettant dans le proche infrarouge. Le faisceau laser incident arrive perpendiculairement à la surface de l'échantillon par le haut de l'image (Extrait de [49]).

Pour résumer, l'**hélium** génère une distribution en taille de particules décalée vers les particules les plus fines et présente une meilleure efficacité de transport des particules nanométriques. Néanmoins, l'**argon** est suffisant pour transporter les particules plus larges générées par une ablation laser nanoseconde à 266 nm. Enfin, l'utilisation d'un mélange de gaz est déconseillée pour éviter les turbulences pendant le transport des particules.

IV.2.4 - Influence sur le signal ICP

La nature du gaz formant le plasma ICP a une influence sur les caractéristiques (température, densité électronique) du plasma et par conséquent sur l'efficacité d'atomisation et de vaporisation des particules. En effet, la **température** du plasma ICP diminue avec le **potentiel d'ionisation** du gaz [33]. Le plasma ICP créé avec de l'hélium présente donc une température plus élevée qu'avec de l'argon compte tenu de son potentiel d'ionisation plus fort (PI = 24,6 eV contre 15,8 eV pour l'argon). Cependant, la quasi totalité des systèmes ICP commerciaux sont prévus pour fonctionner grâce à de l'argon en tant que gaz plasmagène, un complément d'hélium peut être apporté soit comme gaz de nébulisation ou de transport des particules dans le cas de l'ablation laser ou encore en tant que gaz de gainage sur certains équipements[2]. Dans ces deux derniers cas, l'hélium possédant une meilleure **diffusivité**

[2] Communication C.Dubuisson, Jobin Yvon.

thermique que l'argon conduit donc à des transferts d'énergie plus rapides et efficaces dans le canal central de l'ICP [33]. Comme une température de plasma plus élevée augmente l'intensité des raies, il est donc intéressant d'utiliser de l'hélium en ICP même en tant que gaz complémentaire si le processus d'ablation est réalisé dans une atmosphère d'argon [33]. L'émission optique est ainsi favorisée car la vaporisation des particules dans le plasma de l'ICP est plus efficace et conduit à des signaux plus intenses [43]. Les gaz de faible **potentiel d'ionisation** (krypton, xénon) ne sont pas recommandés comme gaz vecteurs dans la cellule d'ablation ni comme gaz complémentaire dans l'ICP car ils réduisent la température du plasma ICP.

D'autre part, le gain en sensibilité observé en ICP-MS avec de l'hélium s'explique également par une diminution du **fond** [45, 46] et, par suite, du bruit associé. Lors de l'utilisation d'un mélange d'hélium avec de l'argon immédiatement après la cellule d'ablation, le signal ICP augmente d'un facteur 2 à 3 sur l'ensemble de la gamme de masse avec une réduction significative du fond comparé à l'argon seul [45]. Ces auteurs ont émis l'hypothèse que l'ajout d'argon permettait de protéger le canal central du plasma dans les conditions employées, limitant ainsi les interactions avec l'air pour expliquer la baisse du fond. De plus, une zone sombre dans le canal central du plasma est visible, dans laquelle le bruit de photons est probablement réduit [45]. L'ajout d'**hydrogène** [50] et d'**azote** [51] dans le gaz vecteur a également montré une augmentation de l'intensité du signal ICP. Enfin, Walle *et al.* ont constaté que l'utilisation de l'argon comme gaz vecteur diminue l'efficacité de la conversion des aérosols en ions ainsi que la transmission des ions dans le détecteur de masse [52].

Ainsi, l'utilisation de l'hélium dans la torche ICP accroît l'intensité du plasma, l'efficacité de vaporisation des particules et la conversion des aérosols en ions. Il favorise également la transmission des ions dans le détecteur de masse et diminue l'intensité du fond en ICP-AES et ICP-MS. Néanmoins, l'ajout de gaz en sortie de cellule risque de générer des turbulences excepté dans le cas d'une optimisation du connecteur entre les deux gaz [53]. L'utilisation de gaz tels que Kr ou Xe est déconseillée car ils abaissent la température du plasma.

IV.3 - Autres paramètres influençant le transport et la détection des particules

D'autres paramètres influencent aussi directement, comme les propriétés du tube, ou indirectement le transport en modifiant la distribution en taille des particules tels que l'énergie laser, le diamètre du spot, la longueur d'onde ou la cadence du laser.

La plupart des auteurs s'accordent pour dire que la **longueur du tube de transport** a une influence négligeable sur la quantité de matière transportée pour un débit de gaz optimisé. Jeong *et al.* ont constaté qu'en augmentant le débit d'argon de 0,1 à 0,26 $L.min^{-1}$, les pertes dans le tube passent de 64% à quasiment aucune perte sur une distance de 2 mètres [54]. Dès que les particules sont entraînées, elles suivent la trajectoire du gaz vecteur et peuvent donc parcourir de très grandes distances sans se déposer sur les parois du tube de transport. Ainsi, après optimisation, les pertes pendant le transport des aérosols induits par laser sont minimes pour peu que la géométrie du tube de transport n'induise pas de zones de turbulences importantes. Certaines composantes du tube de transport (connecteur Y, zones de variation du diamètre interne) sont à éviter car elles engendrent la création de vortex dans lesquels une portion des particules, notamment les plus fines, peuvent être piégées et par conséquent perdues [47]. Il est donc recommandé de travailler en régime laminaire et d'éviter les mélanges de gaz en sortie de cellule d'ablation pour éviter les zones de turbulences pendant le transport des aérosols [53]. Cependant, Bleiner *et al.* ont montré que le changement du volume du tube de transport (par variation du diamètre interne et de la longueur) a une influence mineure sur la dispersion des particules dans le tube et donc sur la structure du signal ICP au tir à tir comparé à l'influence du **volume de la cellule d'ablation** [55]. Une augmentation du diamètre et de la longueur du tube accroît la dispersion des aérosols et donc la largeur des pics au tir à tir mais le changement est moins significatif qu'une augmentation du volume de la cellule (Figure 2.11). De plus, la quantité totale d'échantillon transférée n'est pas modifiée si les caractéristiques du tube varient.

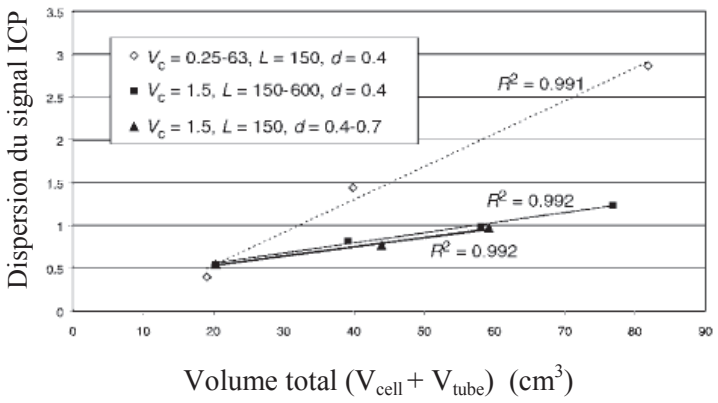


Figure 2.11: Dispersion du signal ICP en fonction du volume de la cellule d'ablation (V_{cell}) et du volume du tube de transport (V_{tube}) en fonction du diamètre interne *d* et de la longueur *L* du tube de transport [55].

La **nature du tube de transport** peut également avoir une influence sur le signal ICP. Par exemple, Kovacs *et al.* ont remarqué l'augmentation de la formation d'oxydes et d'interférences polyatomiques, et par conséquent du fond en ICP-MS, lorsque le tube de transport utilisé est en PVC ou en nylon, notamment lorsque la longueur du tube augmente [56]. La présence d'**hydrogène** et d'**oxygène** dans le plasma, source de ces augmentations, a été attribuée à la pénétration de vapeur d'eau à travers les parois des tubes en plastique étant donné que les nylons sont connus pour leur hygroscopie. Des **effets mémoires** ont également été observés avec ces types de tube (PVC et nylon). Par conséquent, ces auteurs recommandent plutôt l'utilisation de tube en téflon ou en cuivre pour un transport stable des aérosols vers l'ICP-MS. Dans le cas du téflon, une perte des aérosols a été observée due à la présence de charges électrostatiques mais elle n'affecte pas significativement les rapports isotopiques des différents éléments en ICP-MS [56]. Les tubes de cuivre présentent eux l'inconvénient d'être peu flexibles.

La **taille de la tache laser** est un paramètre qui joue également un rôle prépondérant sur le transport [54]. Le nombre de particules produites augmente avec le diamètre d'interaction laser/matière mais la taille des particules est décalée vers les particules plus grosses.

De plus, à **cadence laser** élevée, la densité de particules augmente et par conséquent, la possibilité de formation d'agrégats également en conditions d'ablation continue. Il est donc probable que des pertes partielles d'aérosols pendant le transport se produisent par déposition de ces agrégats à cadence laser élevée. Néanmoins, Bleiner *et al.* ont constaté une efficacité de transport constante sur une gamme de cadence entre 5 et 20 Hz [55].

IV.4 - Interaction particules/plasma

IV.4.1 - Influence de la taille des particules

Si la nature du gaz plasmagène joue un rôle important sur l'efficacité d'atomisation et de vaporisation du plasma, deux autres paramètres influencent également l'interaction particules/plasma : la **taille des particules,** qui détermine leur vitesse d'échauffement, et le **temps de séjour** dans le plasma.

La **vitesse d'échauffement** des particules dans un plasma est inversement proportionnelle au carré du diamètre de la particule [2]. Par conséquent, un même temps de résidence peut être insuffisant pour vaporiser les plus grosses particules, le transfert de chaleur étant plus long comparé à de fines particules.

Le **temps de séjour** influence le transfert de chaleur Q entre les particules et le gaz du plasma selon $dQ = H(T_g - T_p)dt$, avec H le coefficient d'échange du matériau, T_g et T_p les températures respectives du plasma et des particules. Le temps de séjour est déterminé par la **vitesse des particules**, qui dépend intrinsèquement de la taille des particules également. La vitesse doit être suffisante pour permettre aux aérosols de pénétrer le canal central du plasma mais le temps de séjour doit être le plus long possible pour garantir un transfert efficace de chaleur entre l'échantillon et le plasma. Selon le débit du gaz d'entraînement et le diamètre de l'injecteur, la vitesse des particules est de l'ordre de quelques $m.s^{-1}$ pour des temps de séjour de quelques ms.

L'étude de l'atomisation et la vaporisation de particules mono-dispersées de silice (SiO_2) dans un plasma ICP a montré, à l'aide du suivi de la température d'excitation du plasma, une vaporisation incomplète des particules de 1 µm [35]. Les auteurs ont proposé le critère suivant permettant de déterminer si l'atomisation de particules individuelles est complète : les particules sont considérées comme complètement atomisées dans un plasma ICP si le rapport d'intensité des raies ioniques et atomiques de niveaux d'énergie d'excitation différents mesurés en axial par AES (Atomic Emission Spectroscopy) sont approximativement constants au moment où les intensités des raies individuelles atteignent des valeurs proches de leur maximum.

Les études sur le comportement des particules dans un plasma ICP [57-59] visent à comprendre l'effet de la taille des particules sur les mécanismes de **vaporisation**, **atomisation** et **ionisation** dans l'ICP. Diverses valeurs de taille limite pour l'analyse de

suspensions de particules par ICP sont donc indiquées dans la littérature. Cette taille limite dépend en effet de nombreux paramètres tels que la nature des particules, le temps d'interaction des particules avec le plasma (typiquement de l'ordre de 1 à 3 ms [35, 60]) ou encore les paramètres du plasma comme la puissance du générateur [61]. En effet, un élément de forte **conductivité thermique** va s'échauffer rapidement alors que les éléments réfractaires vont être plus difficiles à vaporiser en général. La fusion d'une particule de cuivre va donc être plus rapide que celle d'une particule de silice de même diamètre. Ebdon *et al.* ont déterminé une valeur limite inférieure à 5 µm dans le cas d'échantillons difficiles à atomiser tels que des minerais réfractaires [62]. Goodall *et al.* ont défini la taille de particules maximale acceptable en ICP à 2,9 µm pour un matériau de densité 1 $g.cm^{-3}$ et à 1,5 µm pour une densité de 7 $g.cm^{-3}$. Ces valeurs sont calculées en considérant que chaque gouttelette d'aérosols ne doit pas contenir plus d'une seule particule solide de diamètre correspondant au volume maximum d'occupation de la sphère [63]. La taille des particules doit être comprise entre 5 et 10 µm selon Broekaert *et al*. pour des poudres de céramique [64] et Lobinski *et al*. ont montré une atomisation complète des particules de poudre de zircone (ZrO_2) dont le diamètre est inférieur à 10 µm [65]. Par modélisation, Yoshida *et al*. ont déterminé que des particules de fer inférieures à 15 µm de diamètre initial peuvent être complètement évaporées dans leurs conditions (T_{plasma} = 9500 ± 500 °K) et qu'une particule de fer de 10 µm s'évapore complètement en 3,58 ms [66]. Il apparaît donc que la taille limite généralement déterminée soit autour de 5 µm pour les éléments difficilement vaporisables, d'après les différentes études, parfois même de 2 µm [67].

Kuhn *et al.* ont étudié la taille limite d'aérosols induits par laser sur une matrice de verre pour laquelle la vaporisation puis l'atomisation des particules dans le plasma ICP est complète [61]. A l'aide d'un outil de séparation des particules développé dans leur laboratoire, les auteurs ont montré que la taille limite de ces aérosols vaporisables dans le plasma ICP est comprise entre 90 et 150 nm pour ce type de matrice. Néanmoins, cette valeur limite dépend d'une part, de l'instrumentation et des conditions opératoires et d'autre part, des **propriétés thermiques** du matériau composant les particules [68]. Par exemple, on peut s'attendre à une valeur limite plus élevée pour des particules générées par l'ablation laser d'une cible métallique, dont la conductivité thermique élevée favorise le transfert de chaleur du plasma à la particule et ainsi sa vaporisation.

Néanmoins, les recherches dans ce domaine doivent être poursuivies pour une meilleure compréhension des processus mis en jeu lors de l'interaction particules/plasma [35].

IV.4.2 - Charge massique du plasma ICP

En plus de l'influence de la taille des particules sur l'interaction particules/plasma, il existe également des effets liés à la masse introduite dans le plasma ("**mass load effect**"). En effet, même dans le cas où les particules sont complètement vaporisées, un grand nombre de particules introduites simultanément dans la torche ICP affecte la température, et par conséquent l'efficacité d'atomisation et d'ionisation des particules dans le plasma. Les conditions expérimentales doivent donc garantir un plasma dit "robuste" conduisant à une variation négligeable de la température pour une forte charge massique.

L'influence de la **charge massique** du plasma sur l'efficacité d'ionisation de l'ICP est observée tant lors de l'introduction de solutions par nébulisation classique qu'en ablation laser, ce dernier cas étant schématisé sur la Figure 2.12. Pour des faibles masses d'aérosols introduites dans le plasma, l'efficacité d'ionisation est proche de 100 % et apparaît moins sensible aux variations de masse (formation d'un palier) car les conditions de charge du plasma s'apparentent quasiment à celles d'une source plasma non perturbée [69]. Lorsque la masse introduite dans le plasma augmente, l'efficacité d'ionisation diminue jusqu'à atteindre un deuxième palier correspondant à une charge massique excessive du plasma. Les variations d'efficacité d'ionisation d'un élément en fonction de la charge du plasma diffèrent d'une matrice à l'autre comme le montrent les deux courbes de la Figure 2.12.

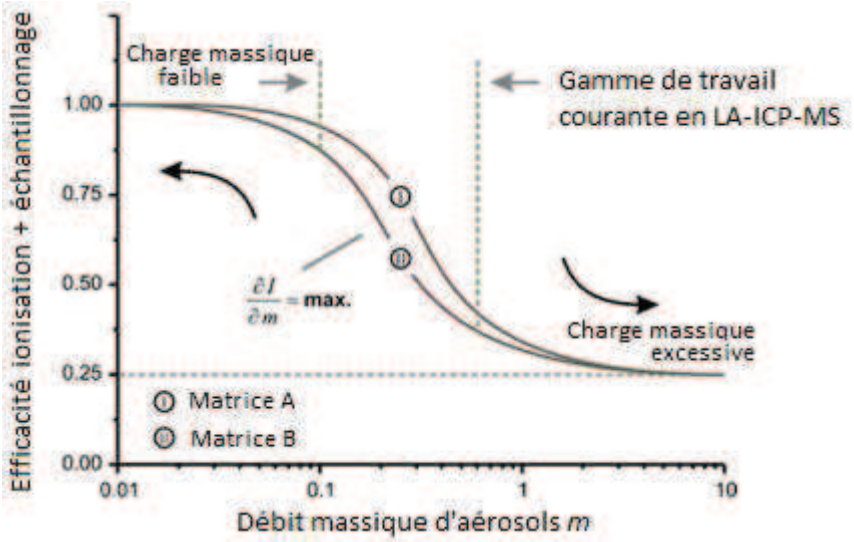


Figure 2.12: Représentation schématique de l'influence de la matrice et de la masse d'aérosols introduite dans la torche à plasma sur l'efficacité d'ionisation d'un élément dans l'ICP [69].

Garcia *et al.* expliquent que les effets de charge massique du plasma peuvent être négligés à partir du moment où l'intégrale des pics obtenus au tir à tir est indépendante de la position d'ablation laser dans la cellule : effectuer un tir laser en entrée de cellule a pour effet

de disperser le nuage d'aérosols et, par conséquent, de diminuer la densité de particules introduites simultanément dans le plasma alors que le même tir laser, réalisé en sortie de cellule, génère un nuage d'aérosols plus dense (forte charge massique) [35].

Par ailleurs, Ciocan *et al.* n'ont constaté aucun effet de la masse ablatée sur les mesures de LA-ICP-AES dans leurs conditions expérimentales de plasma sec sur une matrice d'aluminium [70]. L'augmentation de la masse ablatée provoquée par un éclairement laser compris dans la gamme 0,1 à 10 $GW.cm^{-2}$ n'a pas perturbé la température et la densité électronique du plasma.

Conclusion

Dans ce chapitre, les différents **processus physiques** influençant le couplage LA-ICP/LIBS ont été décrits en détail pour comprendre le principe et les phénomènes gouvernant la mesure par ablation laser.

Tout d'abord, l'interaction du laser avec le matériau permet d'expliquer les différentes étapes de formation du microplasma et son interaction avec le faisceau laser. Les paramètres physiques et temporels de ce plasma permettent de caractériser cette interaction et montrent l'importance d'une détection par émission optique résolue temporellement (LIBS).

La description des différents **mécanismes de formation** des particules répertoriés dans la littérature montre l'influence de nombreux paramètres sur la taille des particules générées tels que les **propriétés du matériau**, les **paramètres laser** et les conditions environnantes de **température**, **pression** et **nature du gaz**.

Enfin, l'étude bibliographique a montré que la taille des particules d'aérosols représente un facteur dominant de l'ensemble de la mesure analytique. En effet, de nombreux travaux ont mis en exergue l'impact de la taille des aérosols sur la quantité de matière transportée puis atomisée et ionisée dans le plasma ICP. L'intérêt de caractériser les particules induites par laser dans les conditions expérimentales utilisées est par conséquent évident.

Par ailleurs, l'ablation laser couplée à une mesure LIBS et ICP étant gouvernée par un très grand nombre de paramètres différents, plusieurs limitations existent lors de mesures analytiques. Ces différentes limitations et les stratégies analytiques adoptées pour les pallier seront décrites plus en détail dans les chapitres suivants.

REFERENCES

[1] Geertsen C. *Etude de la microablation laser à pression atmosphérique en vue de la cartographie élémentaire des solides*. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 1996.

[2] Chartier F. *Etude et caractérisation du couplage ablation laser/plasma HF (ICP) : application à l'analyse par spectrométrie d'émission atomique*. Université Claude Bernard - Lyon I, Lyon, 1991.

[3] Liu C. *A study of particle generation during laser ablation with applications*. University of California, Berkeley, 2005.

[4] Durrant S. F. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1999,** 14, (9), 1385-1403.

[5] Dutouquet C. *Processus physico-chimiques dans des plasmas d'ablation laser : étude par spectroscopie d'émission, d'absorption et par imagerie de fluorescence induite par laser*. Université d'Orléans, Orléans, 2001.

[6] Pasquini C., Cortez J., Silva L. M. C., Gonzaga F. B. *Laser induced breakdown spectroscopy*. Journal of the Brazilian Chemical Society **2007,** 18, (3), 463-512.

[7] Russo R. E., Mao X. L., Liu H. C., Gonzalez J., Mao S. S. *Laser ablation in analytical chemistry - a review*. Talanta **2002,** 57, (3), 425-451.

[8] Cabalin L. M., Laserna J. J. *Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1998,** 53, (5), 723-730.

[9] Mao X. L., Borisov O. V., Russo R. E. *Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1998,** 53, (5), 731-739.

[10] Miziolek A. W., Palleschi V., Schechter I. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) : fundamentals and applications*. Cambridge University Press: Cambridge, UK ; New York, 2006; p xvii, 620 p.

[11] Elhassan A., Giakoumaki A., AngloS D., Ingo G. M., Robbiola L., Harith M. A. *Nanosecond and femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopic analysis of bronze alloys*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (4), 504-511.

[12] Noel S., Hermann J., Itina T. *Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals*. Applied Surface Science **2007,** 253, (15), 6310-6315.

[13] Hola M., Konecna V., Mikuska P., Kaiser J., Kanicky V. *Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles generated by nanosecond laser ablation at 213 nm*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2010,** 65, (1), 51-60.

[14] Huang Y., Shibata Y., Morita M. *Microlaser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry .1. Instrumentation and Performance of Microlaser Ablation System*. Analytical Chemistry **1993,** 65, (21), 2999-3003.

[15] Kuhn H. R., Gunther D. *The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **2005,** 383, (3), 434-441.

[16] Jaworski R., Hoffmann E., Stephanowitz H. *Collection and separation of particles by size from laser ablated material*. International Journal of Mass Spectrometry **2002,** 219, (2), 373-379.

[17] Kuhn H. R., Gunther D. *Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols*. Analytical Chemistry **2003,** 75, (4), 747-753.

[18] Liu C., Mao X. L., Mao S. S., Zeng X., Greif R., Russo R. E. *Nanosecond and ferntosecond laser ablation of brass: Particulate and ICPMS measurements*. Analytical Chemistry **2004,** 76, (2), 379-383.

[19] Gonzalez J. J., Liu C. Y., Wen S. B., Mao X. L., Russo R. E. *Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements*. Talanta **2007,** 73, (3), 567-576.

[20] Alloncle G., Gilon N., Legens C., Lienemann C. P., Rebours B., Sorbier L., Morin S., Revel R. *Following the evolution of morphology, composition and crystallography of alumina based catalysts after laser ablation: Implications for analysis by LA-ICP-AES*. Applied Surface Science **2009,** 255, (22), 8978-8985.

[21] Hola M., Konecna V., Mikuska P., Kaiser J., Palenıkova K., Prusa S., Hanzlıkova R., Kanicky V. *Study of aerosols generated by 213 nm laser ablation of cobalt-cemented hard metals*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2008,** 23, 1341–1349.

[22] Gonzalez J. J., Liu C., Wen S. B., Mao X., Russo R. E. *Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements*. Talanta **2007,** 73, (3), 577-582.

[23] Koch J., Lindner H., von Bohlen A., Hergenroder R., Niemax K. *Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (9), 901-906.

[24] Ullmann M., Friedlander S. K., Schmidt-Ott A. *Nanoparticle formation by laser ablation*. Journal of Nanoparticle Research **2002,** 4, (6), 499-509.

[25] Hergenroder R. *Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2006,** 61, (3), 284-300.

[26] Kuhn H. R., Koch J., Hargenroder R., Niemax K., Kalberer M., Gunther D. *Evaluation of different techniques for particle size distribution measurements on laser-generated aerosols*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (9), 894-900.

[27] Yoo J. H., Jeong S. H., Greif R., Russo R. E. *Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon*. Journal of Applied Physics **2000,** 88, (3), 1638-1649.

[28] Russo R. E., Mao X. L., Liu C., Gonzalez J. *Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2004,** 19, (9), 1084-1089.

[29] Koch J., von Bohlen A., Hergenroder R., Niemax K. *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2004,** 19, (2), 267-272.

[30] Yoo J. H., Borisov O. V., Mao X. L., Russo R. E. *Existence of phase explosion during laser ablation and its effects on inductively coupled plasma-mass spectroscopy*. Analytical Chemistry **2001,** 73, (10), 2288-2293.

[31] Fliegel D., Gunther D. *Low pressure laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2006,** 61, (7), 841-849.

[32] Horn I., Gunther D. *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 **2003,** 207, (1-4), 144-157.

[33] Leung A. P. K., Chan W. T., Mao X. L., Russo R. E. *Influence of gas environment on picosecond laser ablation sampling efficiency and ICP conditions*. Analytical Chemistry **1998,** 70, (22), 4709-4716.

[34] Heitz J., Dickinson J. T. *Characterization of particulates accompanying laser ablation of pressed polytetrafluorethylene (PTFE) targets*. Applied Physics a-Materials Science & Processing **1999,** 68, (5), 515-523.

[35] Garcia C. C., Lindner H., Niemax K. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2009,** 24, (1), 14-26.

[36] Baron P. A., Willeke K., *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. Second ed.; Wiley-Intersience: 2001.

[37] Aguilera J. A., Aragon C. *A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure*. Applied Physics a-Materials Science & Processing **1999,** 69, S475-S478.

[38] Latkoczy C., Ghislain T. *Simultaneous LIBS and LA-ICP-MS analysis of industrial samples*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2006,** 21, (11), 1152-1160.

[39] Meissner K., Lippert T., Wokaun A., Guenther D. *Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS*. Thin Solid Films **2004,** 453-54, 316-322.

[40] Song K., Kim D., Cha H. K., Kim Y., Jung E. C., Choi I., Yoo H. S., Oh S. *Characterization of laser-induced plasma in a vacuum using laser ablation mass spectrometry and laser-induced breakdown spectrometry*. Microchemical Journal **2004,** 76, (1-2), 95-103.

[41] Ramli M., Kagawa K., Abdulmadjid S. N., Idris N., Budi W. S., Marpaung M. A., Kurniawan K. H., Lie T. J., Suliyanti M. M., Hedwig R., Pardede M., Lie Z. S., Tjia M. O. *Some notes on the role of meta-stable excited state of helium atom in laser-induced helium gas breakdown spectroscopy*. Applied Physics B-Lasers and Optics **2007,** 86, (4), 729-734.

[42] Mao X. L., Chan W. T., Shannon M. A., Russo R. E. *Plasma Shielding during Picosecond Laser Sampling of Solid Materials by Ablation in He Versus Ar Atmosphere*. Journal of Applied Physics **1993,** 74, (8), 4915-4922.

[43] Bogaerts A., Chen Z. Y., Bleiner D. *Laser ablation of copper in different background gases: comparative study by numerical modeling and experiments*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2006,** 21, (4), 384-395.

[44] Horn I., Guillong M., Gunther D. *Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - implications for LA-ICP-MS*. Applied Surface Science **2001,** 182, (1-2), 91-102.

[45] Gunther D., Heinrich C. A. *Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier - Plenary lecture*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1999,** 14, (9), 1363-1368.

[46] Gunther D., Heinrich C. A. *Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd : YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1999,** 14, (9), 1369-1374.

[47] Autrique D., Bogaerts A., Lindner H., Garcia C. C., Niemax K. *Design analysis of a laser ablation cell for inductively coupled plasma mass spectrometry by numerical simulation*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (2), 257-270.

[48] Koch J., Schlamp S., Rosgen T., Fliegel D., Gunther D. *Visualization of aerosol particles generated by near infrared nano- and femtosecond laser ablation*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2007,** 62, (1), 20-29.

[49] Koch J., Walle M., Schlamp S., Rosgen T., Gunther D. *Expansion phenomena of aerosols generated by laser ablation under helium and argon atmosphere*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (1), 37-41.

[50] Guillong M., Heinrich C. A. *Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS using small amounts of hydrogen in the carrier gas*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2007,** 22, (12), 1488-1494.

[51] Hu Z. C., Gao S., Liu Y. S., Hu S. H., Chen H. H., Yuan H. L. *Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2008,** 23, (8), 1093-1101.

[52] Walle M., Koch J., Flamigni L., Heiroth S., Lippert T., Hartung W., Gunther D. *Detection efficiencies in nano- and femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2009,** 64, (1), 109-112.

[53] Lindner H., Autrique D., Garcia C. C., Niemax K., Bogaerts A. *Optimized Transport Setup for High Repetition Rate Pulse-Separated Analysis in Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry **2009,** 81, (11), 4241-4248.

[54] Jeong S. H., Borisov O. V., Yoo J. H., Mao X. L., Russo R. E. *Effects of particle size distribution on inductively coupled plasma mass spectrometry signal intensity during laser ablation of glass samples*. Analytical Chemistry **1999,** 71, (22), 5123-5130.

[55] Bleiner D., Gunther D. *Theoretical description and experimental observation of aerosol transport processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2001,** 16, (5), 449-456.

[56] Kovacs R., Gunther D. *Influence of transport tube materials on signal response and drift in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2008,** 23, (9), 1247-1252.

[57] Olesik J. W., Hobbs S. E. *Monodisperse Dried Microparticulate Injector - a New Tool for Studying Fundamental Processes in Inductively-Coupled Plasmas*. Analytical Chemistry **1994,** 66, (20), 3371-3378.

[58] Olesik J. W. *Investigating the fate of individual sample droplets in inductively coupled plasmas*. Applied Spectroscopy **1997,** 51, (5), A158-A175.

[59] Houk R. S., Winge R. K., Chen X. S. *High speed photographic study of wet droplets and solid particles in the inductively coupled plasma*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (10), 1139-1148.

[60] Tanner M., Gunther D. *Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review*. Analytica Chimica Acta **2009,** 633, (1), 19-28.

[61] Kuhn H. R., Gunther D. *Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2004,** 19, (9), 1158-1164.

[62] Ebdon L., Foulkes M. E., Hill S. *Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomization .9. Fundamental-Studies of Refractory Samples*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1990,** 5, (1), 67-73.

[63] Goodall P., Johnson S. G., Wood E. *Laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry of a uranium-zirconium alloy: Ablation properties and analytical behavior*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1995,** 50, (14), 1823-1835.

[64] Broekaert J. A. C., Lathen C., Brandt R., Pilger C., Pollmann D., Tschopel P., Tolg G. *The Use of Plasma-Atomic Spectrometric Methods for the Analysis of Ceramic Powders*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry **1994,** 349, (1-3), 20-25.

[65] Lobinski R., Vanborm W., Broekaert J. A. C., Tschopel P., Tolg G. *Optimization of Slurry Nebulization Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry for the Analysis of Zro2-Powder*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry **1992,** 342, (7), 563-568.

[66] Yoshida T., Akashi K. *Particle Heating in a Radio-Frequency Plasma Torch*. Journal of Applied Physics **1977,** 48, (6), 2252-2260.

[67] Ebdon L., Foulkes M., Sutton K. *Slurry nebulization in plasmas*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (2), 213-229.

[68] Perdian D. C., Bajic S. J., Baldwin D. P., Houk R. S. *Time-resolved studies of particle effects in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2008,** 23, (3), 325-335.

[69] Koch J., Gunther D. *Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements and remaining problems*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **2007,** 387, (1), 149-153.

[70] Ciocan A. C., Mao X. L., Borisov O. V., Russo R. E. *Optical emission spectroscopy studies of the influence of laser ablated mass on dry inductively coupled plasma conditions*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1998,** 53, (3), 463-470.

Deuxième partie : Résultats expérimentaux

CHAPITRE 3 : INSTRUMENTATION 51

I - Description du montage 51

I.1 - Dispositif de microablation laser 52
I.1.1 - Laser (Source) 52
I.1.2 - Dispositif optique 53
I.2 - Cellule d'ablation 55
I.3 - Systèmes de détection 56
I.3.1 - Collection du signal émis par le microplasma et détection (LIBS) 56
I.3.2 - Détection par ICP-AES 58

II - Description des techniques d'analyses utilisées 60

II.1 - Microscope électronique à balayage (MEB) 60
II.2 - Microscope interférométrique 61
II.3 - Impacteur Electrique Basse Pression 63
II.3.1 - Chargeur corona 64
II.3.2 - Colonne d'impaction 64
II.3.3 - Détection électrique 65

Conclusion 65

REFERENCES 66

CHAPITRE 3 : INSTRUMENTATION

Afin de répondre aux objectifs de l'étude définie dans l'introduction de ce mémoire, un dispositif expérimental spécifique a été mis en place pour coupler un banc laser de microablation avec une détection par ICP-AES et LIBS. Les différentes parties de ce montage vont être décrites séparément puis les techniques de caractérisation classiques utilisées telles que le microscope électronique à balayage et le microscope interférométrique vont être présentées. Enfin, la distribution granulométrique des aérosols a été déterminée à l'aide d'un impacteur électrique basse pression dont le fonctionnement va être détaillé.

I - Description du montage

Le montage mis en place dans le cadre de ce projet est composé d'un dispositif de **microsonde LIBS** couplé, via une cellule d'ablation, à un spectromètre d'émission atomique par plasma à couplage inductif ou ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy).

La Figure 3.1 présente le schéma du montage expérimental.

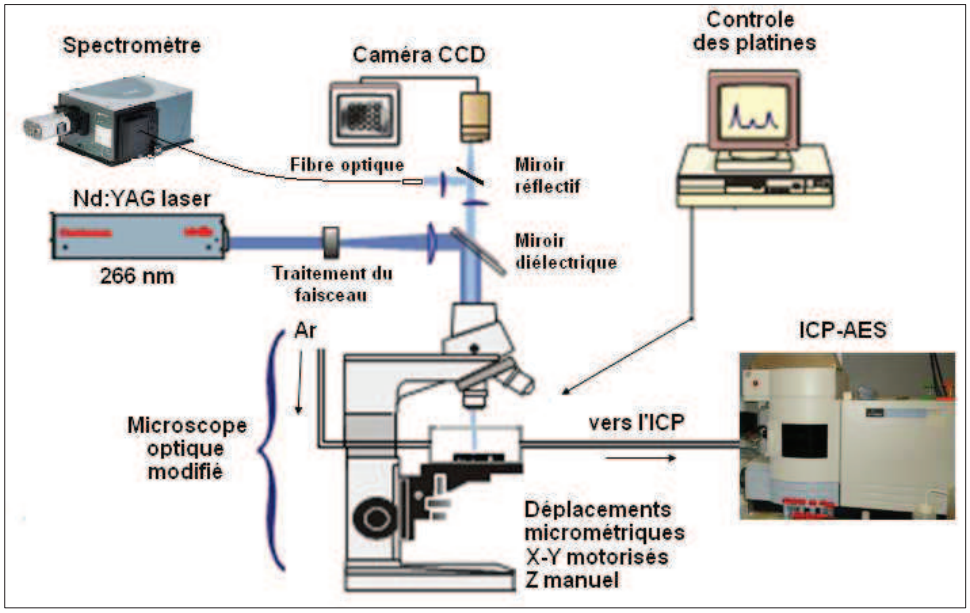


Figure 3.1: Schéma du dispositif expérimental de LA-ICP-AES couplé avec la LIBS.

I.1 - Dispositif de microablation laser

Le dispositif d'ablation laser est basé sur la technique de la microsonde LIBS développée au laboratoire (Figure 3.1). Il se compose d'un laser pulsé émettant dans l'ultraviolet, d'un dispositif optique permettant de mettre en forme le faisceau laser pour le focaliser sur la cible à analyser et d'un système de platines pour assurer le déplacement de l'échantillon sous la sonde laser fixe. Les différentes parties de ce montage sont décrites en détail.

I.1.1 - Laser (Source)

Le laser utilisé (Minilite™ II, Continuum) est un laser à solide de type **Nd:YAG** (constitué d'un barreau cylindrique de grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme Nd:$Y_3Al_5O_{12}$) dont la fréquence fondamentale (1064 nm) est quadruplée à l'aide de cristaux doubleurs et émet à une longueur d'onde de **266 nm**. Le laser est pompé optiquement par une lampe flash et fonctionne par **émission impulsionnelle** en mode déclenché (Q-Switch). Ce mode consiste à retarder l'émission laser par pompage jusqu'à inversion de population maximale des niveaux d'énergie excités puis à déclencher le tir laser par ouverture de la cavité résonnante du laser. L'avantage du mode déclenché est de produire des impulsions très brèves (quelques nanosecondes) et d'énergie instantanée beaucoup plus importante qu'en fonctionnement par émission relaxée où l'amplitude du signal varie très rapidement et irrégulièrement. Les trains d'impulsions obtenus ont une distribution d'intensité régulière et de durée déterminée. Les caractéristiques du laser sont présentées dans le Tableau 3.1.

Paramètres laser	
Type	Nd :YAG
Longueur d'onde	266 nm
Energie par impulsion	4 mJ
Mode	Q-Switch
Durée d'impulsion	4 ns
Fréquence	1 à 10 Hz

Tableau 3.1 : Caractéristiques du laser utilisé.

Le choix du laser employé s'est fait à partir de l'étude bibliographique sur les différents types de laser rencontrés en ablation laser (Annexe 2). Les lasers émettant dans l'UV présente une meilleure efficacité d'ablation [1] et minimise le fractionnement élémentaire comparé à un laser infrarouge [2, 3]. Malgré des performances très favorables des

lasers femtoseconde pour l'analyse par LA-ICP (formation de particules plus fines, fractionnement élémentaire réduit), l'utilisation de tels lasers en microablation ne permet pas d'obtenir un plasma LIBS exploitable : l'absence d'interaction laser/plasma, due à la très courte durée d'impulsion du laser, provoque un plasma de luminosité trop faible [4] comparée à celle d'un plasma généré par un laser d'impulsion nanoseconde, qui, lui, interagit avec le faisceau laser incident. Le but étant ici de coupler simultanément la microsonde LIBS et l'ablation laser-ICP, le choix s'est donc porté sur un laser d'impulsion de durée nanoseconde à 266 nm très utilisé en LIBS et bien connue au laboratoire [5]. Le système de microsonde LIBS doté du laser Nd:YAG quadruplé présente une efficacité d'ablation quasiment équivalente à celle obtenue avec un laser femtoseconde de par la spécificité de la géométrie optique utilisée [6] et offre des avantages significatifs de par son coût restreint, sa robustesse et sa facilité d'utilisation (optiques non linéaires en femtoseconde).

I.1.2 - Dispositif optique

Le faisceau laser incident est mis en forme spatialement à l'aide de lentilles et d'un **diaphragme** dont l'image est focalisée sur la surface de l'échantillon par l'intermédiaire d'un objectif de **microscope réflectif** ayant subi un traitement spécifique pour la longueur d'onde de travail. L'objectif de type **Cassegrain** (Figure 3.2) sert également à collecter la lumière émise par le plasma. Il est composé uniquement de miroirs et est, par conséquent, totalement achromatique ce qui permet de s'affranchir des problèmes d'aberrations chromatiques généralement rencontrés pour l'imagerie de sources lumineuses à grande étendue spectrale telles que les plasmas induits par laser. Les caractéristiques de l'objectif utilisé sont présentées dans le Tableau 3.2.

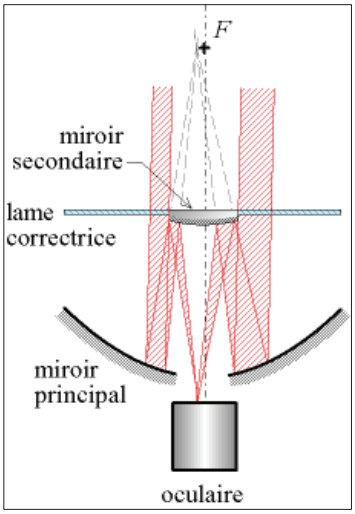


Figure 3.2 : Schéma d'un objectif de type Cassegrain.

Objectif Ealing	
Grandissement	X15
Focale	13,35 mm
Ouverture numérique	0,28
Distance de travail	24,5 mm

Tableau 3.2 : Caractéristiques de l'objectif de microscope utilisé.

L'objectif utilisé présente une **grande ouverture numérique** (O.N.) qui permet une meilleure efficacité d'ablation comparée à l'utilisation d'un faisceau laser de faible ouverture numérique. En effet, avec un laser focalisé avec un grand angle d'ouverture, l'expansion du plasma est telle que l'énergie absorbée par celui-ci est très faible devant l'énergie atteignant la surface de l'échantillon (Figure 3.3). Ainsi, l'interaction laser/plasma est faible et la forte interaction laser/matière permet d'effectuer une ablation de la cible efficace [6].

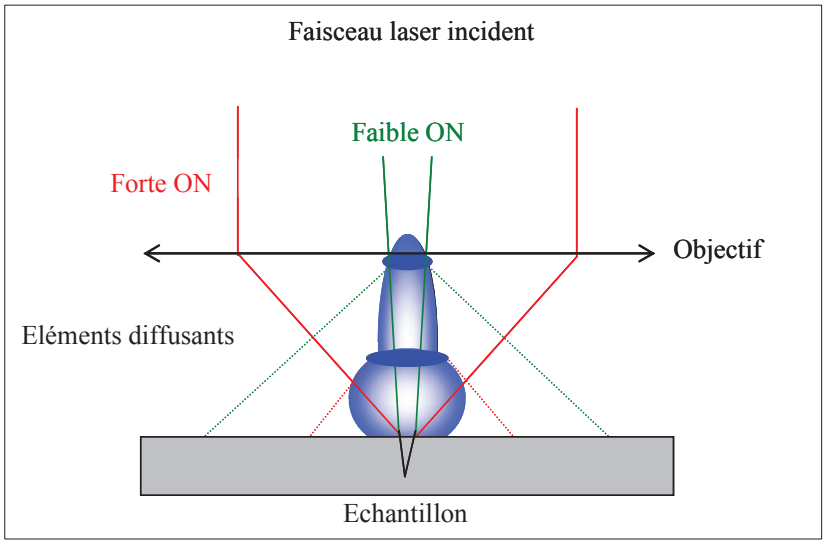


Figure 3.3 : Schéma des plasmas formés par la focalisation du faisceau laser avec une faible O.N. (vert) et une grande O.N. (rouge).

Le bâti du microscope a été modifié pour positionner des platines de micro-déplacements qui assurent de rapides et précises translations sur les axes X et Y dans le plan horizontal : l'échantillon est ainsi balayé par la sonde laser fixe pour obtenir des cartographies élémentaires de sa surface. Une caméra CCD située au dessus du microscope sur l'axe optique de l'objectif permet d'assurer la mise au point de la cible dans le plan focal de la sonde laser et de suivre le déroulement des cartographies. Le banc optique est visible sur la Figure 3.4.

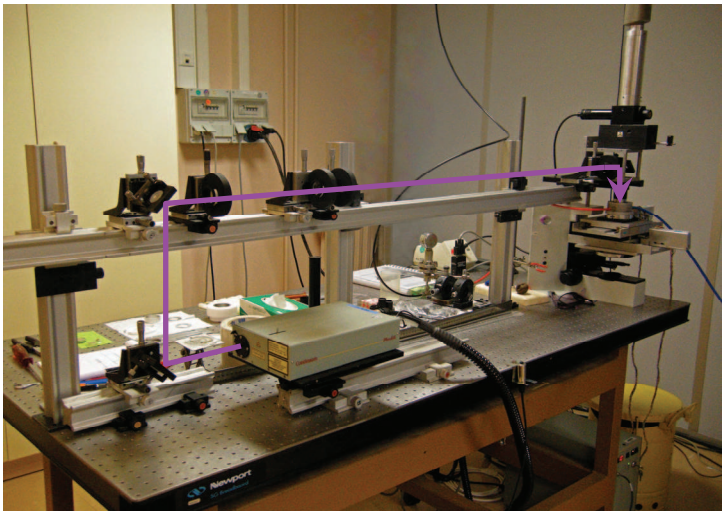


Figure 3.4 : Dispositif d'ablation laser.

I.2 - Cellule d'ablation

Contrairement au montage de la microsonde LIBS classique où l'échantillon est analysé dans l'air ambiant avec un flux d'argon qui balaye la zone d'ablation, dans le cas du couplage LIBS/ICP, l'échantillon est placé dans une cellule pour confiner les aérosols générés et les transporter dans la torche de l'ICP grâce à un gaz vecteur, typiquement de l'argon. La cellule conçue dans le cadre de ce travail est une cellule cylindrique de 20,1 cm^3 avec un hublot traité pour travailler à 266 nm. Le choix d'une **géométrie cylindrique** s'est basé sur des recherches bibliographiques qui ont montré que les cellules d'ablation utilisées de façon récurrente dans le milieu de l'ablation laser-ICP sont cylindriques. Il existe également des cellules de géométries plus complexes et efficaces dans la littérature (Annexe 3) mais ce choix répondait également à un besoin de géométrie simple facilement réalisable dans notre laboratoire. La Figure 3.5 présente la cellule d'ablation fixée sur les platines de déplacements et positionnée sur l'axe Z de telle sorte que la surface de l'échantillon se trouve au plan focal de l'objectif.

Le positionnement des orifices d'entrée et de sortie de gaz a été conçu de telle sorte que le flux de gaz vecteur affleure la surface de l'échantillon pour assurer un meilleur entraînement des particules générées par l'ablation. L'échantillon est préalablement placé dans un porte-échantillon à l'aide d'une presse et d'une pâte déformable pour assurer le parallélisme de la surface analysée avec le plan de travail de la sonde laser. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint torique : avoir une parfaite étanchéité est crucial pour obtenir

un signal en ICP car une étanchéité insuffisante entraîne une chute immédiate du signal. Une fuite même minime entre le corps de la cellule d'ablation et le porte-échantillon suffit pour perdre le gaz vecteur et donc les aérosols. Ceux-ci sont ensuite transportés par un tuyau en nylon vers la torche de l'ICP optique.

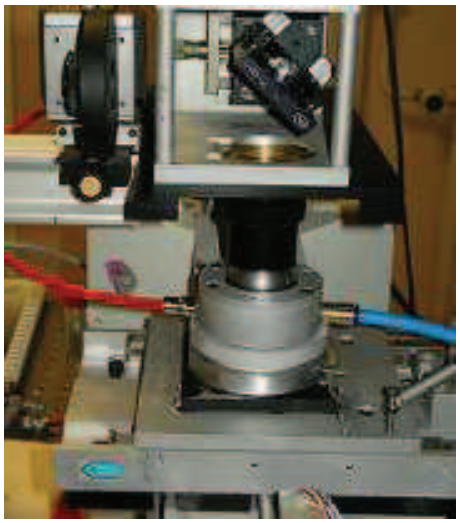


Figure 3.5 : Cellule d'ablation.

I.3 - Systèmes de détection

I.3.1 - Collection du signal émis par le microplasma et détection (LIBS)

Un système de collection optique a été développé pour transmettre la lumière émise par le microplasma généré par l'ablation vers un spectromètre d'émission optique. La collection se fait grâce à un miroir de renvoi mobile sur un axe de translation à 2 positions (Figure 3.6). Lorsque le miroir est placé hors de l'axe optique de l'objectif (position 1), la lumière traverse l'objectif et est envoyée directement sur la caméra d'observation. Si le miroir est translaté sur l'axe optique de l'objectif (position 2), la lumière émise est réfléchie vers une lentille convergente (focale = 50 mm) qui assure sa focalisation sur la face d'entrée d'une fibre optique. La lumière est alors transportée jusqu'au spectromètre d'émission optique (Andor^{TM}, Shamrock SR-303i). Les caractéristiques du système de collection et de détection du signal sont dans le Tableau 3.3.

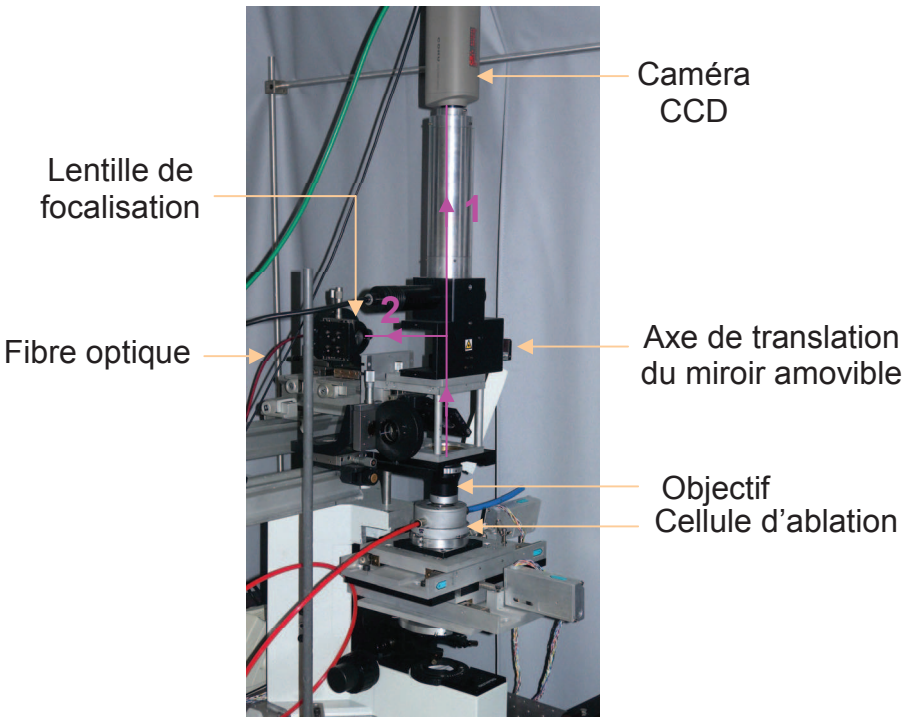


Figure 3.6 : Système de collection LIBS par le miroir de renvoi amovible: Position 1 = Contrôle de l'image par la caméra; Position 2 = Collection du signal LIBS.

Fibre optique	
Type	Dopé OH^-
Longueur	1 m

Spectromètre optique	
Type	Czerny-Turner
Focale	303 mm
Ouverture	f/4
Détecteur	CCD
Gamme de longueur d'onde	0 à 1450 nm
Réseau	1800 ou 2400 traits/mm
Largeur de fente	10 µm à 3 mm
Résolution	0,1 nm

Tableau 3.3 : Caractéristiques de la fibre et du spectromètre optique.

Généralement, les systèmes de collection de l'émission optique en LIBS permettent d'intégrer spatialement l'ensemble du plasma et non pas une région unique du plasma. Les plasmas induits par laser ne sont pas des sources d'émission lumineuse homogènes spatialement et temporellement. La collection de la totalité de la lumière émise permet de limiter les fluctuations du plasma et ainsi d'obtenir une meilleure reproductibilité du signal détecté comparé à la collection au centre du plasma uniquement [7]. Une fibre optique positionnée à quelques millimètres du plasma peut être utilisée en LIBS : son angle de collection permet de recueillir la lumière émise sur un large domaine spatial. Certains

montages utilisent un système de "demagnification" à l'aide de lentilles pour que l'ensemble du plasma soit ainsi envoyé sur la fente d'entrée du spectromètre [7].

La collection peut se faire dans l'axe d'expansion du plasma [7, 8] *i.e.* perpendiculairement à la surface de l'échantillon ou en dehors de l'axe, généralement parallèlement à l'échantillon [9, 10]. Les deux configurations sont souvent utilisées en LIBS. La première configuration présente des avantages en termes de simplicité et de reproductibilité : en effet, ce mode de détection est moins sensible aux variations de la distance plasma/optique de collection lors de légers déplacements du plasma. Ce cas se rencontre notamment lorsque des tirs laser successifs sont déclenchés à un même endroit pour former un cratère. Les légers déplacements du plasma qui s'opèrent entre chaque tir peuvent engendrer des perturbations au niveau de la détection du signal. La collection dans l'axe d'émission permet de les minimiser grâce à la profondeur de champ des optiques de collection généralement supérieure à la profondeur des cratères (de l'ordre de quelques microns) [7].

La collection en dehors de l'axe d'expansion du plasma peut se faire soit perpendiculairement soit avec un angle de collection généralement compris entre 15 et 75° par rapport à la normale à la surface [11, 12]. Dans la configuration perpendiculaire (90° par rapport à la normale), Liu *et al.* ont constaté que les régions du plasma proches de la surface et situées aux interfaces plasma/gaz environnant sont à éviter car elles sont fortement soumises à l'auto-absorption [9].

Dans le cas du couplage LA-ICP–LIBS, l'utilisation de la cellule d'ablation rend plus compliquée l'observation du microplasma en dehors de l'axe d'expansion du plasma. La présence du hublot rend difficile la collection directe par une fibre optique placée à 45°. De plus, comme expliqué précédemment, la collection dans l'axe d'expansion du plasma permet de minimiser les fluctuations spatiales et temporelles du plasma : elle est donc avantageuse en terme de reproductibilité et parfaitement adaptée à nos besoins.

I.3.2 - Détection par ICP-AES

La détection des aérosols produits par ablation laser se fait par ICP-AES (Perkin Elmer, Optima 2000DV) présenté sur la Figure 3.7.

Figure 3.7 : ICP-AES Perkin Elmer Optima 2000 DV.

Le spectromètre de l'ICP est équipé d'un double monochromateur dont le schéma est présenté sur la Figure 3.8. La lumière est dispersée une première fois par un prisme en CaF_2 qui possède de très bonnes caractéristiques de transmission dans l'UV : ce pré-monochromateur joue le rôle de filtre ne laissant passer qu'une section limitée du spectre contenant la longueur d'onde souhaitée pour l'envoyer sur une fente intermédiaire. Cette fente correspond à la fente de sortie du pré-monochromateur et à la fente d'entrée du deuxième monochromateur de type Echelle haute résolution.

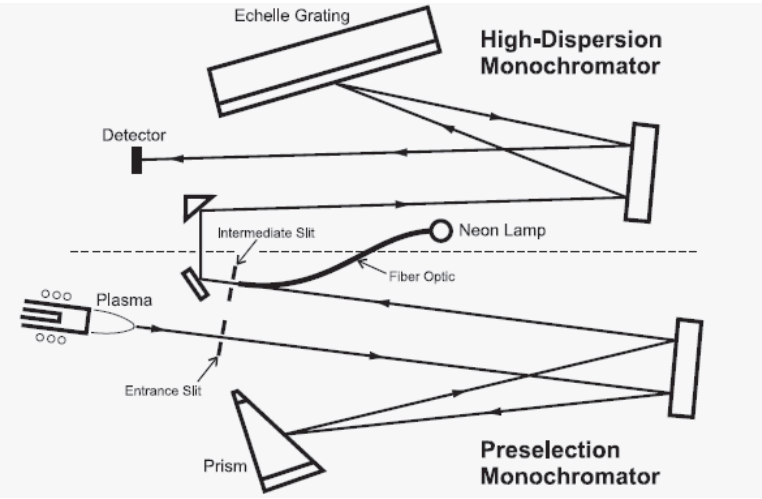


Figure 3.8 : Schéma du spectromètre de l'ICP-AES.

Ce système optique permet d'atteindre des vitesses de balayage plus élevées que pour les spectromètres séquentiels classiques (balayage de la gamme de longueur d'onde **160-900 nm** en moins de 3 secondes) avec une excellente résolution **(<0.009 nm à 200 nm**). De plus, l'appareil possède un système optique permettant la visualisation du plasma en axial et/ou en radial pour une plus grande flexibilité. L'ensemble est équipé d'un détecteur ICCD (Illuminated Charge-Coupled Device) composé de 2 segments photosensibles, l'un pour la mesure analytique et l'autre qui sert de référence en longueur d'onde via une lampe néon

référence injectée sur le trajet optique et dispersée par le réseau Echelle. Le détecteur collecte simultanément le spectre de l'élément analysé et le spectre du fond dans la zone d'intérêt permettant une correction de fond immédiate pour une meilleure précision et une plus grande rapidité d'analyse.

II - Description des techniques d'analyses utilisées

II.1 - Microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations de la surface des échantillons utilisés ainsi que celles des aérosols générés par ablation laser après collection sur filtres ont été réalisées à l'aide d'un **microscope électronique à balayage** équipé d'un **canon d'électrons à émission de champ** (FEG en anglais pour Field Emission Gun) doté d'une cathode chaude (MEB-FEG 7000F, Jeol).

Le principe du canon à émission de champ est d'utiliser une cathode de tungstène recouverte de zircon à pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 1 à 7 kV entre la pointe et l'anode. Un champ électrique intense est ainsi crée par "**effet de pointe**" à l'extrémité de la cathode et permet l'extraction des électrons par effet tunnel. De plus, l'émission de champ est assistée thermiquement *i.e.* le fil de tunsgtène est chauffé à 1500 K ce qui permet une très grande stabilité de l'émission. Des tensions d'accélération de l'ordre de 10 à 30 kV sont appliquées et déterminent l'énergie des électrons du faisceau. Avec un MEB-FEG, la densité d'électrons produits est ainsi plus importante et le courant disponible plus élevé (jusqu'à 100 nA) comparé à un MEB classique (1 nA). L'effet de pointe rend la source d'émission des électrons très petite (sphère de 3 à 5 nm) et permet d'obtenir un faisceau d'électrons plus fin pour une meilleure résolution (200000) par rapport à un microscope classique (5000-100000).

L'interaction de la matière avec les électrons bombardant la surface de l'échantillon permet d'accéder à des informations différentes selon le type de particules analysées. Le mode de fonctionnement classique du microscope est l'**imagerie en électrons secondaires** (Mode SEM en anglais : Secondary Electron Microscopy) qui permet d'obtenir une information topographique provenant des électrons réémis en extrême surface (couche inférieure à 10 nm). L'**imagerie en électrons rétrodiffusés** (Mode BSE en anglais : Back Scattered Electrons) correspond à un autre mode de fonctionnement qui permet d'accéder à une information de contraste chimique et ainsi d'établir des cartographies avec une résolution spatiale d'environ

100 nm. Enfin, l'analyse de l'émission des photons X à l'aide d'un détecteur **EDS** (Energy Dispersive Spectroscopy) permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon sur une sphère de 1 à 2 µm.

II.2 - Microscope interférométrique

Le microscope interférométrique est une technique permettant d'établir des profils 3D de l'état de surface d'un échantillon et notamment de déterminer les dimensions des cratères formés par ablation laser dans notre cas.

Le principe de mesure est basé sur l'interférométrie en lumière blanche couplée à la microscopie optique (interféromètre de type Mirau [13]). Le système est composé d'une source lumineuse, d'un objectif interférométrique et d'un système de translation piézoélectrique selon l'axe vertical (Figure 3.9).

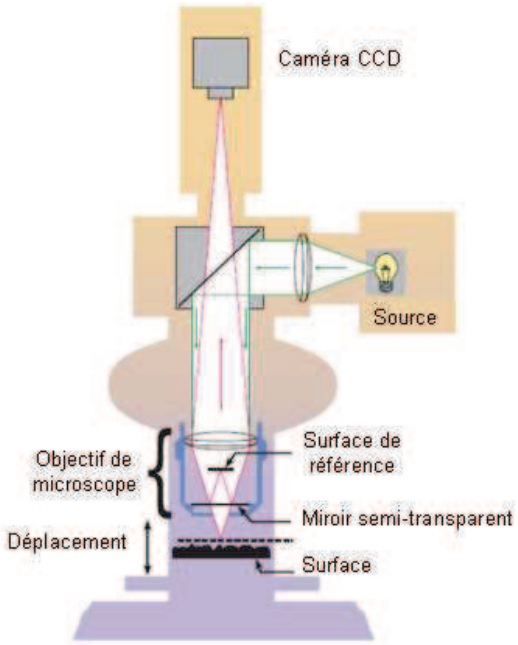


Figure 3.9 : Schéma de fonctionnement du microscope interférométrique.

Le faisceau de lumière blanche émis par la source est divisé en deux : une partie du faisceau est dirigée vers la surface de l'échantillon au travers de l'objectif de microscope, l'autre partie est réfléchie par un miroir de référence situé dans l'objectif interférométrique. Les deux faisceaux réfléchis se recombinent grâce au miroir semi-réfléchissant et le faisceau résultant est mesuré par un photodétecteur. Des **franges d'interférences** se créent en fonction de la différence de phase induite par la différence de marche entre les deux faisceaux (Figure

3.10) : les franges blanches correspondent à l'intensité maximale obtenue lorsque les deux demi-faisceaux arrivent en phase et les franges noires quand ils sont en opposition de phase.

Lors d'une mesure, l'échantillon est déplacé verticalement à l'aide du système de translation piézoélectrique. Les variations d'intensité lumineuse des franges qui balayent la surface de l'échantillon sont mesurées sur la caméra CCD en fonction de la position verticale de l'échantillon. Il est ainsi possible de calculer des hauteurs pour chaque point de l'image de la caméra à partir de la déformation du front d'onde et de reconstruire de proche en proche le relief de la surface analysée.

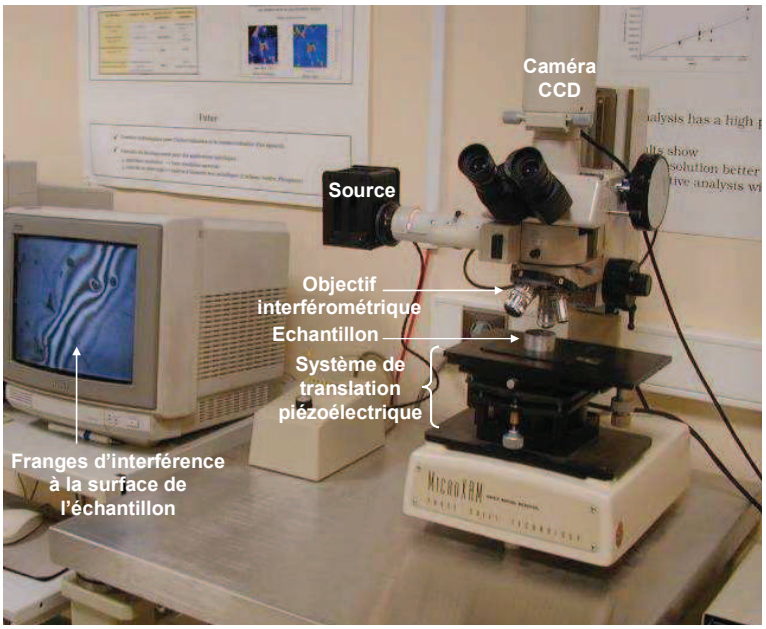


Figure 3.10 : Image du microscope interférométrique (MicroXam, Phase Shift Technology, USA).

L'observation des cratères d'ablation est effectuée avec un grandissement 40, de résolution latérale 0,55 × 0,66 µm selon l'axe x et y respectivement. La résolution en profondeur est de quelques nanomètres pour une surface parfaitement polie et la profondeur maximale d'observation est de 100 µm. Les mesures en profondeur sont limitées par l'ouverture numérique de l'objectif utilisé. Un angle limite d'inclinaison de la surface de l'échantillon par rapport à l'horizontale est défini par l'ouverture numérique (supérieur à 15° par rapport au plan horizontal pour l'objectif de grandissement 40). Entre 0 et 15° d'inclinaison, l'intensité lumineuse réfléchie diminue régulièrement et pour des pentes plus fortes, la lumière réfléchie par la surface ne pénètre plus dans l'objectif. Dans le cas où la lumière n'est pas détectée pour un point, une interpolation des données est possible mais elle peut engendrer des erreurs sur les mesures. Le logiciel Mapview accompagnant le microscope permet de déterminer les dimensions d'un cratère : diamètre, profondeur et volume. La

précision et les incertitudes de mesure sont fortement améliorées lorsque la surface de l'échantillon à analyser est polie et réfléchissante. Avec l'objectif utilisé, la répétabilité de mesure de volume sur un même cratère est de l'ordre de 2 % [6].

II.3 - Impacteur Electrique Basse Pression

L'ELPI pour Electrical Low Pressure Impactor est un impacteur en cascade qui permet de séparer les particules en fonction de leur **diamètre aérodynamique** et ainsi de déterminer la distribution granulométrique d'un nuage d'aérosols. Le principe de la séparation en taille est basé sur la classification des particules en fonction de leur inertie. En effet, une particule est plus ou moins fortement soumise à une force d'inertie en fonction de sa masse et a tendance à effectuer un trajet direct alors qu'un flux de gaz va être dévié par un obstacle. Ainsi, les particules les plus légères vont traverser l'obstacle, *i.e.* le plateau d'impaction, et venir s'impacter sur l'étage suivant. Les particules sont chargées électriquement lors de leur introduction dans l'appareil et le courant généré lors de l'impaction des particules est détecté.

L'appareil ELPI utilisé (DEKATI, Ecomesure, France) permet de mesurer une distribution en taille de particule comprise entre **30 nm et 10 µm voire jusqu'à 7 nm** avec l'utilisation d'un étage supplémentaire (étage de filtration). L'impacteur est constitué de 3 blocs : un chargeur corona, d'une colonne d'impaction comportant 12 étages (13 lorsque l'étage de filtration est rajouté) et d'un électromètre multi-canaux. Le schéma de fonctionnement de l'appareil est présenté sur la Figure 3.11.

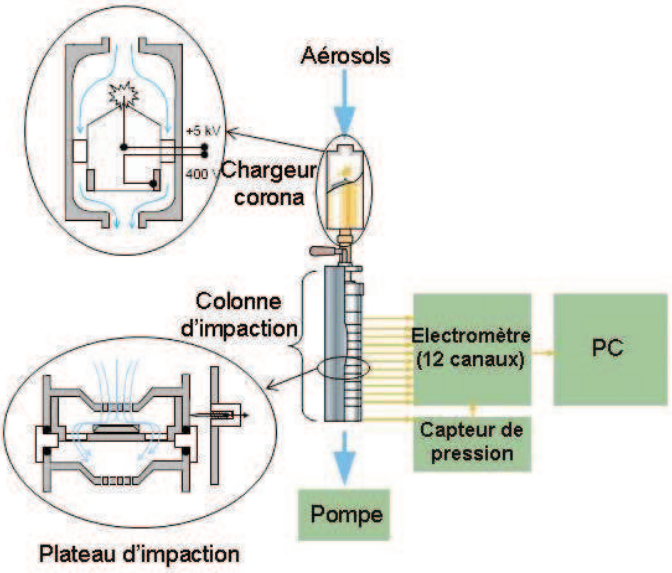


Figure 3.11 : Schéma de fonctionnement d'un impacteur électrique basse pression.

II.3.1 - Chargeur corona

Le chargeur est constitué d'une électrode de tungstène en forme d'aiguille portée à un haut potentiel (environ 5kV) : une **décharge corona** générée par l'ionisation du milieu ambiant se produit entre l'électrode métallique et les parois du chargeur. Un plasma est alors créé au niveau de la pointe de l'aiguille et les charges électriques se propagent par collision des ions vers les molécules de gaz neutres. Les particules d'aérosols entrant dans le champ ainsi formé sont chargées électriquement. Dans le cas où l'étage de filtration n'est pas utilisé, une tension de 400 V est appliquée sur les parois du chargeur : cette valeur correspond à la tension nécessaire pour capter les particules de diamètre inférieur à 30 nm qui sont ainsi éliminées et n'entrent pas dans la colonne d'impaction. Cette tension est nulle lorsque l'étage de filtration est ajouté et les particules inférieures à 30 nm s'impactent sur le dernier étage.

II.3.2 - Colonne d'impaction

Une fois chargées, les particules pénètrent dans la colonne d'impaction où elles sont séparées en fonction de leur diamètre aérodynamique. Les douze étages de l'appareil sont composés de plaques percées de trous dont le diamètre décroît le long de la colonne. Chaque étage est caractérisé par un diamètre de coupure D_{50} (cut-off) qui se définit comme le diamètre pour lequel 50 % des particules de la taille donnée sont recueillies sur la plaque nominale. Les plus grosses particules sont donc impactées sur les premières plaques alors que les plus petites atteignent les derniers plateaux (Figure 3.12). A la sortie de la première plaque, pour une vitesse V_1, les particules de masse élevée m_1 sont impactées. Puis la vitesse du flux augmente du fait de la réduction du diamètre d'entrée de la plaque suivante ($V_2 > V_1$) et les particules de masse inférieure sont impactées. La même opération est répétée jusqu'à la plaque finale. Le tri est correct si les particules ont des densités voisines et dans ce cas, le tri par masse est équivalent au tri par volume *i.e.* par diamètre aérodynamique.

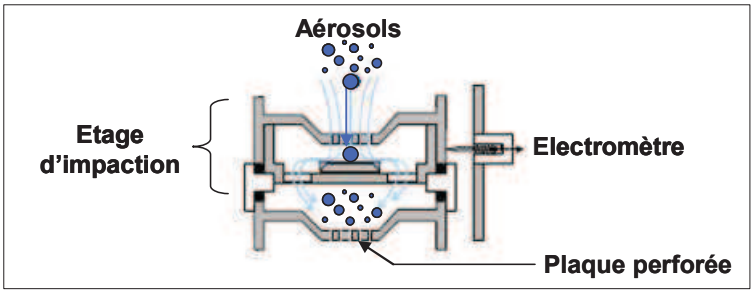


Figure 3.12 : Schéma d'un étage d'impaction de l'ELPI.

Ce type d'appareil nécessite des étalonnages fréquents des diamètres de coupure à l'aide d'aérosols étalons. Le point délicat dans l'analyse par ELPI est la constance du débit, car toute variation demande un nouvel étalonnage. Le modèle d'impacteur utilisé a été étalonné pour un débit nominal de fonctionnement à 10 $L.min^{-1}$, donc son utilisation doit se faire impérativement à ce débit. Une pompe à vide en sortie de colonne assure l'introduction des particules dans la colonne au débit fixé.

II.3.3 - Détection électrique

Les différents étages de l'impacteur sont isolés électriquement les uns des autres et chaque étage est connecté individuellement à un électromètre amplificateur de courant. L'impaction des particules chargées génère un courant électrique pour chaque canal, proportionnel au nombre de particules collectées et donc à la concentration de particules dans la gamme de taille. Les valeurs de courant mesurées simultanément pour chaque étage sont ensuite converties en une concentration en nombre (en fonction du diamètre aérodynamique) en utilisant la fonction de réponse préalablement calibrée entre la taille et la charge de la particule. Celle-ci est évaluée en fonction du diamètre moyen des particules pour chaque plateau séparément.

L'appareil est également équipé d'une pompe "flush" permettant de fixer le zéro des électromètres en introduisant de l'air préalablement filtré. L'ensemble est contrôlé par ordinateur à l'aide du logiciel ELPIVI 3.1.

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter le montage de microablation laser ICP-AES/LIBS développé dans ces travaux ainsi que les techniques d'analyse sélectionnées dans le but de mener une étude approfondie sur les différents aspects de l'interaction laser/matière, étude qui va être décrite dans le chapitre suivant.

REFERENCES

[1] Geertsen C., Briand A., Chartier F., Lacour J. L., Mauchien P., Sjostrom S., Mermet J. M. *Comparison between Infrared and Ultraviolet-Laser Ablation at Atmospheric-Pressure - Implications for Solid Sampling Inductively-Coupled Plasma Spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1994,** 9, (1), 17-22.

[2] Figg D., Kahr M. S. *Elemental fractionation of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Applied Spectroscopy **1997,** 51, (8), 1185-1192.

[3] Mao X. L., Russo R. E. *Optimization and calibration of laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by measuring vertical spatial intensity profiles*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (2), 177-182.

[4] Semerok A., Dutouquet C. *Ultrashort double pulse laser ablation of metals*. Thin Solid Films **2004,** 453-54, 501-505.

[5] Geertsen C. *Etude de la microablation laser à pression atmosphérique en vue de la cartographie élémentaire des solides*. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 1996.

[6] Salle B. *Etude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides*. Université d'Orléans, Orléans, 1999.

[7] Chaleard C., Mauchien P., Andre N., Uebbing J., Lacour J. L., Geertsen C. *Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (2), 183-188.

[8] Geertsen C., Lacour J. L., Mauchien P., Pierrard L. *Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1996,** 51, (11), 1403-1416.

[9] Liu H. C., Mao X. L., Yoo J. H., Russo R. E. *Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1999,** 54, (11), 1607-1624.

[10] Rieger G. W., Taschuk M., Tsui Y. Y., Fedosejevs R. *Laser-induced breakdown spectroscopy for microanalysis using submillijoule UV laser pulses*. Applied Spectroscopy **2002,** 56, (6), 689-698.

[11] Multari R. A., Foster L. E., Cremers D. A., Ferris M. J. *Effect of sampling geometry on elemental emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Applied Spectroscopy **1996,** 50, (12), 1483-1499.

[12] Menut D., Fichet P., Lacour J. L., Rivoallan A., Mauchien P. *Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples*. Applied Optics **2003,** 42, (30), 6063-6071.

[13] Charron J. L., Mesures sans contacts: Méthodes optiques. *Techniques de l'ingénieur*.

CHAPITRE 4 : ANALYSE ET CARACTERISATION DES AEROSOLS PRODUITS PAR ABLATION LASER. ETUDE D'UN SYSTEME MODELE: LES LAITONS..... 67

I - Etude des cratères d'ablation 68
I.1 - Conditions expérimentales 68
I.2 - Effet de l'énergie laser sur les profils de cratères d'ablation..... 69
I.3 - Discussion sur les mécanismes de formation des particules 70
I.4 - Effet du nombre de tirs laser sur les cratères d'ablation..... 72
II - Distribution granulométrique et composition des aérosols..... 76
II.1 - Conditions expérimentales 76
II.2 - Caractérisation de la morphologie des particules..... 79
II.3 - Distribution granulométrique des particules 82
II.4 - Composition élémentaire des particules..... 88
III - Etude du transport des particules..... 92
III.1 - Effet de la position d'échantillonnage laser dans la cellule d'ablation 92
III.2 - Détermination de l'efficacité d'extraction totale de la cellule d'ablation 96
III.2.1 - Définition 96
III.2.2 - Conditions expérimentales..... 98
III.3 - Résultats et discussion 99
IV - Modélisation des flux de particules dans la cellule d'ablation 104
IV.1 - Approche et mise en œuvre 104
IV.1.1 - Code elsA..... 104
IV.1.2 - Equations de Navier-Stokes..... 105
IV.1.3 - Maillage et conditions limites..... 106
IV.1.4 - Code DSMC..... 107
IV.2 - Résultats et discussion 112
IV.2.1 - Analyse en ablation continue..... 115
IV.2.2 - Analyse au tir à tir..... 117
IV.2.3 - Modification de la géométrie..... 118
V - Bilan de matière et fractionnement élémentaire 120
V.1 - Rinçage de la cellule d'ablation et des tuyaux de transport..... 121
V.1.1 - Mode opératoire 121
V.1.2 - Résultats 121
V.2 - Bilan de matière sur la chaîne analytique 123
V.3 - Discussion sur le fractionnement élémentaire..... 126

Conclusion..... 127
REFERENCES 129

CHAPITRE 4 : ANALYSE ET CARACTERISATION DES AEROSOLS PRODUITS PAR ABLATION LASER. ETUDE D'UN SYSTEME MODELE: LES LAITONS

L'objectif de cette étude est de caractériser le processus d'ablation laser qui intervient dans les conditions expérimentales de microablation mis en place pour ces travaux (montage, paramètres laser, cellule d'ablation, etc.). En effet, la principale limitation de l'analyse par ablation laser couplée à un ICP réside dans les problèmes de fractionnement élémentaire rencontrés de manière récurrente dans la littérature. Ce phénomène aboutit à une différence de stœchiométrie entre l'aérosol analysé dans la torche à plasma de l'ICP par rapport à la composition initiale de l'échantillon et pose des problèmes au niveau analytique. La réduction des effets thermiques du laser sur la matière par l'utilisation de laser de durée d'impulsion brève (picoseconde ou femtoseconde) permet de minimiser le fractionnement pour obtenir une composition chimique de l'aérosol proche de la stœchiométrie de l'échantillon d'origine [1]. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la taille et la quantité de particules produites lors de l'ablation laser représentent un paramètre prépondérant de ce fractionnement. Très peu d'études sur la caractérisation des aérosols ayant été menées pour des tailles de cratère inférieures à 10 µm, ces conditions particulières à notre travail peuvent réduire ce fractionnement. Le but de cette première partie est d'étudier s'il y a fractionnement élémentaire dans les conditions d'ablation laser utilisées et si oui, de comprendre à quel niveau de l'analyse ce processus intervient.

Le choix de la matrice s'est porté sur un matériau métallique, matrice bien connue en ablation laser, et plus particulièrement sur les laitons qui sont fortement sujets au phénomène de fractionnement élémentaire [2]. En effet, de nombreuses études ont montré une vaporisation préférentielle du zinc par rapport au cuivre due à des propriétés physiques différentes des deux éléments [3]. Les faibles températures de fusion et d'ébullition du zinc par rapport au cuivre (respectivement T_f = 420°C et $T_{éb}$ = 907°C pour Zn, T_f = 1085°C et $T_{éb}$ = 2562°C pour Cu) sont la cause principalement avancée pour expliquer un enrichissement en zinc de la matière ablatée par rapport à la composition initiale de l'échantillon. L'objectif de cette étude étant de comprendre le phénomène d'ablation intervenant dans la configuration utilisée, il est intéressant de choisir une matrice très sensible au fractionnement élémentaire pour mettre en évidence les problèmes causés lors de l'ablation laser.

Dans un premier temps, la composition des aérosols, formés dans nos conditions opératoires sur un échantillon de laiton, a été étudiée tout au long de la chaîne analytique. Les cratères d'ablation générés sur cette matrice ont été observés au MEB et au profilomètre ainsi que les particules formées, après séparation en fonction de leur taille. La distribution granulométrique, la morphologie et la composition chimique des particules ont également été étudiées. De plus, le comportement des aérosols au sein de la cellule d'ablation a été décrit par CFD (Computer Fluid Dynamics) pour une meilleure compréhension du transport des particules. Enfin, un bilan de matière a été effectué sur l'ensemble de la chaîne analytique pour comprendre comment s'opère le fractionnement élémentaire au cours d'une mesure analytique.

I - Etude des cratères d'ablation

L'observation des cratères d'ablation donne des informations sur l'interaction laser/matière et sur les mécanismes entrant en jeu lors de l'éjection de la matière et de la formation des particules. L'évaluation des dimensions des cratères en termes de diamètre, de profondeur et de volume permet de déterminer la résolution spatiale atteinte et la quantité de matière ablatée par tir dans les conditions expérimentales employées.

I.1 - Conditions expérimentales

L'interaction laser/matière a été étudiée sur une matrice laiton NIST (Cu 67,41 %, Zn 32,2 % en masse contenant également Pb, Sn, Fe, Ni) pour un tir laser unique à trois énergies incidentes différentes. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 4.1.

Paramètres d'ablation	
Longueur d'onde	266 nm
Durée d'impulsion	4 ns
Diamètre du spot	5 µm
Éclairement	5, 7 et 10 $GW.cm^{-2}$
Gaz environnant	Argon

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales pour l'étude des cratères d'ablation.

Préparation des échantillons

Pour des mesures précises de volume de cratères au microscope interférométrique, les échantillons sont polis jusqu'à 1 µm à l'aide de papiers abrasifs puis avec des solutions de

pâte diamantée contenant des grains en suspension de différentes tailles. Les surfaces sont ensuite nettoyées avec de l'éthanol pour éviter des piqûres de corrosion.

I.2 - Effet de l'énergie laser sur les profils de cratères d'ablation

Les profils de cratères obtenus pour les trois énergies laser testées montrent que le diamètre d'interaction laser/cible est typiquement de 5 µm pour un tir laser unique sur une matrice laiton (Figure 4.1) et que la profondeur varie entre 3 et 4 µm selon l'énergie appliquée. Les cratères sont composés d'un cratère central en forme de cône entouré de rebords de matière fondue. L'élargissement des cratères au niveau de la surface correspond à la distribution spatiale en intensité du laser. En effet, le profil d'intensité du faisceau est de type Gaussien ce qui signifie que l'énergie est supérieure au centre de la distribution alors qu'en périphérie, l'énergie est plus faible et ne suffit pas pour ablater le matériau. Ce type de distribution s'oppose à une distribution de type "top-hat" (créneau) pour laquelle la distribution spatiale en énergie est uniforme. Dans notre cas, le faisceau laser est filtré spatialement à l'aide d'un diaphragme ce qui permet de s'approcher d'une distribution de type "top-hat". Le fait que la largeur des cratères augmente légèrement avec l'éclairement suggère une faible interaction du plasma avec la matière. En effet, les dimensions du plasma formé à forte énergie laser augmentent et celui-ci commence à éroder la surface en raison de l'augmentation de la température et de la pression au niveau de l'interface. L'interaction laser/matière n'est plus entièrement maîtrisée car l'interaction plasma/matière n'est plus négligeable. Ce phénomène s'accentue pour des énergies laser supérieures et dégrade ainsi la résolution spatiale de la technique.

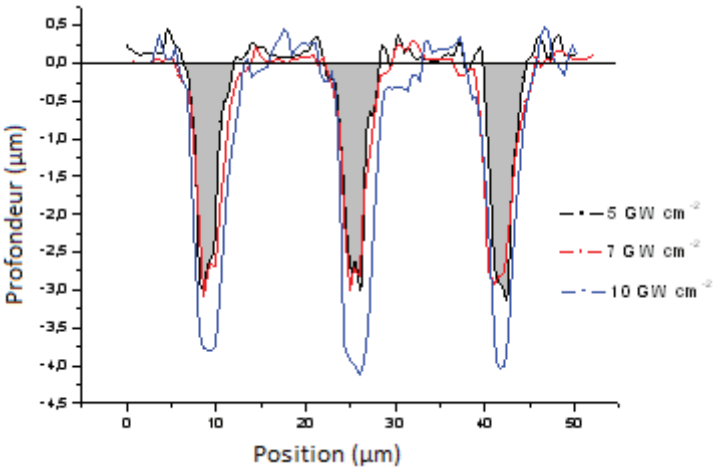


Figure 4.1 : Superposition des cratères obtenus à 3 éclairements différents: 5, 7 et 10 GW.cm^{-2} sur un laiton. La surface de l'échantillon a été prise comme référence pour le calcul de volume par le logiciel.

Le volume des cratères a été évalué à l'aide du logiciel Mapvue 3.16 du microscope interférométrique MicroXam. Les quantités de matière et d'atomes ablatés ont été déterminées à partir de ces volumes, de la densité, de la masse molaire et de la composition élémentaire de l'échantillon initial. Les valeurs obtenues pour chaque éclairement sont reportées dans le Tableau 4.2.

Éclairement ($GW.cm^{-2}$)	Volume d'un cratère (μm^3)	Masse ablatée (ng)	Nombre d'atomes ablatés	Masse de Cu ablatée (ng)	Nombre d'atomes de Cu ablatés	Masse de Zn ablatée (ng)	Nombre d'atomes de Zn ablatés
5	26*	0,22	2,0E+12	0,15	1,5E+12	0,07	6,6E+11
7	31*	0,26	2,5E+12	0,18	1,7E+12	0,08	7,9E+11
10	60*	0,50	4,7E+12	0,34	3,3E+12	0,16	1,5E+12

*: Mesures réalisées sur 15 cratères différents obtenus par un tir laser individuel (RSD 5-7 %).

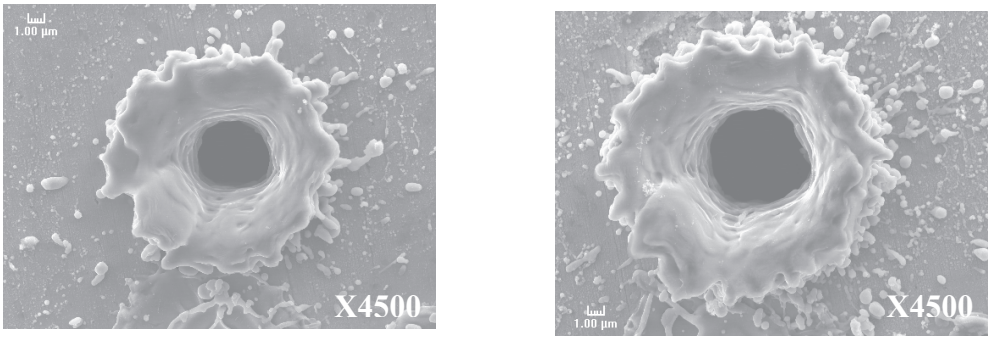
Tableau 4.2 : Volume, masse et nombre d'atomes ablatés par un tir laser unique sur une matrice laiton à 3 éclairements différents (5, 7 et 10 $GW.cm^{-2}$).

Ces valeurs, calculées à partir de la mesure du volume situé sous la surface de l'échantillon, ne prennent pas en compte la quantité de matière immédiatement redéposée autour du cratère après ablation laser. Les mêmes calculs basés sur la mesure du volume au dessus de la surface de l'échantillon ne sont pas applicables car la densité du redépôt est totalement inconnue et sa composition est très probablement différente de la composition originale de l'échantillon. Ainsi, les quantités de Cu et Zn quittant l'échantillon, et donc disponibles pour être transportées vers l'ICP, sont en réalité inférieures aux valeurs du Tableau 4.2. La quantité de matière redéposée sur l'échantillon sera discutée dans le bilan de matière présenté dans la partie V de ce chapitre.

I.3 - Discussion sur les mécanismes de formation des particules

L'aspect des cratères a été observé au MEB (Figure 4.2) pour obtenir des informations sur les mécanismes d'ablation laser entrant en jeu dans le cas de la microablation. Des gouttelettes de matière, éjectées en périphérie des cratères d'ablation, indiquent que la matière solide est expulsée sous forme liquide et le brutal refroidissement du matériau, à la fin de l'impulsion laser, solidifie la matière en fusion. La Figure 4.2 présente un cratère d'ablation obtenu après une série de tir laser au même endroit sur un échantillon de laiton. La superposition des tirs laser permet de mettre en évidence la présence de rebords sous forme de liquide solidifié et de gouttelettes de différentes tailles, immédiatement redéposées autour du cratère, mais dont la quantité diminue rapidement en dehors de la périphérie du cratère. Cette

diminution indique que les particules les plus grosses se redéposent autour du cratère dès leur éjection alors que les particules de diamètre inférieur sont vraisemblablement entraînées par le flux d'argon hors de la cellule. Les tirs laser successifs dans le même cratère amplifient la quantité de matière redéposée et donc les dimensions des rebords : à mesure que le nombre de tirs augmente, la profondeur augmente, rendant l'éjection de la matière en dehors du cratère plus difficile. Elle s'accumule alors en surface au lieu d'être éjectée immédiatement.



a) 5 GW.cm^{-2} **b) 10 GW.cm^{-2}**

Figure 4.2: Image MEB de cratères obtenus après une série de tir laser successifs sur une matrice laiton pour un éclairement de: a) 5 GW.cm^{-2}; b) 10 GW.cm^{-2}.
(SEM – 15 kV)

Les différents mécanismes d'éjection de matière envisageables ont été décrits en détail dans l'étude bibliographique et leurs probabilités d'intervenir dans les conditions expérimentales utilisées ici vont être évaluées. La forme de "volcan" des cratères et la présence de particules autour de la couronne indiquent que les particules sont formées à partir d'une couche liquide éjectée du centre de la zone d'interaction du cratère vers les bords. Les différentes tailles de particules visibles en périphérie montrent que plusieurs processus de formation des particules peuvent intervenir lors de l'éjection de matière : la projection de fines gouttelettes ("hydrodynamic sputtering"), l'éjection par éclatement du matériau ("spallation sputtering") et l'explosion de phase. Ces trois mécanismes génèrent des particules parfaitement sphériques de taille nanométrique à micrométrique et sont souvent rencontrées dans le cas de l'ablation des métaux. Néanmoins, il est peu probable que le mécanisme d'explosion de phase participe ici à la formation de particules. En effet, il se rencontre pour de forts éclairements de la cible et se caractérise par une augmentation soudaine du taux d'ablation. Yoo *et al.* [4, 5] ont montré que le seuil d'éclairement, au-delà duquel intervient ce processus d'éjection de matière, diminue avec la taille de la tache laser et la longueur d'onde. Pour une cible de silicium, la valeur seuil a été déterminée à 22 GW.cm^{-2} avec un laser

nanoseconde émettant à 266 nm pour une taille de cratère comprise entre 18 et 35 µm. La taille des particules générées dans leurs conditions a été évaluée par ombroscopie et est de l'ordre de 10 à 30 µm selon la taille de la tache laser. Etant donné que les éclairements utilisés dans nos conditions expérimentales sont plus faibles, que le taux d'ablation n'est pas significativement augmenté à plus forte énergie laser et qu'aucune particule de diamètre supérieur au micron n'est observée, il est donc peu probable que ce mécanisme intervienne ici. Les résultats obtenus par Gojani *et al.* sur une cible de cuivre confirment notre hypothèse, le phénomène d'explosion de phase n'ayant été observé qu'à des éclairements supérieurs à 100 $GW.cm^{-2}$ [6].

Le processus de décollement de particules solides ("solid exfoliation") n'intervient probablement pas non plus pour ce type de matériau car la morphologie des particules en périphérie de cratère présente un aspect régulier. L'analyse de la distribution granulométrique et de la morphologie des aérosols produits par microablation permettront de compléter l'étude des mécanismes de formation des particules sur notre cible.

Ainsi, les observations montrent que, dans nos conditions expérimentales, le processus de microablation laser est dominé par les effets thermiques du laser sur le matériau. Ce phénomène thermique est fortement réduit par l'utilisation d'impulsions laser brèves (picoseconde ou femtoseconde), dont la durée est inférieure au temps de relaxation des réseaux du matériau, ce qui permet de diminuer voire de supprimer les dommages thermiques causés au matériau par l'ablation [7]. Par contre, dans le cas de la microsonde laser (par opposition à la macroablation où les cratères sont de l'ordre de la centaine de microns), les interactions laser/matière et laser/plasma s'apparentent à celles intervenant avec un laser d'impulsion femtoseconde, l'efficacité d'ablation de la microsonde en impulsion nanoseconde est, par conséquent, proche de celle obtenue en femtoseconde [8]. Les effets purement thermiques sont eux, par contre, les mêmes que ceux rencontrés classiquement en impulsion nanoseconde.

I.4 - Effet du nombre de tirs laser sur les cratères d'ablation

La quantité de matière ablatée par un tir laser étant particulièrement faible dans les conditions de microablation, la possibilité d'appliquer plusieurs tirs laser par cratère a été étudiée. L'objectif est d'augmenter la quantité de matière ablatée pour augmenter la

sensibilité de la détection mais d'une part, sans dégrader la résolution spatiale et d'autre part, en gardant une profondeur acceptable pour conserver une information localisée. Cette solution a déjà été envisagée précédemment au laboratoire par Geertsen *et al.* mais dans des conditions opératoires différentes [9]. Dans notre cas, le nombre de tirs laser par cratère a été modifié entre 1 et 30 pour les 3 énergies testées précédemment : 3,7 – 5,6 et 7,8 µJ sur la cible de laiton. Le profil des cratères a été mesuré à l'aide du profilomètre pour déterminer l'influence du nombre de tirs laser et de l'énergie laser sur les dimensions du cratère. Sur la Figure 4.3, la profondeur et le diamètre des cratères sont présentés en fonction du nombre de tir par cratère pour une énergie laser de 3,7 µJ sur la cible.

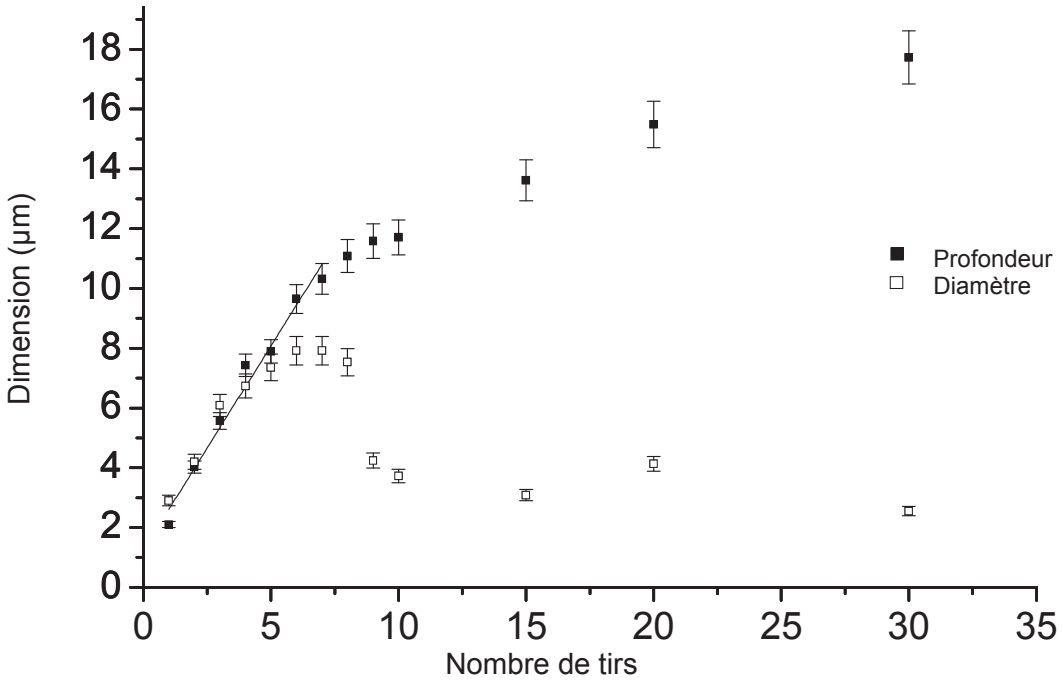


Figure 4.3 : Evolution de la profondeur et du diamètre des cratères en fonction du nombre de tirs laser appliqués par cratère (E = 3,7 µJ/tir). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type expérimental moyen sur 10 mesures.

Comme le montre la Figure 4.3, lorsque le nombre de tirs laser augmente, le diamètre du cratère ne dépasse pas 8 µm alors que la profondeur est multipliée par un facteur 5 entre le premier et le septième tir laser. L'augmentation des volumes, évalués à l'aide du logiciel du profilomètre, et par conséquent, de la masse ablatée correspondante, montrent que le gain sur ces deux grandeurs atteint un facteur 12 lorsque 7 tirs laser sont appliqués au même cratère. La Figure 4.3 présente une évolution linéaire de la profondeur du cratère, jusqu'à 7 tirs dans nos conditions expérimentales, en accord avec des résultats obtenus précédemment dans notre laboratoire [9]. Après 7 tirs laser par cratère, la pente de la droite change et le diamètre des cratères diminue. Le même comportement s'observe pour les deux autres énergies laser pour

lesquelles le diamètre du cratère n'excède pas 10 µm. Le changement de la courbe de réponse de la profondeur en fonction du nombre de tirs s'explique par une perte d'efficacité d'ablation. En effet, au fur et à mesure que la profondeur augmente, la surface de l'échantillon, qui correspond alors au fond du cratère, sort de la profondeur de champ de l'objectif du microscope employé pour focaliser le faisceau laser. Par conséquent, la plus faible pente de la droite observée pour un nombre de tirs laser supérieurs à 7 provient d'un creusement du matériau par le laser moins efficace qui se traduit par une profondeur de cratère plus faible.

Par ailleurs, une diminution du diamètre des cratères a été observée pour un nombre de tir laser supérieurs à 7 alors que l'énergie apportée est plus forte. Cette observation peut être interprétée comme la conjonction de plusieurs facteurs affectant l'éjection de la matière. D'abord, comme expliqué précédemment, lorsque la profondeur augmente, l'efficacité d'ablation diminue et l'éjection de matière ablatée devient donc plus difficile. Cette quantité réduite de matière éjectée explique partiellement les plus petites dimensions des cratères. De plus, un plus grand nombre de tirs laser appliqués au même endroit engendre une interaction laser/matière plus longue, qui conduit à la fusion locale de la matière. Sous forme fondue, une partie peut redescendre dans le cratère et se resolidifier en refroidissant, ce qui explique un diamètre de cratère plus faible pour une ablation de longue durée. Enfin, la matière éjectée se retrouve probablement sous une forme chimique différente (oxydes, couche poreuse, etc.) qui peut occuper un volume plus important et donc diminuer les dimensions du cratère.

Les volumes de cratères pour chaque série de tirs laser au même endroit ont été déterminés pour étudier l'effet du nombre de tirs sur la quantité de matière ablatée. Pour les trois énergies testées, une corrélation linéaire du volume en fonction des tirs a été observée jusqu'à 7 tirs laser par cratère. Au-delà, la pente s'infléchit due à l'effet des différents facteurs expliqués précédemment. L'évolution du volume ablaté en fonction du nombre de tirs laser présente une pente différente pour chaque énergie mais lorsque le volume est tracé en fonction de l'énergie laser totale appliquée au cratère (calculée en multipliant l'énergie incidente du faisceau laser par le nombre de tirs), une pente unique est obtenue pour les trois énergies. La Figure 4.4 montre la corrélation linéaire entre le volume de matière ablatée et l'énergie laser totale appliquée sur la cible pour les 7 premiers tirs laser. Les volumes de cratère au-delà de 8 tirs laser n'ont pas été représentés car les mesures au profilomètre ne sont pas précises pour ces cratères à cause de leurs dimensions. En effet, la profondeur devient trop

élevée comparée au diamètre du cratère et la lumière réfléchie par les parois du cratère ne pénètre plus dans l'objectif du profilomètre.

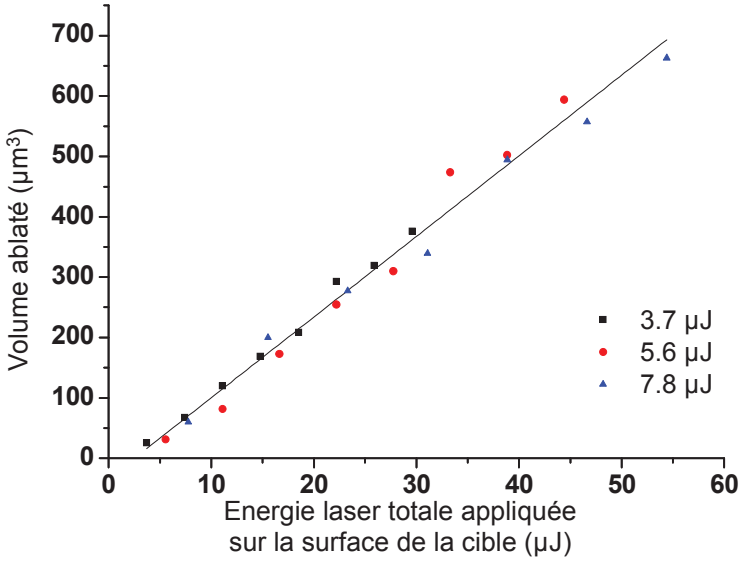


Figure 4.4 : Evolution du volume ablaté par laser en fonction de l'énergie totale appliquée sur la cible.

La linéarité du volume ablaté avec l'énergie laser (Figure 4.4) montre que la surface du matériau absorbe une fraction constante de l'énergie laser. Cela indique que le processus d'ablation laser n'est pas dominé par l'effet d'écrantage du plasma dans les conditions expérimentales utilisées jusqu'à 10 GW.cm^{-2}. La grande ouverture numérique de l'objectif du microscope utilisé limite probablement l'effet d'écrantage en réduisant le claquage dans l'air. De plus, la densité d'atomes dans le volume d'interaction laser/plasma est probablement plus faible que dans les conditions de focalisation classiques (de l'ordre de la centaine de micromètres) réduisant l'écrantage par le plasma en raison de la très petite taille de cratère comparé à la distance que parcourent les atomes pendant l'impulsion laser. Ces résultats sont en accord avec des travaux réalisés précédemment par Geertsen *et al.* en microanalyse par laser [9].

Ainsi, l'observation des cratères a permis de déterminer les dimensions des cratères générées par le système d'ablation laser développé dans ce travail et d'évaluer le volume et donc la quantité de matière ablatée selon l'énergie laser appliquée. L'effet d'écrantage du plasma étant négligeable dans nos conditions de microablation jusqu'à un éclairement élevé (10 GW.cm^{-2}), ces conditions permettent d'atteindre une efficacité d'ablation proche de celle obtenue avec un laser femtoseconde.

II - Distribution granulométrique et composition des aérosols

L'étude bibliographique a mis en évidence le rôle-clé des aérosols sur le phénomène de fractionnement élémentaire et par conséquent, sur l'analyse en LA-ICP. Les conditions particulières de microablation employées dans notre travail peuvent influencer ce fractionnement. Ainsi, l'objectif est, dans un premier temps, de caractériser la matière ablatée par laser dans notre configuration expérimentale (laser, longueur d'onde, énergie, montage optique, cellule, débit, gaz vecteur) en termes de distribution granulométrique des aérosols formés, de morphologie des particules et de composition élémentaire par taille de particules pour comprendre les mécanismes de formation entrant en jeu lors de l'ablation. Si de nombreuses études de caractérisation des aérosols générés par ablation laser ont été menées dans la littérature, principalement sur des échantillons de laiton [1, 10-15], très peu de ces travaux sont réalisés en microablation [16, 17] et aucun à l'aide d'un ELPI. La plupart des groupes travaillent avec des diamètres de cratère entre 50 et 100 µm alors que nos conditions opératoires permettent de descendre à 5 µm de diamètre. Il est donc nécessaire d'étudier les particules générées dans ce cas-là.

II.1 - Conditions expérimentales

Pour effectuer l'analyse de ces aérosols, les conditions de travail ont été sélectionnées pour conserver la bonne résolution spatiale caractéristique du montage (cadence, taille de cratère, énergie laser). Les paramètres ont été fixés pour l'étude et sont présentés dans le Tableau 4.3. De plus, pour un éclairement élevé (supérieur à 0,3 $GW.cm^{-2}$ d'après Mao *et al.* [3]), le processus d'ablation paraît ne plus être dominé par l'évaporation thermique donnant un rapport Cu/Zn proche des valeurs stœchiométriques d'après différents travaux [3, 18]. L'éclairement a été fixé à 4 $GW.cm^{-2}$, ce qui permet de se placer dans des conditions expérimentales pour lesquelles le fractionnement élémentaire est réduit tout en conservant une taille de cratère petite (5 µm).

Laser	Nd :YAG
Longueur d'onde	266 nm
Durée d'impulsion	4 ns
Cadence de tir	5 Hz
Diamètre de spot	5 µm
Éclairement	4 $GW.cm^{-2}$

Tableau 4.3 : Paramètres laser utilisés pour la caractérisation des aérosols.

Les particules induites par ablation laser ont été étudiées à l'aide d'un impacteur électrique basse pression placé à 90 cm de la sortie de la cellule d'ablation. Le montage utilisé est présenté sur la Figure 4.5. Le débit d'argon dans la cellule a été fixé à 1 $L.min^{-1}$ et un complément d'air propre à 9 $L.min^{-1}$ a été ajouté à l'entrée de l'ELPI à l'aide d'un connecteur en T pour atteindre le débit de fonctionnement de l'appareil de 10 $L.min^{-1}$. Les débits sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques et la pression en sortie de colonne est mesurée par l'instrument. Pour un bon fonctionnement de la mesure, la pression doit être de 100 mBar en bas de colonne.

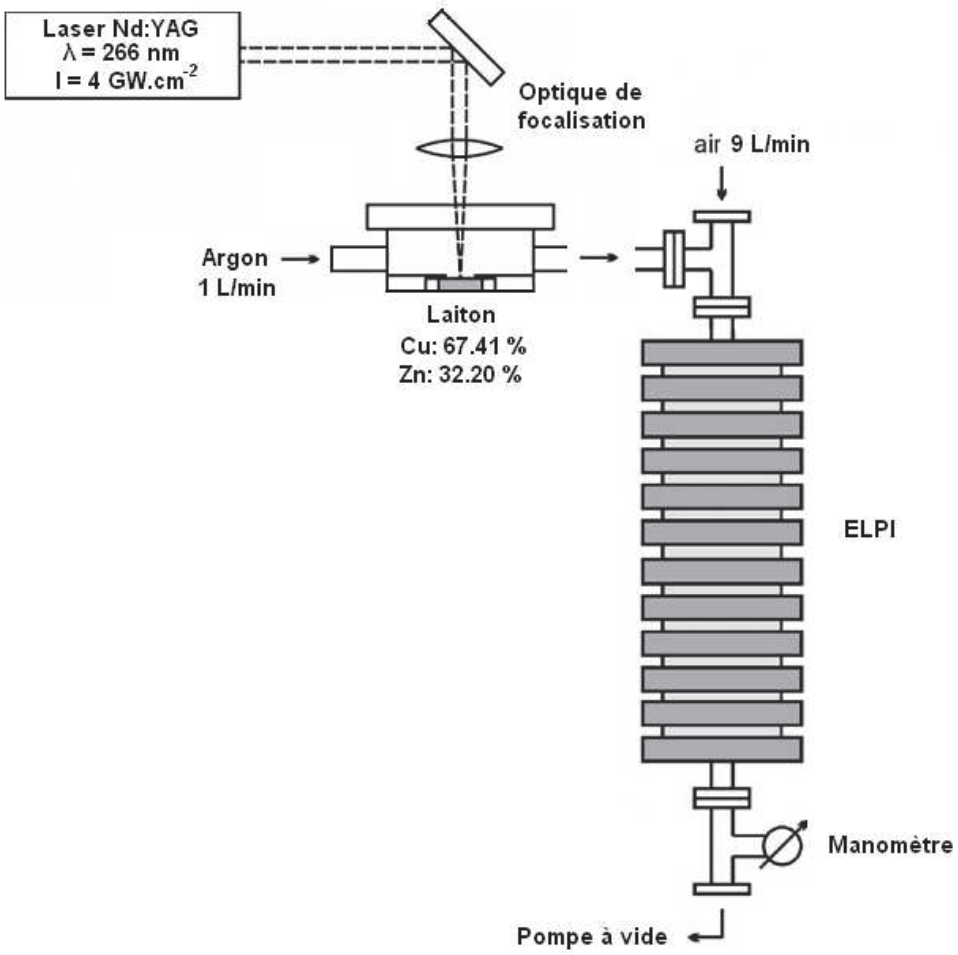


Figure 4.5 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la collection des aérosols générés par ablation laser à l'aide d'un impacteur en cascade (ELPI, Dekati, Ecomesure, France).

Chaque étage d'impaction a été équipé d'un filtre en polycarbonate (Millipore) sur lequel les particules sont collectées et qui est ensuite observé au microscope électronique à balayage (MEB). Un dépôt de carbone est réalisé par évaporation sous vide pour rendre le filtre conducteur, condition indispensable pour l'observation au MEB. Les filtres en polycarbonate sont couramment utilisés dans les différentes études de particules car ils ont

l'avantage de présenter une surface parfaitement lisse et des pores réguliers bien différentiables des éléments à observer pour une visualisation aisée (Figure 4.6). Les plus petites tailles de pores ont été utilisées (0,1 µm de diamètre) mais en impaction, les pores n'ont pas d'importance car les particules ne traversent pas le support comme pour une filtration classique : elles sont déviées du plateau d'impaction si leur taille ne correspond pas à celle du plateau comme expliqué dans la partie sur le fonctionnement de l'ELPI (Chapitre 3, partie II.3).

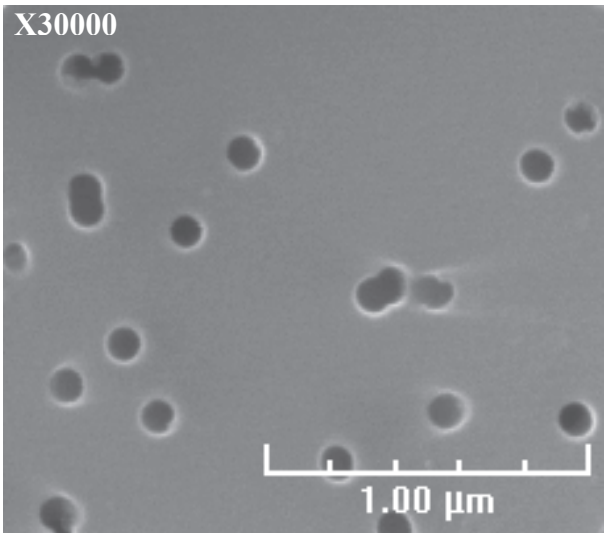


Figure 4.6: Image MEB d'un filtre en polycarbonate vierge.
(SEM - 15 kV)

Pour l'étude de la composition chimique des particules, des filtres en ester de cellulose ont été employés car ils sont plus facilement dissous par attaque chimique comparés aux filtres en polycarbonate. Dans ce cas-là, chaque filtre est mis en solution par attaque chimique avec un mélange d'acide (2 mL HNO_3 + 2 mL d'HCl) dans une bombe en PTFE (Polytétrafluoroéthylène) que l'on chauffe à 100°C dans un bain de sable jusqu'à dissolution complète du filtre. La solution est ensuite récupérée et diluée avec de l'eau déminéralisée ultra pure jusqu'à un volume connu. Un filtre vierge est également mis en solution selon le même protocole et sert de blanc pour connaître les teneurs en éléments contenus dans le filtre avant dépôt de particules. L'ensemble des solutions est analysé par ICP-AES classique pour connaître la masse absolue de Cu et de Zn par plateau d'impaction et donc par taille de particules.

II.2 - Caractérisation de la morphologie des particules

Les observations au MEB (Figure 4.7) montrent que les particules générées sont de forme sphérique pour toutes les tailles de particules rencontrées. La séparation en taille est réalisée correctement car les tailles de particules sont uniformes sur chaque filtre observé, ce qui confirme le bon fonctionnement de l'appareil. Aucune forme de particules autre que sphérique n'a été observée. Les particules se concentrent sur les zones du filtre placées en face des orifices d'accélération comme le montre la Figure 4.7 : la localisation des particules sur le filtre est donc facilitée, comparée à une filtration classique où les particules sont réparties aléatoirement sur le filtre.

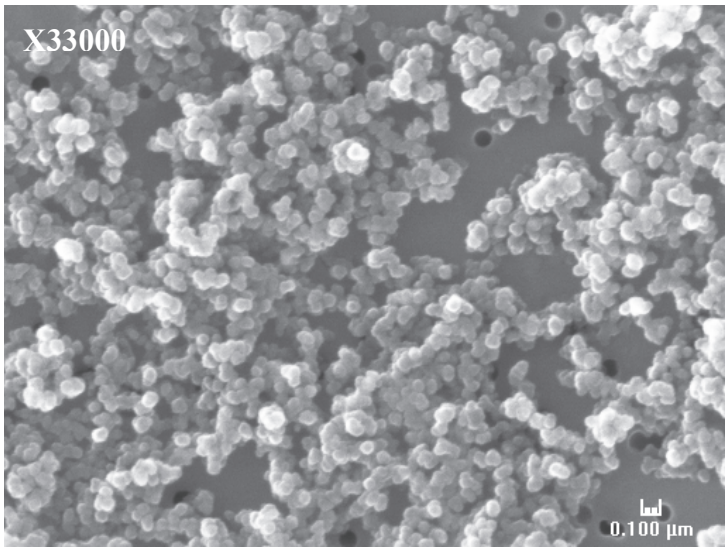


Figure 4.7 : Zones d'impaction des particules sur un filtre en polycarbonate.
(SEM - 15kV)

Ces résultats confirment les mécanismes de formation décrits dans la littérature. En effet, deux types de particules coexistent : d'une part, des agglomérats de nanoparticules et d'autre part, des particules individuelles.

Les agglomérats se composent de très petites particules de l'ordre de 30 à 80 nm visualisables au MEB (Figure 4.8). D'après la littérature [19], ces nanoparticules sont formées par nucléation, condensation de la vapeur sur les *nuclei* et coagulation expliquant leur taille réduite (< 100 nm) et leur état d'agglomération. Comme le montrent les images de la Figure 4.8, on constate que les agglomérats se comportent comme les nanoparticules primaires qui les composent, étant donné qu'ils sont séparés en fonction du diamètre des particules primaires, et non pas selon la taille globale de l'agglomérat. Ce comportement est souvent décrit dans la littérature mais sans explication complète, certains auteurs ont émis l'hypothèse

d'une agglomération des particules juste avant ou sur le plateau d'impaction [12, 20] pour expliquer cette séparation en fonction du diamètre des particules primaires. Même si la distribution bien séparée des nanoparticules sur les plateaux d'impaction obtenue après quelques tirs laser seulement tend à prouver que l'agglomération ne se produit pas pendant l'impaction elle-même mais plutôt avant [12], aucun des travaux ne permet de conclure vraiment sur le moment où intervient l'agglomération ni d'expliquer pourquoi les nanoparticules se séparent selon leur taille primaire et non pas selon la taille globale de l'agglomérat qu'elles forment. Il est clair qu'une forte agglomération des particules intervient dans la cellule au moment de l'ablation laser [21] à l'origine d'agglomérats fortement liés (« hard »). L'origine des agglomérats sous forme de chaîne est moins claire : plusieurs étapes favorisent probablement la formation de ces agglomérats faiblement liés tels que le transport dans le tube ou l'impaction sur filtres comme le montre Holá *et al.* [22].

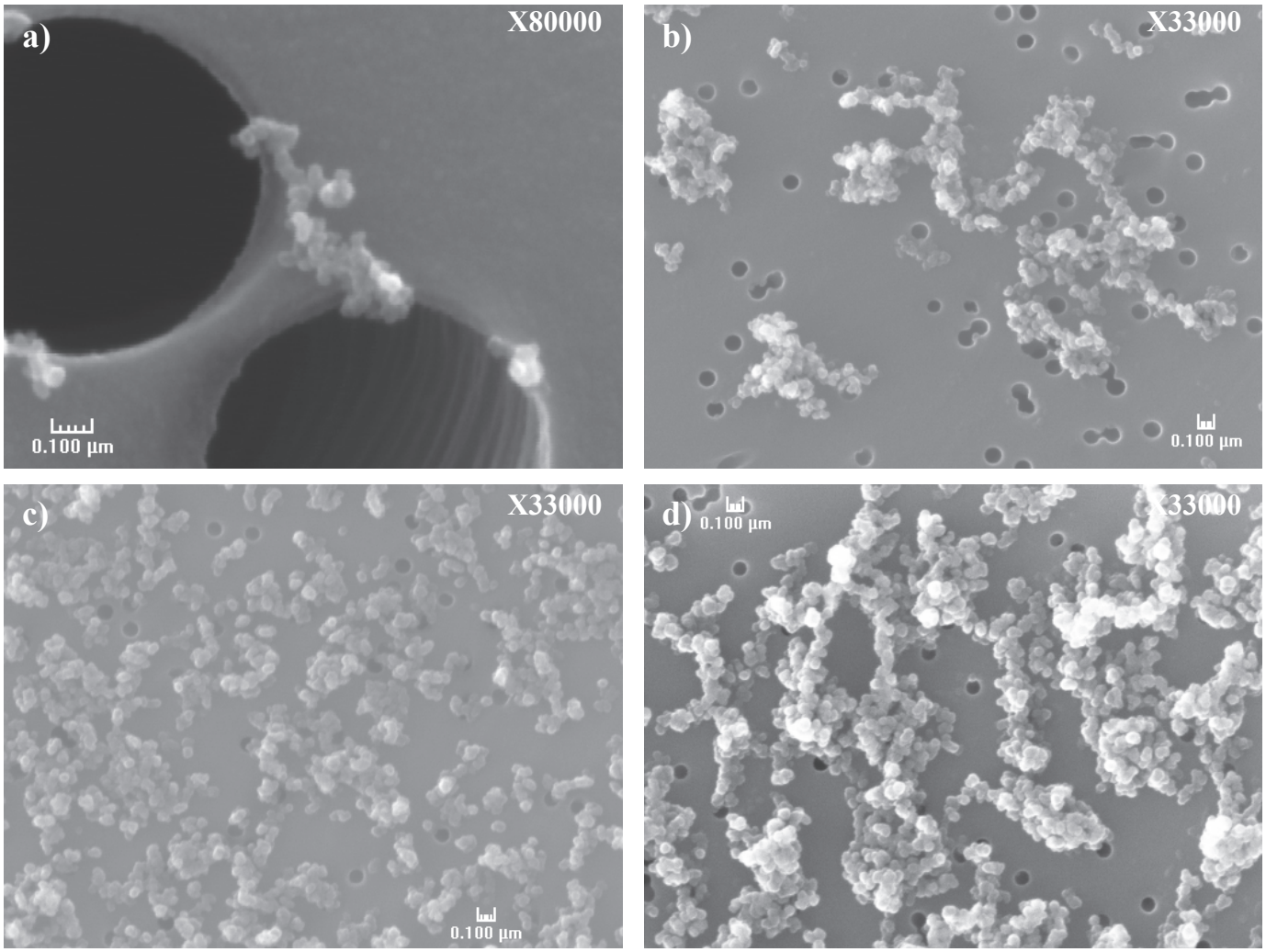


Figure 4.8 : Images MEB de nanoparticules générées par microablation laser sur une matrice laiton après dépôt sur filtre à l'aide d'un impacteur en cascade pour différentes tailles de particules (30-80 nm). Les cercles noirs correspondent aux pores du filtre. (Observation en SEI à 15 kV).

Les particules individuelles sont, pour leur part, formées par d'autres mécanismes. Leur taille varie de 100 nm à 300 nm majoritairement dans notre cas (Figure 4.9 a à d) et quelques particules de taille allant jusqu'à 1 µm (Figure 4.9e) ont été observées. La densité de ces particules est significativement inférieure à celle des nanoparticules. En effet, si l'on compare la Figure 4.8d et la Figure 4.9d, la différence de concentration en particules pour le même grandissement est nette.

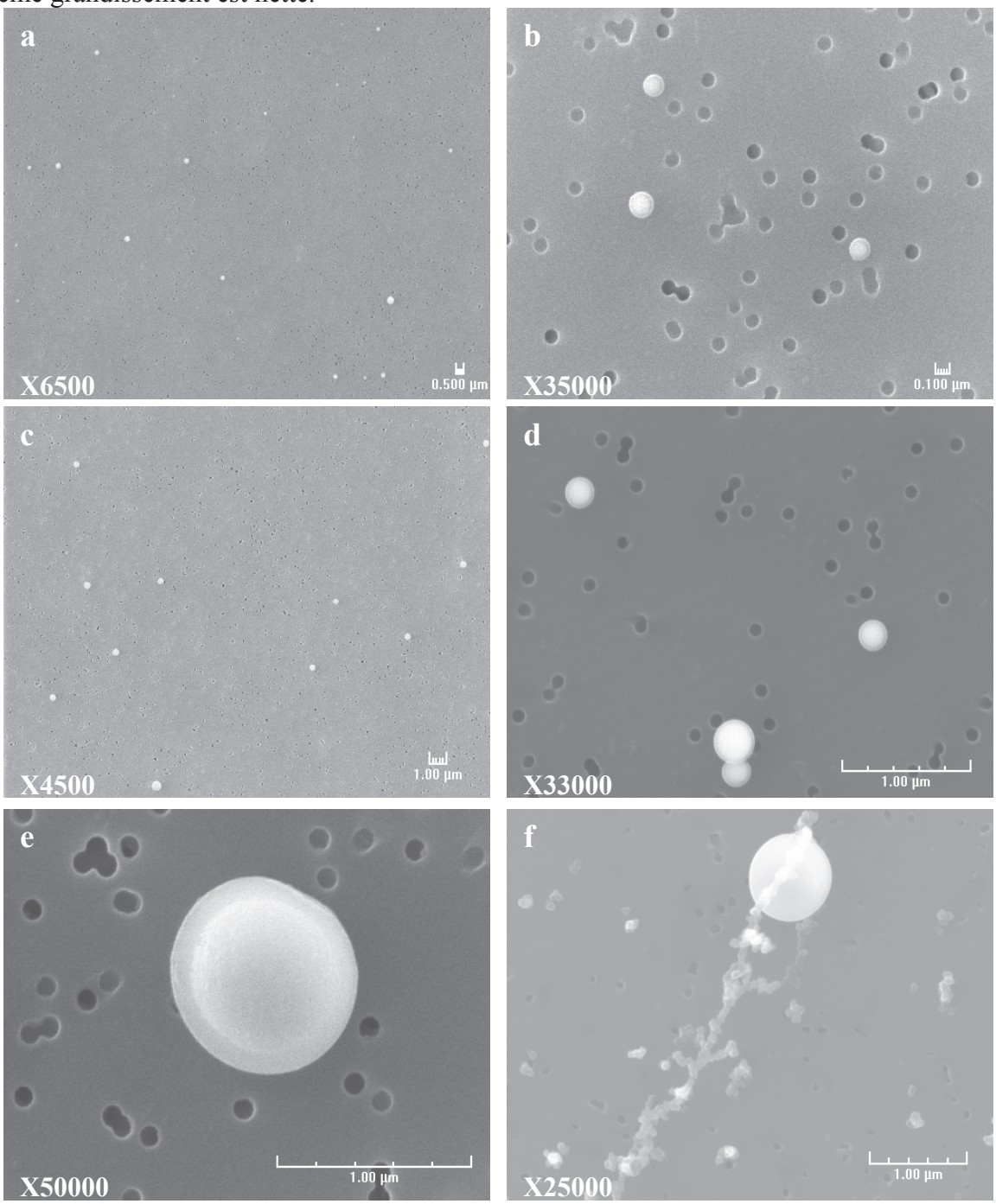


Figure 4.9: Images MEB de particules individuelles générées par microablation laser sur une matrice laiton après dépôt sur filtre à l'aide d'un impacteur en cascade pour différentes tailles de particules (100 nm à 1 µm). Les cercles noirs correspondent aux pores du filtre. (Observation en SEM à 15 kV).

Ainsi, le nombre d'agglomérats de nanoparticules est largement supérieur au nombre de particules individuelles générées par l'ablation laser. Par ailleurs, la Figure 4.9f montre la présence d'agglomérats de nanoparticules sur le même plateau qu'une particule individuelle : ce constat a été noté pour les premiers plateaux en tête de colonne d'impaction. Compte tenu de la forte concentration d'agglomérats de nanoparticules générées par notre système d'ablation laser, il est probable qu'une petite portion se soit agglomérée à une large particule individuelle et ainsi, se dépose en tête de colonne, surévaluant légèrement le courant détecté sur ces premiers plateaux. Néanmoins, ces agrégats ne sont plus observés sur les plateaux suivants.

Ces particules sont vraisemblablement issues de l'éjection de matière liquide en fusion selon deux mécanismes décrits précédemment : la projection de gouttelettes liquides ("hydrodynamical sputtering") et l'éjection par éclatement du matériau ("spallation sputtering"). Leur forme parfaitement sphérique, acquise au cours du refroidissement de la particule en éjection, est caractéristique de ces mécanismes. Le laser échauffe localement une couche de matière qui entre en fusion, et est éjectée de la surface sous la pression du panache de vapeur. La proportion de chaque mécanisme engendrant la formation de ces gouttelettes est difficilement évaluable. L'analyse des particules formées à partir de l'ablation de cibles métalliques (In, Cu, Ni, Au, W et aciers) effectuée par Huang *et al.* [16] jusqu'à des diamètres de 3 à 5 µm montre la coexistence de deux mécanismes expliquant la formation des particules sphériques obtenues : un mécanisme à l'origine des plus petites particules, prédominant pour les plus faibles énergies, et un mécanisme générant les particules plus grosses pour des énergies plus fortes, présentant une efficacité d'ablation moins grande. D'après la littérature, l'éclatement du matériau provoque la création de gouttelettes de taille micrométrique : dans nos conditions opératoires, l'éjection de gouttelettes liquides est probablement le mécanisme prédominant compte tenu des petites tailles de particules observées. Ce mécanisme est rencontré préférentiellement dans le cas de l'ablation des métaux, ce qui confirme cette idée.

II.3 - Distribution granulométrique des particules

Dans la colonne d'impaction de l'ELPI, les particules sont classées selon leur diamètre aérodynamique défini comme étant le diamètre de l'aérosol présentant la même vitesse que la particule réelle mais de densité unitaire (1 $g.cm^{-3}$). Dans le cas de particules sphériques, le diamètre aérodynamique d_a s'exprime par l'équation suivante [23] :

$$d_a = d_p \left(\frac{C_{c,d_p}}{C_{c,d_a}} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{1/2}$$

avec d_p : diamètre géométrique ("réel")
C_c : facteur de correction de Cunningham, fonction du diamètre utilisé
ρ_P : masse volumique de la particule
ρ_0 : masse volumique de référence (ρ_0 = 1 g.cm^{-3}).

Le facteur de Cunningham C_c se calcule pour chaque diamètre d_p selon l'équation suivante, à pression atmosphérique :

$$C_c = 1 + \left(\frac{2}{76 * d_p} \right) * \left(6.32 + 2.01 * e^{-0.1095*76*dp} \right)$$

Pour les particules de diamètre supérieur à 1 µm environ, le facteur de Cunningham C_c est proche de l'unité et par conséquent, l'équation du diamètre aérodynamique se simplifie. La relation entre diamètre aérodynamique et diamètre géométrique dépend donc principalement de la masse volumique de la particule.

Le principe de fonctionnement de l'appareil repose sur l'utilisation du nombre de Stokes *Stk*, caractéristique de l'efficacité de collection des particules dans l'impacteur. Il est défini par l'équation :

$$Stk = \frac{\tau_p \cdot u}{\frac{d_i}{2}}$$

Avec τ_p : temps de relaxation de la particule
u : vitesse moyenne du fluide porteur
d_i : diamètre des orifices de l'impacteur

Le temps de relaxation τ_p correspond au temps requis par une particule en mouvement pour ajuster sa vitesse à un nouveau champ de forces ou à toute nouvelle accélération provoquée par des variations du vecteur vitesse du fluide porteur. Par conséquent, en jouant sur la vitesse u du fluide porteur et sur le diamètre des orifices d_i des différents étages de l'impacteur, un aérosol polydispersé peut être séparé en taille par classe de particules. En effet, si le nombre de Stokes *Stk* tend vers 0, les particules suivent parfaitement les lignes de courant. Pour des nombres de Stokes supérieurs, elles sont déviées du flux de gaz et

s'impactent sur le plateau. Le diamètre de coupure D_{50} d'un étage d'impacteur correspond à un diamètre dont l'efficacité de collection est de 50 %.

Les particules, chargées électriquement en tête de colonne d'impaction, génèrent un courant électrique en fonction de leur taille au moment de leur collection sur un plateau. Ce courant rapporté à leur diamètre aérodynamique est proportionnel aux nombre de particules collectées par plateau. La Figure 4.10 montre le suivi du signal électrique détecté en temps réel par les différents plateaux d'impaction correspondant aux canaux 1 à 12.

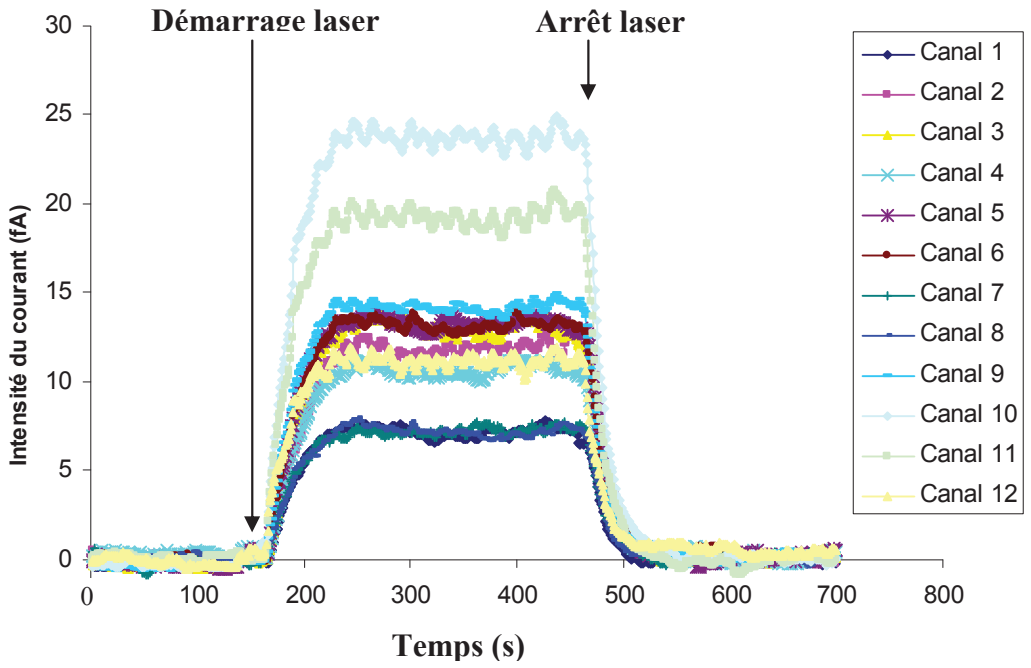


Figure 4.10 : Suivi du signal électrique détecté en continu pour chaque électrode correspondant à un plateau d'impaction. Ces signaux sont ensuite convertis en nombre de particules par cm^3 par le logiciel ELPIVI 4.0.

Le fichier de données brutes en valeurs de courant est ensuite analysé à l'aide de la macro ELPIXLS4.02 fournie par le fabricant DEKATI pour convertir le signal électrique en nombre de particules impactées par cm^3 pour chaque plateau d'impaction. Une correction entre les courants réels et mesurés est appliquée par le logiciel et la conversion des courants se fait à l'aide d'un algorithme de calcul basé sur la courbe d'efficacité du chargeur [24] (Annexe 4). La Figure 4.11 présente la distribution en nombre obtenue expérimentalement. Pour la représentation graphique, le vecteur de distribution est divisé par la largeur logarithmique des canaux de mesure ($dlogd_p$) pour obtenir les données sous la forme $1/dlogd_p$. Les valeurs sont ainsi indépendantes de la largeur des canaux. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de mesure obtenu sur une série de 6 mesures effectuées dans les mêmes conditions opératoires.

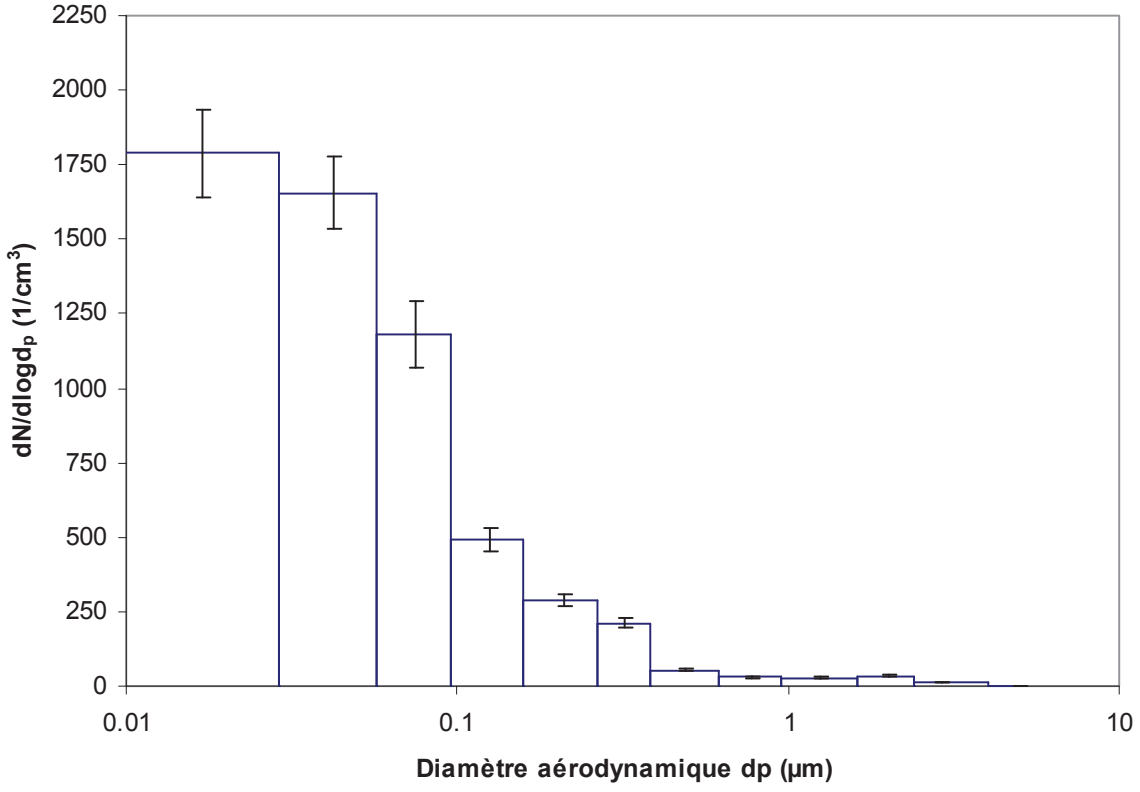


Figure 4.11: Distribution granulométrique en nombre de l'aérosol généré par ablation laser d'un échantillon de laiton.

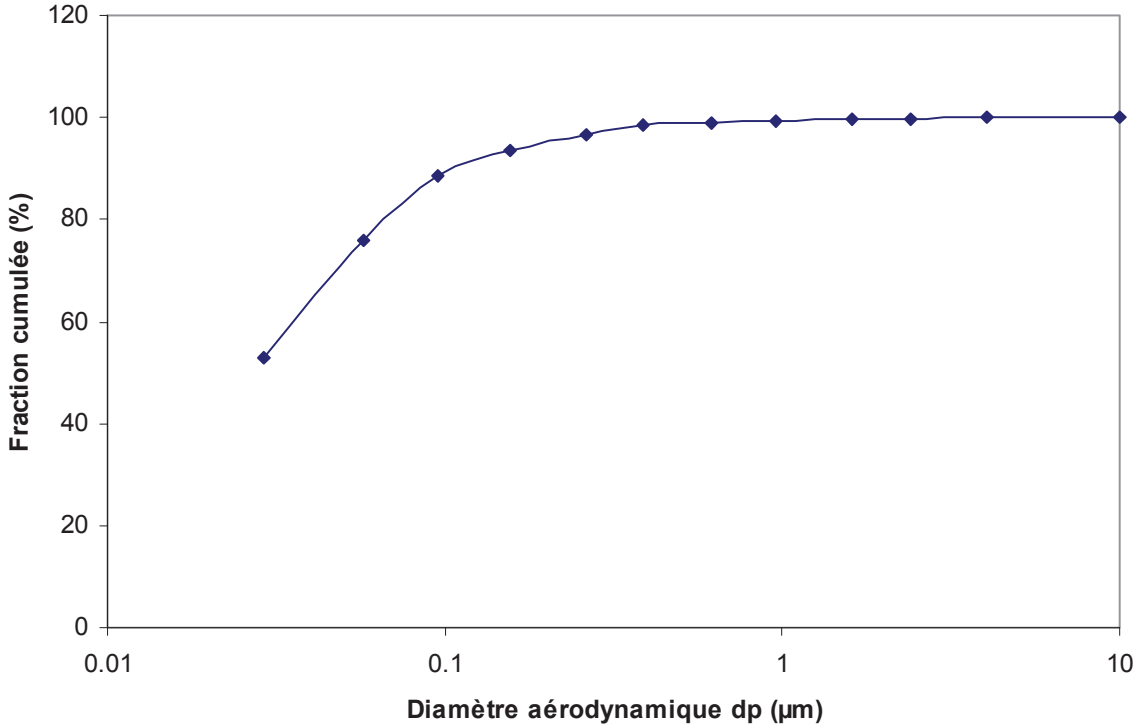


Figure 4.12 : Distribution cumulée en nombre de l'aérosol généré par ablation laser d'un échantillon de laiton.

La distribution cumulée en nombre obtenue avec l'ELPI (Figure 4.12) montre que la majorité des particules générées par laser (~89 %) ont un diamètre inférieur à 100 nm, une large proportion (~76 %) étant même inférieure à 60 nm. L'ensemble des particules collectées (plus de 99 %) ont un diamètre aérodynamique inférieur au diamètre de coupure de 0,954 µm et moins de 1 % des particules dépasse ce diamètre. Un diamètre aérodynamique de 954 nm correspond à un diamètre "réel" de 322 nm pour une particule de densité 8,37 $g.cm^{-3}$ (calcul effectué avec la macro AEROCALC de Baron et Willeke [23]). Par conséquent, moins de 1 % des particules collectées ont un diamètre supérieur à cette valeur. On observe de même au microscope, que le nombre de particules de diamètre entre 400 nm et 1 µm est faible comparé à la densité de nanoparticules issues de la condensation de la vapeur saturée comme le montrent les différents clichés MEB (Figure 4.9).

Ainsi, la très grande majorité des particules générées par ablation laser sont de taille sub-micrométrique. Géléoc *et al.* ont également souligné l'existence de courants parasites affectant les étages 9 à 13 de l'impacteur en cascade conduisant à une surestimation des particules les plus grosses [25]. En effet, il arrive que des courants négatifs soient mesurés sur ces étages en raison de la présence d'un nombre important de fines particules. Celles-ci en passant devant les premiers plateaux de détection génèrent un courant parasite d'abord négatif puis positif dont l'intégrale est nulle. Le logiciel ne prenant pas en compte les signaux négatifs, il mesure une valeur de courant et, par conséquent, indique la présence de grosses particules qui n'existent pas. Dans notre cas, la réponse de ces plateaux est très faible et peut être considérée comme négligeable par rapport à celle des premiers plateaux.

Parmi l'ensemble des études réalisées sur la granulométrie des particules produites par ablation laser, un grand nombre de paramètres différents tels que le laser (longueur d'onde, durée d'impulsion), la nature du gaz vecteur (argon ou hélium) ou le type de matrice (laiton, verre, alliage) ont été testés. La comparaison entre les différents résultats n'est donc pas aisée mais la tendance qui se dégage clairement de la littérature est le fait que l'utilisation d'un laser femtoseconde génère un grand nombre d'agglomérats composés de très fines particules alors qu'en impulsion nanoseconde, les particules sont essentiellement individuelles et de l'ordre de quelques centaines de nanomètres jusqu'à des tailles micrométriques [13, 19]. Dans le cas de la microablation, l'étude a montré que la majorité des particules se présentent sous la forme de nanoparticules agglomérées avec une proportion de particules individuelles faible malgré une durée d'impulsion nanoseconde. De plus, le gaz vecteur utilisé, l'argon, est jugé défavorable

comparé à l'hélium pour générer de petites particules de part la section des atomes d'argon plus large causant davantage de collisions entre les particules. L'origine de ces petites particules s'expliquent principalement par la caractéristique du montage de microablation : les énergies utilisées sont très faibles et conduisent à l'éjection de très faibles quantités de matière (< 1 ng par tir laser). Huang *et al*. ont observé que le diamètre des particules produites par microablation diminue avec l'énergie laser appliquée sur la surface de l'échantillon [16]. D'autre part, la production d'une quantité de matière ablatée importante augmente la densité de particules dans la vapeur et, par conséquent, le nombre de collisions conduisant à l'augmentation du diamètre des particules primaires par coalescence. Ainsi, la microablation paraît plus favorable pour la production de particules de petite taille.

L'évacuation efficace des particules après le tir laser est également un paramètre important lors de la formation des particules : en effet, la forte concentration d'espèces dans la vapeur ainsi que la température élevée du plasma facilite les processus de coalescence [19]. Un débit de gaz important permet un transport rapide des particules hors de cette zone concentrée et provoque, en même temps, le refroidissement plus rapide du plasma après le tir laser.

Ainsi, les particules créées par le processus de microablation sont très fines et figurent dans la gamme de taille de particules théoriquement supportées par un plasma ICP. Cela suggère que l'atomisation et l'ionisation des aérosols générés dans nos conditions expérimentales est probablement quasi complète dans le plasma ICP. De plus, les particules contiennent majoritairement Cu et Zn, éléments qui présentent une bonne conductivité thermique : le transfert de chaleur du plasma aux particules est donc efficace. Enfin, les mesures avec l'ELPI indiquent que le nombre de particules produites par seconde en microablation est de l'ordre de 2000 particules par cm^3. Une faible quantité de particules introduites dans la torche à plasma de l'ICP restreint les risques de surcharge massique du plasma et donc minimise le fractionnement élémentaire induit par le plasma ICP dans notre configuration. La partie ICP du couplage sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant.

II.4 - Composition élémentaire des particules

Lors des observations MEB, la composition chimique des différents types de particules a été comparée en effectuant une analyse préliminaire par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) sur un agglomérat de nanoparticules et sur des particules individuelles collectées sur un même filtre. Avec une résolution spatiale de 1 μm^3, la microsonde électronique permet une analyse élémentaire localisée. L'analyse EDS s'est faite sur le filtre au même grandissement pendant la même durée d'acquisition (100 s) : seule la sonde a été déplacée. La Figure 4.13a présente l'image MEB du filtre en polycarbonate sur lequel ont été réalisées les analyses EDS. L'axe en énergie des spectres EDS a été coupé en deux parties pour agrandir les zones d'intérêt du spectre et sont visibles sur la Figure 4.13b et c. La superposition des deux spectres EDS (spectre rouge pour les agglomérats de nanoparticules et bleu pour les particules individuelles) avec l'image correspondante des particules analysées (Figure 4.13) montre clairement que les nanoparticules sont enrichies en zinc (K_α= 8,64 et 8,62eV/ K_β= 9,57eV ; L_α= 0,93eV/ L_β= 1,03eV) alors que les particules individuelles contiennent essentiellement du cuivre (K_α= 8,03 et 8,05eV/ K_β= 8,91eV/ L_α= 0,93eV/ L_β= 1,03eV). Le pic de carbone (K_α = 0,28 eV) vient de la métallisation du filtre, réalisée pour évacuer les charges électriques par conduction.

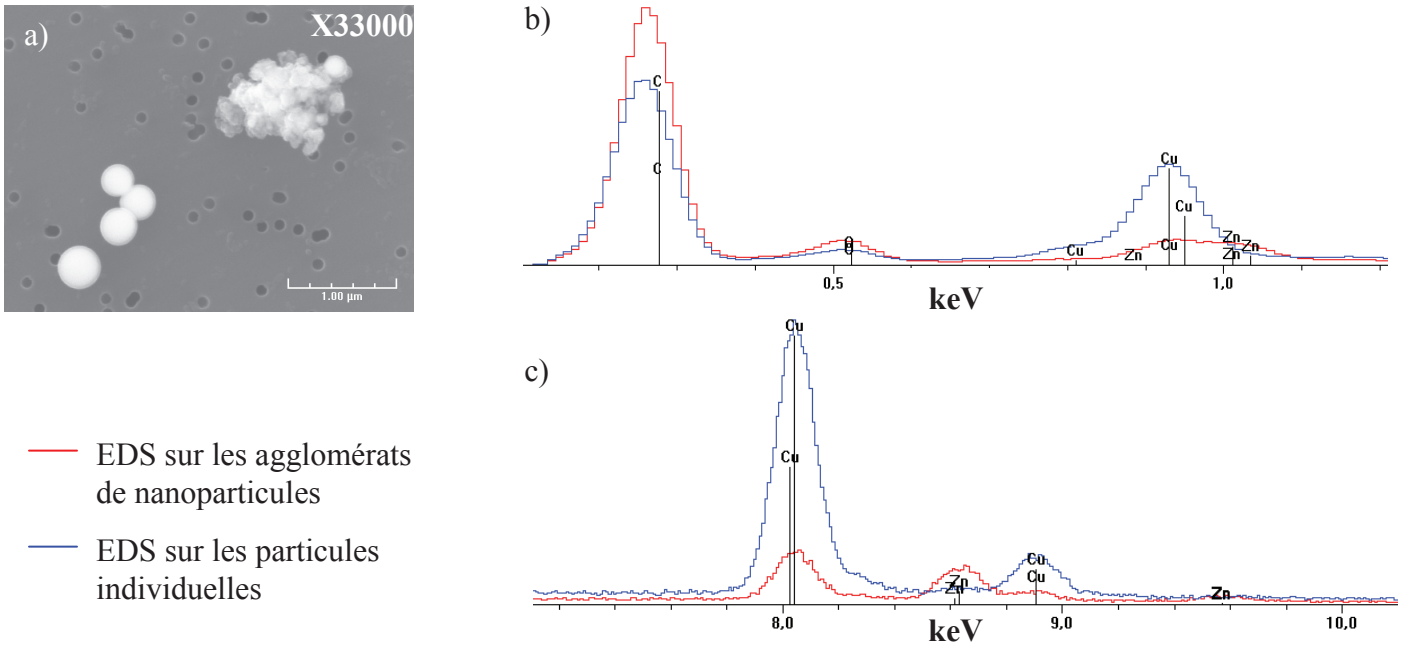


Figure 4.13: Analyse préliminaire par EDS de la composition élémentaire des agglomérats de nanoparticules et des particules individuelles. (SEM – 15 kV)

Pour avoir une information plus précise en fonction de la taille des particules, les filtres récupérés après collection des particules à l'aide de l'ELPI ont été mis en solution par voie chimique selon la procédure décrite précédemment. Les quantités absolues de Cu et de Zn recueillies sur chaque plateau d'impaction ainsi que le rapport Cu/Zn par taille de particules sont présentés sur la Figure 4.14 et Figure 4.15 respectivement.

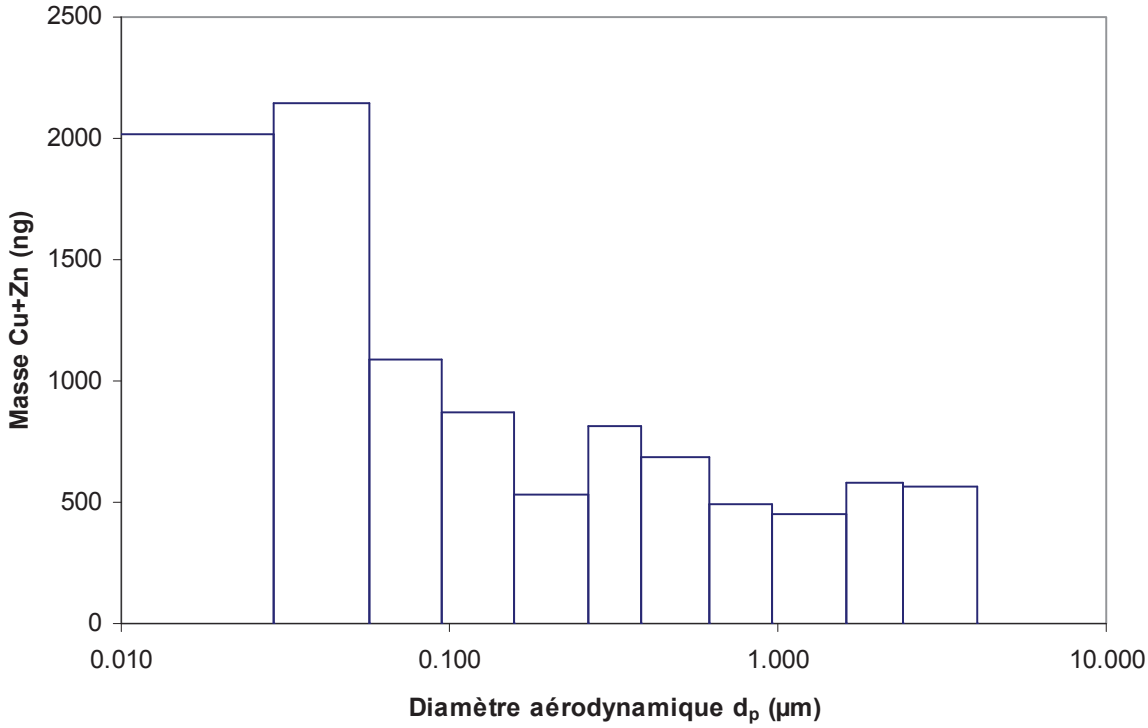


Figure 4.14: Quantités de Cu et de Zn collectées sur filtre par taille de particules.

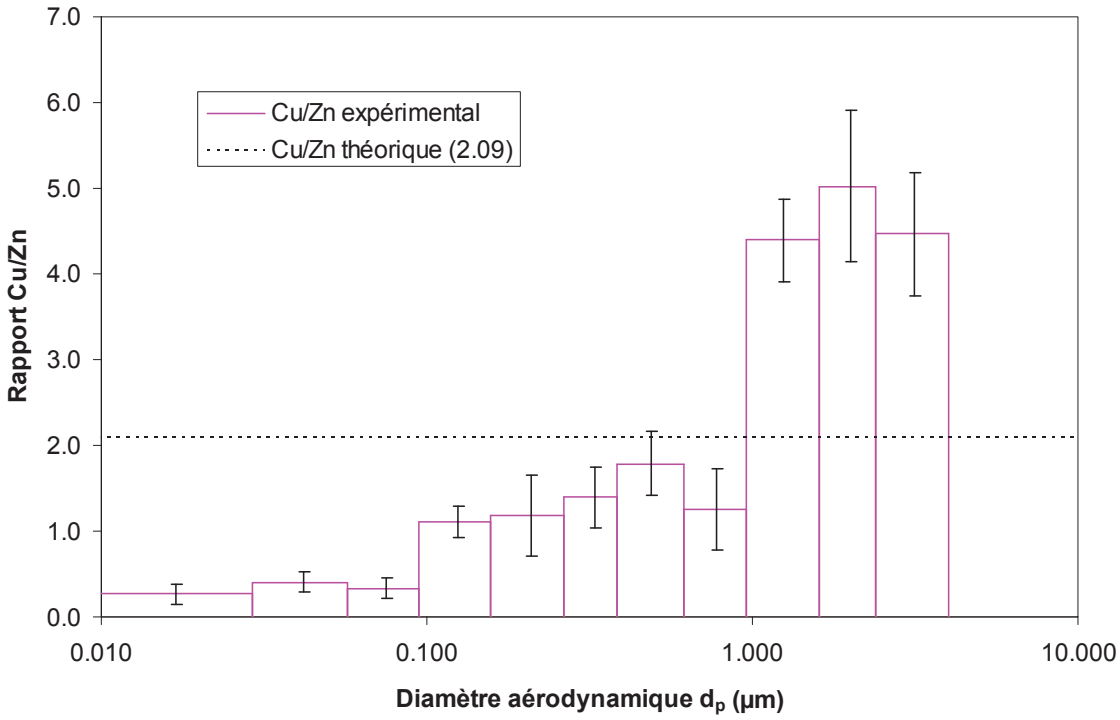


Figure 4.15: Rapports Cu/Zn mesurés par taille de particules.

Les résultats montrent que, malgré leur faible taille, les agglomérats de nanoparticules collectées sur les premiers plateaux de l'ELPI représentent quasiment 50 % de la masse totale collectée. La forte densité de nanoparticules par rapport aux particules individuelles, visibles sur les observations MEB (Figure 4.8), explique la contribution importante de ces nanoparticules dans la masse totale ablatée. Les particules individuelles, moins nombreuses, participent néanmoins de façon non négligeable au bilan de masse. Les valeurs trouvées s'approchent de celles obtenues par Koch *et al*. en ablation laser nanoseconde d'une cible de laiton sous argon, à savoir que les particules individuelles représentent entre 43 et 66 % de la masse totale selon la fluence laser utilisée, la plus faible proportion de particules individuelles étant obtenue en ablation femtoseconde à faible fluence sous hélium [1]. Par contre, les écarts entre le rapport réel Cu/Zn de l'alliage et celui mesuré suivant la taille des particules sont nettement plus élevés dans notre cas et se rapprochent davantage des valeurs trouvées par Miclea *et al.*, entre 0,9 à 12 selon la taille de particules par rapport à une valeur attendue de 1,54 [15].

La Figure 4.15 indique que le rapport Cu/Zn dans notre cas est très nettement inférieur à 1 pour les fines particules correspondant aux trois premiers plateaux. La proportion de Cu et de Zn contenue dans les particules impactées sur ces plateaux est quasiment la même (rapport Cu/Zn compris entre 0,3 et 0,4), ce qui tend à confirmer que ces nanoparticules sont générées par le même mécanisme de formation. Pour les plateaux suivants, le rapport Cu/Zn augmente jusqu'à 1,4 en moyenne (entre 1,1 et 1,8) puis jusqu'à environ 4,6 pour les plateaux correspondants aux plus grosses particules. Ce changement de rapport Cu/Zn indique certainement un changement dans les mécanismes de formation des particules. Comme l'indique la morphologie de ces particules, elles sont probablement issues de la coexistence de deux mécanismes d'éjection de matière fondue. La prédominance d'un mécanisme par rapport à l'autre est difficile à évaluer mais le changement du rapport Cu/Zn de l'ordre de 1,4 à environ 4,6 pour les derniers plateaux met en évidence un changement des mécanismes prépondérants selon la taille des particules. Il est probable que les particules individuelles les plus petites (100 - 400 nm) soient générées préférentiellement par éjection de gouttelettes liquides du matériau et les particules plus grosses (400 nm à 1 μm) proviennent de façon prédominante de l'éclatement du matériau.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que ces résultats confirment les analyses préliminaires faites en EDS : en effet, les premiers plateaux correspondant aux particules les plus fines contiennent essentiellement du zinc alors que la quantité de zinc est très faible pour les plateaux correspondant aux particules les plus grosses.

Enfin, le rapport moyen Cu/Zn obtenu sur la masse totale collectée (0,9) est inférieur au rapport attendu d'après la stœchiométrie de l'échantillon NIST (2,09). Ce résultat a été observé à plusieurs reprises dans les études réalisées avec un ELPI [1, 15] et a été attribué à la perte de particules micrométriques par gravité ou par déposition inertielle [1]. L'utilisation d'un ELPI s'effectue la plupart du temps à l'aide d'un connecteur en T au niveau de l'entrée de l'appareil. Par conséquent, il est possible que les particules les plus larges se déposent dans ces zones du fait de leur forte inertie. La perte de ces particules riches en cuivre expliquerait ce faible rapport Cu/Zn moyen observé sur la masse totale collectée dans l'ELPI. Compte tenu de ces remarques, il est possible que la quantité de grosses particules ait été légèrement sous-estimée. Néanmoins, les observations au MEB de particules collectées par filtration classique n'ont pas mis en évidence des particules supérieures au micron, leur nombre étant nettement inférieur à celui des fines particules. Les particules collectées sur un filtre placé directement en sortie de cellule sont visibles sur la Figure 4.16 : seules trois particules individuelles supérieures à 360 nm sont trouvées sur cette zone centrale du filtre pour une proportion d'agglomérats largement supérieure.

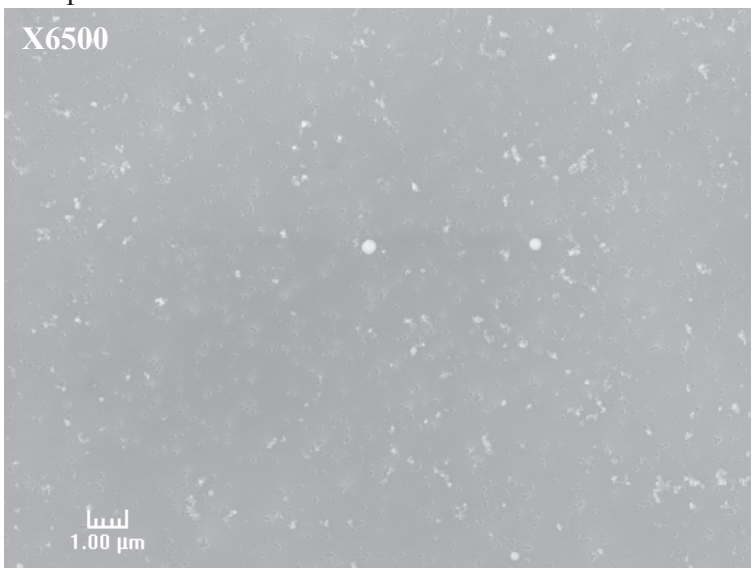


Figure 4.16 : Image MEB d'un filtre placé directement en sortie de cellule d'ablation (pas de séparation des particules en fonction de leur taille).

On peut ainsi conclure qu'un bilan de matière effectué à l'aide de l'ELPI peut engendrer des sources d'erreur importantes dues à ces pertes de particules. Pour cette raison, le bilan de matière présenté dans la partie V a été effectué par filtration classique de la globalité des aérosols en sortie de cellule pour minimiser ces sources d'erreur.

L'ensemble de ces résultats montrent que la composition élémentaire des particules varie selon leur taille et plus précisément selon le mécanisme à l'origine de leur formation. En fait, les petites particules sont formées par nucléation et condensation de la vapeur : elles vont donc être composées de l'élément le plus volatil du matériau, le zinc dans ce cas-là, qui va se trouver préférentiellement dans la vapeur à partir de laquelle se forment les agglomérats de nanoparticules. Par opposition, les particules individuelles sont formées par éjection de matière liquide fondue à partir de la vapeur contenue dans le plasma en expansion (due à l'instabilité hydrodynamique de la pression de recul "surface recoil pressure"). La couche fondue à partir de laquelle ces particules se forment est appauvrie en zinc, déjà présent en phase vapeur, et contient majoritairement l'élément le moins volatil, le cuivre dans notre cas. Le même résultat a été observé également dans la littérature sur des aérosols formés par ablation laser sur des carbures de tungstène : les plus petites particules sont enrichies en Co très volatile par rapport au W qui, lui, est contenu préférentiellement dans les plus larges particules [22, 26]. Ce processus de fractionnement élémentaire, dû à des différences importantes de propriétés physiques des éléments composant la matrice d'un matériau et entraînant une vaporisation préférentielle d'un élément par rapport à un autre, est bien connu notamment dans le cas du cuivre et du zinc dans les laitons. Ce phénomène, rapporté dans de nombreuses études comme expliqué en introduction de ce chapitre, se rencontre dans le cas de la microablation comme celui de la macroablation : ces résultats mettent en évidence l'importance du processus d'ablation laser sur le phénomène de fractionnement élémentaire.

III - Etude du transport des particules

III.1 - Effet de la position d'échantillonnage laser dans la cellule d'ablation

L'objectif est de déterminer l'influence de la position de la zone d'ablation sur la quantité de particules extraites de la cellule d'ablation. L'étude a été menée à l'aide de l'impacteur électrique basse pression (ELPI, Dekati, Ecomesure, France) dans les conditions opératoires utilisées jusqu'à présent avec un débit d'argon dans la cellule de 1 $L.min^{-1}$.

Différentes positions d'échantillonnage par laser ont été testées au sein de la cellule d'ablation sur un échantillon de laiton. Une série de mesures a été effectuée dans l'axe du gaz vecteur (représenté par l'axe 1 sur la Figure 4.17) à trois positions différentes : à l'entrée de la cellule (1), au centre de la cellule (2) et en sortie de cellule (3). Deux autres séries de mesures

ont été effectuées selon les axes 2 et 3 placés respectivement du coté de l'entrée et de la sortie de gaz (positions 4 à 9 sur la Figure 4.17).

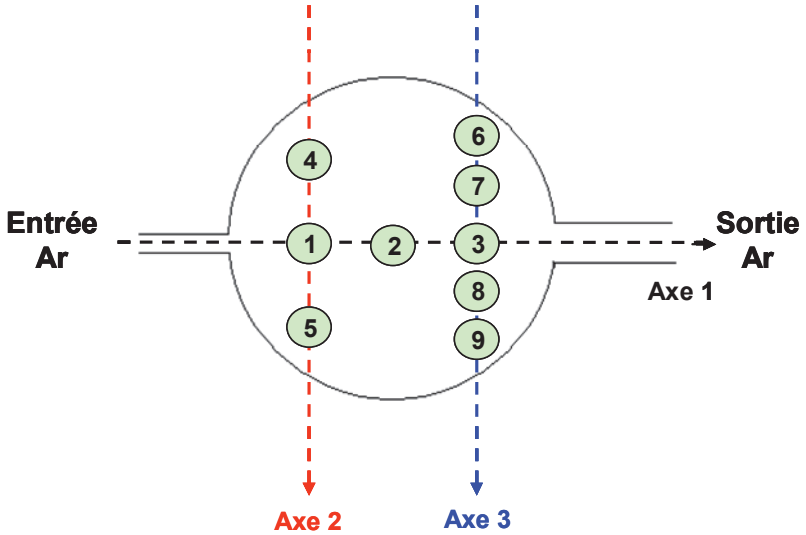
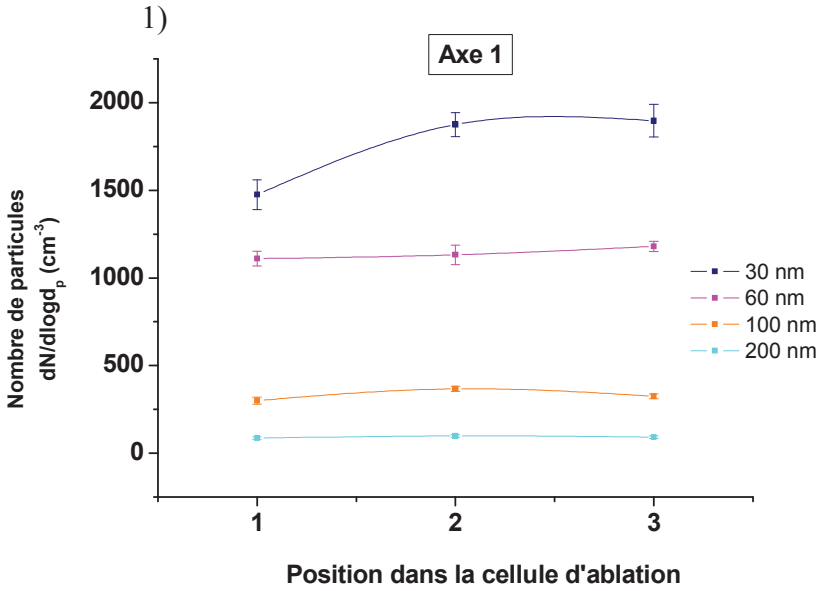
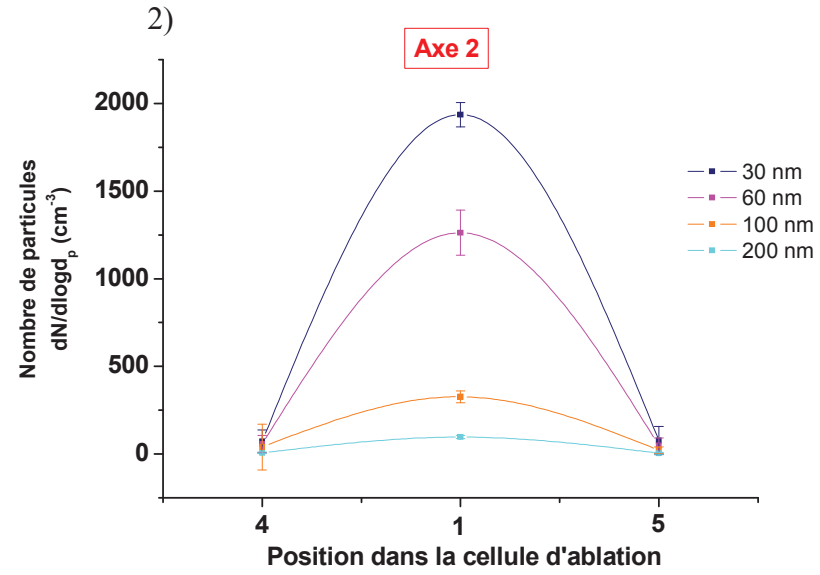


Figure 4.17: Schéma des différentes zones d'échantillonnage laser testées au sein de la cellule d'ablation.

Le nombre de particules mesuré par l'ELPI pour différents plateaux de l'impacteur est présenté sur la Figure 4.18 en fonction des positions 1 à 9. La Figure 4.18.1 montre que, lorsque l'ablation se déroule dans l'axe de parcours du gaz vecteur (position 1, 2 et 3), la quantité de particules extraites de la cellule ne change pas significativement selon la position par rapport aux entrée et sortie de gaz. Une légère diminution des particules les plus fines est observée pour une ablation laser proche de l'entrée d'argon (position 1) qui s'explique probablement par une recirculation des particules dans la cellule plus importante dans cette zone. Si les aérosols sont produits au centre ou en sortie de cellule (position 2 et 3), l'ensemble des particules est évacué de façon similaire.

1)





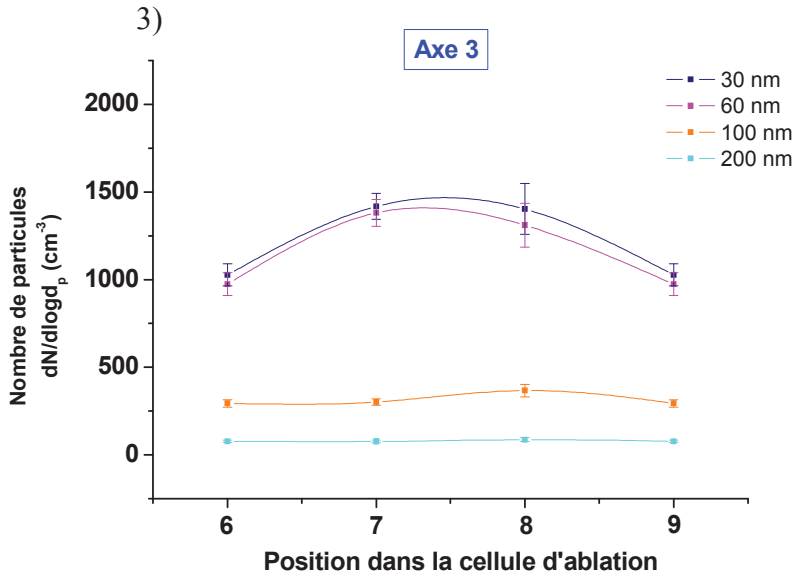


Figure 4.18 : Influence de la position de la zone d'échantillonnage laser dans la cellule d'ablation sur le nombre de particules collectées par les 4 premiers plateaux de l'ELPI selon trois axes différents: 1) l'axe du gaz (noir) ; 2) l'axe coté entrée (rouge) ; 3) l'axe coté sortie (bleu). Les numéros de positions se réfèrent à la Figure 4.17.

Par contre, dès que l'on s'éloigne du canal central formé par l'axe du gaz, la quantité de particules extraites diminue significativement montrant la présence de volumes « morts » au sein de la cellule d'ablation. La chute de signal est plus significative en entrée de cellule (position 4 et 5 sur la Figure 4.18.2) où celui-ci s'annule quasiment alors qu'en sortie, il diminue fortement mais une partie des aérosols est tout de même entrainée hors de la cellule (position 6 à 9 sur la Figure 4.18.3). Il faut noter que la position de la zone d'ablation influence davantage les plus fines particules. Ceci s'explique probablement par le fait que les

particules les plus fines ont des mouvements browniens et sont plus sensibles aux fortes recirculations au sein de la cellule. Elles sont facilement captées dans les zones de turbulences et une partie peut être perdue par diffusion et dépôt sur les parois.

Ces résultats confirment l'importance de la zone d'échantillonnage par laser au sein de la cellule d'ablation comme le souligne Garcia *et al.* [27]. On peut définir un paramètre stratégique appelé "volume effectif V_e " de la cellule qui correspond au volume réellement occupé par les particules ablatées. Il représente généralement une portion du volume total de la cellule ($V_e < V$). Ce volume effectif dépend de la position d'échantillonnage par laser dans la cellule. En effet, si la zone d'ablation est située proche de la sortie de gaz, le volume effectif de la cellule est plus petit que dans le cas où les tirs s'effectuent proches de l'entrée d'argon, car les aérosols sont évacués de la cellule plus rapidement. Ainsi, au tir à tir, en LA-ICP, l'ablation proche de la sortie donne des pics fins d'intensité forte alors que les pics obtenus par ablation du coté de l'entrée sont plus larges avec une intensité plus faible. La traînée du pic correspond aux particules ayant recirculées dans la cellule d'ablation pour en sortir avec un retard par rapport aux premiers aérosols.

En conclusion, cette étude des aérosols avec l'ELPI a donc mis l'accent sur l'influence de la position d'ablation dans la cellule sur la quantité de particules transportées et donc sur la sensibilité. Pour la suite des études, la zone d'ablation a été fixée pour ne pas engendrer de variations dues à la position d'échantillonnage laser : les tirs se feront toujours dans la zone d'ablation optimale *i.e.* dans l'axe du gaz vecteur, coté sortie (Figure 4.19).

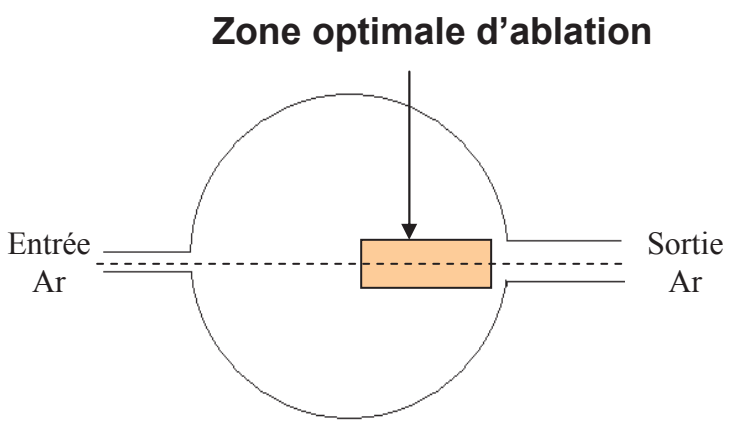


Figure 4.19 : Schéma de la zone optimale d'ablation pour l'échantillonnage laser dans la cellule.

A partir des résultats expérimentaux, les dimensions de la zone d'ablation à ne pas dépasser pour rester dans les meilleures conditions d'analyses peuvent être évaluées : un

rectangle de 4 mm de largeur et de 15 mm situé au centre de la cellule d'ablation permet d'assurer que l'on se trouve toujours dans l'axe principal d'entraînement du gaz vecteur. Ainsi, avec une résolution spatiale à l'impact de 5 µm, il faut 40 000 tirs laser pour analyser une surface de 1 mm². La zone d'ablation déterminée par cette étude est largement supérieure à la taille des cartographies envisagées dans le cadre des applications finales plutôt de l'ordre du mm². Avec cette cellule d'ablation, la zone de travail n'est donc pas un facteur limitant et le fait que l'ensemble de la cellule se déplace par rapport au faisceau laser ne pose pas de problèmes pour la qualité des analyses si celles-ci s'effectuent toujours dans la zone délimitée.

L'étude préliminaire réalisée avec l'ELPI a mis en évidence le rôle-clé joué par la cellule d'ablation pour l'analyse des aérosols par ablation laser couplée à l'ICP-AES. Pour comprendre plus en détail l'effet de la cellule sur les particules générées, une étude plus approfondie a été menée en deux parties. D'une part, un bilan de matière a été réalisé pour déterminer l'efficacité d'extraction totale de la cellule en terme de masse ablatée et, d'autre part, une modélisation de la cellule à l'aide d'outils de simulation numérique a permis de comprendre la dynamique des flux de particules au sein de la cellule.

III.2 - Détermination de l'efficacité d'extraction totale de la cellule d'ablation

III.2.1 - Définition

L'objectif est de déterminer la quantité de particules entraînées hors de la cellule par le gaz vecteur par rapport à la quantité de matière ablatée. Pour comparer nos résultats avec ceux issus de la littérature, il faut tout d'abord redéfinir clairement ce que représentent les termes d'efficacité calculés dans ce travail, comparés à ceux utilisés dans la littérature. Pour cela, le schéma de la Figure 4.20 permet de définir les différents termes choisis pour déterminer les efficacités d'extraction.

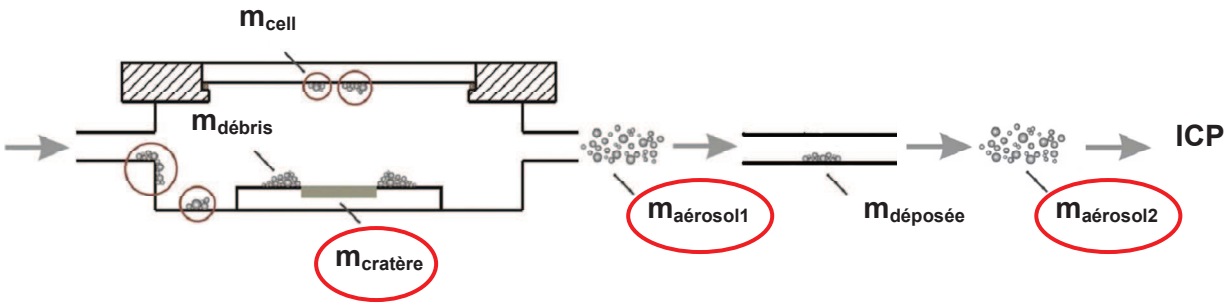


Figure 4.20 : Schéma du bilan de matière sur l'efficacité d'extraction de la cellule et l'efficacité de transport [28]. Les masses entourées en rouge sont déterminées expérimentalement.

$m_{cratère}$ représente la quantité de matière globale ablatée par un tir laser. Cette valeur correspond à la masse calculée à partir des mesures de profil de cratère.
$m_{débris}$ représente la quantité de matière redéposée immédiatement après le tir laser en périphérie du cratère d'ablation. Cette valeur est généralement obtenue par différence de pesée de l'échantillon avant et après ablation. Cette mesure est possible pour des quantités de matière de l'ordre de la dizaine de µg pour lesquelles l'incertitude de pesée devient acceptable. Dans le cas de la microablation, les masses sont inférieures à 1 ng par tir laser donc des mesures de pesée par différence représenteraient trop d'incertitudes de mesures. Elle n'a donc pas pu être évaluée expérimentalement.
m_{cell} représente la quantité de matière redéposée à l'intérieur de la cellule (hublot, parois).
$m_{aérosol1}$ représente la quantité d'aérosols sortant de la cellule d'ablation. Cette valeur correspond à la quantité de matière collectée sur un filtre placé en sortie de cellule.
$m_{aérosol2}$ représente la quantité de matière transportée efficacement dans le tube, déterminée par collection sur un filtre.
$m_{déposée}$ représente les pertes dans le tube de transport et est déterminée par différence de masse avant et après transport.

Tout d'abord, le bilan de matière dans la cellule d'ablation donne :

$$m_{cratère} = m_{débris} + m_{cell} + m_{aérosol1} \qquad \text{(équation bilan)}$$

L'évaluation de $m_{débris}$ et m_{cell} en valeurs absolues engendre des sources d'erreur importantes particulièrement dans des conditions de microablation où les quantités de matière sont très faibles. Les pesées sont difficilement envisageables et le rinçage de la cellule par des solutions d'eau distillée acidifiée n'ont pas été concluantes en valeurs absolues. D'autre part, la détermination de $m_{débris}$ par mesure du volume de redépôt à l'aide du microscope interférométrique nécessite de connaître la densité de la matière redéposée. Or, cette valeur n'est pas connue et difficilement évaluable de façon précise par des techniques d'analyses. Par conséquent :

- l'**efficacité d'extraction de la cellule** a été définie comme le rapport de la masse collectée en sortie de cellule sur la masse ablatée initialement, soit :

$$\eta_{extractioncellule} = \frac{m_{aerosol1}}{m_{cratère}}$$

- l'**efficacité de transport** est déterminée par le rapport des masses collectées en sortie de cellule et après transport:

$$\eta_{transport} = \frac{m_{aerosol2}}{m_{aerosol1}}$$

- enfin, l'**efficacité totale** du système se définit par la masse finale envoyée dans la torche de l'ICP comparée à la masse ablatée initialement:

$$\eta_{extractiontotale} = \frac{m_{aerosol2}}{m_{cratère}} \quad i.e. \quad \eta_{extractiontot\,ale} = \eta_{extraction} \times \eta_{transport}$$

III.2.2 - Conditions expérimentales

Un filtre en ester de cellulose (Millipore, taille de pore 0,1 µm) a été placé en sortie de cellule dans un porte filtre fabriqué au laboratoire pour collecter les aérosols. Le débit d'argon a été fixé à 1 $L.min^{-1}$ et un système de pompage permet de compenser la perte de charge engendré par le filtre. L'échantillon a été ablaté en continu pendant une durée déterminée pour collecter une quantité de matière suffisante pour être détectée. Le filtre a ensuite été digéré dans un mélange d'HNO_3 et d'HCl chauffé à 100°C jusqu'à dissolution complète puis la solution diluée jusqu'à un volume connu avec de l'eau déminéralisée a été analysée par ICP-AES classique. La quantité absolue de Cu et de Zn collectée pendant la durée de l'ablation est ainsi déterminée. Elle est rapportée à la quantité de matière ablatée théorique, correspondant à une efficacité d'extraction de la cellule de 100%. Cette quantité est déterminée à partir de la mesure du volume moyen d'un cratère avec le profilomètre optique. A l'aide de la densité et de la composition élémentaire de l'échantillon, la masse ablatée de Cu et de Zn par tir laser peut se déduire. En ramenant au nombre de tirs laser effectués pendant la durée de la mesure, il est possible de connaître la quantité totale de matière ablatée. Le rapport de la quantité collectée sur la quantité ablatée donne l'efficacité d'extraction de la cellule.

Pour étudier également l'influence du transport sur la quantité de matière entraînée dans le détecteur ICP-AES, la mesure a été répétée en plaçant le porte filtre à différentes distances de la cellule d'ablation : directement connecté à la sortie, à 1 et à 3 mètres de la

sortie de cellule, choisies en raison de la distance entre la cellule d'ablation et le détecteur ICP de notre montage.

III.3 - Résultats et discussion

Le Tableau 4.4 récapitule les efficacités moyennes d'extraction en masse, obtenues pour Cu et Zn. Les incertitudes sont calculées à partir des résultats sur trois répétitions de la totalité de la procédure analytique.

Elément	$\eta_{cellule}$ (%)	$\eta_{transport}$ (%)	η_{totale} (%)
Cu	44 %	95 %	**42** ± 2 %
Zn	23 %	91 %	**21** ± 2 %
Cu + Zn	36 %	93 %	**35** ± 1 %

Tableau 4.4: Efficacités massiques d'extraction de la cellule d'ablation et de transport du tuyau.

Efficacité d'extraction de la cellule

Dans la littérature, différentes définitions de l'efficacité d'extraction et de transport peuvent être trouvées. Par exemple, Garcia *et al.* [28] appelle l'efficacité d'extraction la quantité de matière ayant quitté le cratère d'ablation et qui est efficacement extraite hors de la cellule, soit, à partir des termes définis dans ce travail :

$$\eta_{extraction} = \frac{m_{aerosol1}}{m_{cratère} - m_{débris}} \qquad \text{(i)}$$

Ces efficacités d'extraction ont été évaluées entre 86,2 et 96,2 % en impulsion femtoseconde dans l'UV, les plus faibles valeurs correspondant à un régime turbulent dans la cellule et les plus fortes à un régime laminaire [28]. Ces valeurs signifient qu'entre 13,8 et 3,8 % de matière éjectée se redéposent sur les parois et le hublot de la cellule, les plus fortes pertes dans la cellule ayant lieu en régime turbulent. Les mêmes efficacités (appelées efficacité de transport dans cette référence) en ablation femtoseconde dans l'IR déterminées par Garcia *et al.* [10] avec trois cellules d'ablation de géométrie et de volume différents, ont été évaluées entre 73 et 83 % pour les différentes cellules testées sous atmosphère d'hélium. D'après les incertitudes expérimentales, les efficacités d'extraction apparaissent indépendantes du volume de la cellule utilisée. Seule la cellule présentant le plus petit volume (0,6 cm^3) et une géométrie tubulaire améliore de quelques pourcents l'efficacité d'extraction. Si l'on compare les résultats en ablation laser femtoseconde en IR obtenus sous argon [28] et sous hélium [10], l'efficacité d'extraction selon l'équation (i) est indépendante du gaz vecteur

utilisé. Par contre, il aurait été intéressant de comparer la masse redéposée sur l'échantillon par rapport à la masse du cratère (*i.e.* de déterminer l'efficacité d'extraction de la cellule) pour les deux gaz, mais ces valeurs ne sont pas présentées dans [10].

Pour pouvoir comparer ces valeurs à celles obtenues dans ce travail, il faudrait connaître $m_{débris}$ ce qui est difficile à évaluer dans notre cas comme cela a été expliqué précédemment.

Par ailleurs, Garcia *et al.* définissent l'efficacité de transport par [28] :

$$\eta_{transport} = \frac{m_{aérosol1}}{m_{cratère}} \qquad \text{(ii)}$$

Ce terme désigne ce qui, dans notre travail, est appelé l'**efficacité d'extraction de la cellule**. Ces appellations peuvent prêter à confusion d'où l'importance de rappeler leur définition selon chaque auteur pour pouvoir les comparer entre elles. Les valeurs déterminées par Garcia *et al.* montrent qu'entre 51,8 et 61,8 % de la matière initialement ablatée est efficacement extraite de la cellule d'ablation dans l'hypothèse où les pertes sur les parois sont négligeables [28]. Huang *et al.* ont évalué l'efficacité de leur cellule à 21% pour le cuivre en rapportant la masse de Cu piégée dans une solution à 10 % de HNO_3 par rapport à la masse ablatée [16]. Kuhn *et al.* ont rapporté des efficacités de transport selon l'équation (ii) comprises entre 22 et 34 % avec de l'hélium et entre 4,3 et 9,2 % avec de l'argon [11]. Koch *et al.* ont déterminé qu'au moins 90 % de la masse ablatée est collectée sur les plateaux d'impaction de l'ELPI [1]. Par CFD, Autrique *et al.* ont évalué une efficacité d'extraction totale de 95 % sous argon avec des pertes dans la cellule de l'ordre de 3 % [29].

Le Tableau 4.5 récapitule les différentes valeurs de la littérature.

Références	Elément	$\eta_{transport} = \frac{m_{aérosol1}}{m_{cratère}}$ (*) (%)
Huang, 1993 [16]	Cu	21
Garcia, 2008 [28]	Cu + Zn	51,8 ± 16,0 – 61,8 ± 16,0
Kuhn, 2003 [11]	Cu + Zn	4,3 ± 0,7 – 34 ± 7
Koch, 2004 [1]	Cu + Zn	> 90
Autrique, 2008 [29]	Cu + Zn	95 (CFD)

(*): équivalent à l'efficacité d'extraction de la cellule dans nos travaux.

Tableau 4.5 : Valeurs d'efficacités de transport publiées dans la littérature.

Par conséquent, l'efficacité de notre cellule entre 42 et 44 % pour Cu et entre 35 et 37 % au total paraît correcte comparée à ces valeurs, compte tenu du fait que la géométrie de cette cellule n'a pas été optimisée au préalable.

De plus, les valeurs de [1, 10, 28] ont été mesurées à l'aide d'un ELPI par digestion des 12 filtres de l'impacteur puis analyse. La masse d'échantillon éjectée a été établie par différence de pesée de quantité de matière de l'ordre de plusieurs dizaines de µg. Ces mesures sont sujettes à un nombre important d'erreurs (contamination d'un filtre, erreur de pesée) qui peuvent engendrer une surestimation ou une sous-estimation de la quantité de matière collectée.

L'efficacité d'extraction des aérosols a été simulée numériquement par CFD (Computational Fluid Dynamics) par Bleiner *et al*. sur différentes géométries de cellule d'ablation, sous argon et sous hélium, pour des tailles de particules comprises entre 10 nm et 10 µm [30]. Les taux d'efficacité donnés dans ces travaux s'expriment en nombre de particules *i.e.* indépendamment de la taille des aérosols contrairement à ce que l'on trouve communément dans la littérature exprimés en masse de particules extraites. Les cellules d'ablation cylindriques classiquement utilisées donnent des efficacités compris entre 5 et 15 % en nombre de particules extraites. Seule une cellule de géométrie de type "piston" développée par Bleiner présente une efficacité de 66 % de particules extraites.

Efficacité de transport des particules dans le tube

Les valeurs d'efficacité trouvées pour les trois distances testées sont proches et comprises dans les incertitudes de mesures (4 - 9 %). Ce résultat montre que la distance entre la cellule d'ablation et le filtre n'engendre pas de pertes significatives d'aérosols. L'efficacité de transport dans le tube a été évaluée de l'ordre de 95 % dans le cas du cuivre et 91 % dans le cas du zinc. Ces valeurs sont probablement légèrement sous-estimées d'après les valeurs généralement données dans la littérature de l'ordre de 98 à 99 %. En effet, Autrique *et al.* [29] ont évalué par CFD que les pertes dans la partie linéaire du tube sont négligeables: elles s'opèrent essentiellement dans les zones de turbulences où elles sont estimées à 2 % de la matière ablatée avec de l'argon. Les pertes de particules dans le tube de transport connectant la cellule d'ablation à l'ELPI ont été estimées par Garcia *et al.* à environ 1 % de la masse totale collectée soit une efficacité de transport des particules dans le tube de 99 % [10].

Ces résultats sont confirmés par la dynamique des particules de cette taille. En effet, les particules de diamètre inférieur à 5 nm ont tendance à se perdre par diffusion et celles de diamètres supérieurs à 3 µm à se déposer par gravité et par inertie. L'efficacité de transport pour ces particules est, par conséquent, faible. Par contre, celles dont le diamètre est compris entre ces deux extrêmes sont transportées avec une efficacité supérieure à 80 % [31]. D'après la distribution granulométrique observée expérimentalement, les aérosols générés sont fins : les pertes par gravité et par inertie sont, par conséquent, faibles. Ainsi, les pertes pendant le transport vont intervenir essentiellement si les particules subissent une forte diffusion vers les parois internes du tube de transport [1]. Koch *et al.* ont évalué les pertes théoriques par diffusion à l'intérieur d'un tube cylindrique pour des particules de diamètre compris entre 5 et 50 nm à moins de 2 % même pour une longueur de tube de 1 m [1]. La Figure 4.21 représente le pourcentage de pertes par diffusion pour cette gamme de taille de particules en fonction de la longueur du tube de transport.

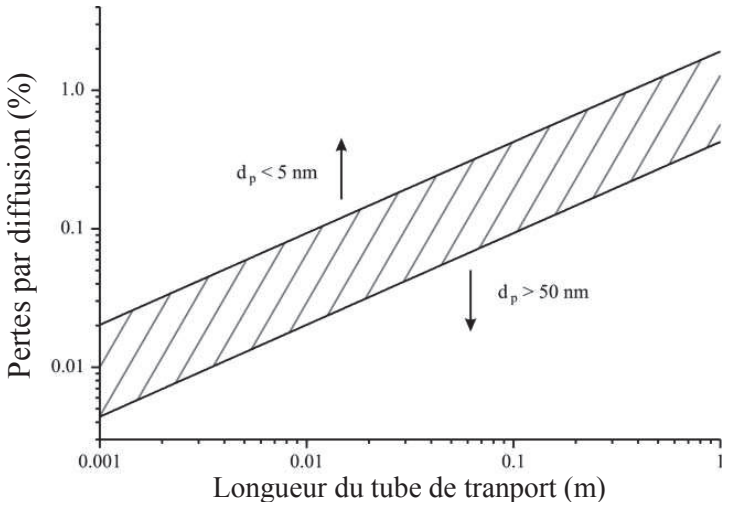


Figure 4.21 : Pertes par diffusion pour des particules de diamètre compris entre 5 et 50 nm en fonction de la longueur du tube de transport pour un débit de transport de 1 $L.min^{-1}$ [1].

Il est important de noter également que les nanoparticules générées se présentent sous forme de petits agglomérats comme le montre les observations au MEB : la taille réelle des particules transportées est donc plus importante. Ainsi, l'agglomération des nanoparticules permet d'augmenter leur efficacité de transport comparé au comportement des particules primaires.

L'origine de l'agglomération des particules n'est pas parfaitement connue : il est difficile de déterminer clairement si celle-ci intervient au moment de l'ablation, du transport

et/ou de l'impaction lors de la collection sur filtres. Kuhn *et al.* ont montré qu'une forte agglomération des particules intervient à l'intérieur même de la cellule au moment de l'ablation [21]. Pour cela, les auteurs ont comparé l'aspect des aérosols collectés sur filtres en mode d'utilisation classique, *i.e.* avec un balayage continu du gaz vecteur, par rapport à un mode dit "stopped-gas-flow", *i.e.* en stoppant le flux de gaz et en collectant, a posteriori, les aérosols sur un filtre après évacuation par balayage de la cellule. L'observation des filtres au MEB montre la présence d'agglomérats compacts dans le cas où les particules ne subissent pas de transport. Cela suggère une agglomération qui intervient immédiatement après l'ablation laser dans la cellule et non pas au moment de la collection sur filtre.

Holà *et al*. ont pour leur part, attribué la provenance des agglomérats en forme de fibres (ou chaînes) à l'impaction sur le filtre [22, 26]. Celui-ci constitue un obstacle au flux de gaz et modifie la trajectoire des particules engendrant ainsi une forte concentration de particules sur une zone spécifique du filtre. Pour vérifier l'effet du filtre sur l'agglomération des particules sous forme de chaîne, une faible densité d'aérosols a été générée en effectuant un nombre restreint de tirs laser et les aérosols ont été observés au MEB après collection. La structure de fibre a été retrouvée malgré une faible concentration des particules, indiquant que l'agglomération de particules primaires s'effectue probablement après impaction. De plus, cette conclusion est confirmée par des mesures *en ligne* réalisées avec un compteur optique de particules, au cours desquelles aucune particule de diamètre supérieur à 2 µm n'a été observée. Les auteurs ont donc conclu que les particules sont transportées soit sous forme de particules individuelles soit sous forme d'agglomérats inférieurs à 250 nm. Ainsi, les fibres de nanoparticules ne sont pas présentes pendant le transport mais sont formées sur le filtre de collection.

Kuhn *et al.* [12] ont vérifié que l'agglomération des particules n'a pas lieu au moment de l'impaction sur les différents plateaux lors de l'utilisation d'un impacteur électrique. Après un petit nombre de tirs laser, des agglomérats bien séparés avec une distribution aléatoire sont obtenus avec une absence d'agglomérats en forme de chaînes, confirmant l'hypothèse que l'agglomération ne se produit pas sur l'étage d'impaction lui-même.

L'ensemble des observations sur filtres tendent donc à montrer que des agglomérats "durs" se forment dans la cellule d'ablation : ils se présentent sous une forme compacte sans vides internes entre les particules primaires. L'origine de la formation des agglomérats "doux" facilement dissociables est, par contre, plus controversée : celle-ci intervient probablement à

la fois pendant le transport des particules et leur impaction sur filtre. L'observation des aérosols dans nos conditions opératoires a montré la coexistence d'agglomérats fortement liés et faiblement liés mais la structure en forme de chaîne n'a été observée que lors de l'utilisation de l'ELPI, suggérant une modification de l'état d'agglomération des particules due à l'impaction. En couplage direct avec le détecteur ICP, la taille de ces agglomérats linéaires est probablement plus petite comme le suggèrent les mesures directes effectuées avec un compteur optique de particules par Holà *et al*. [22].

IV - Modélisation des flux de particules dans la cellule d'ablation

Dans le but de comprendre le comportement des aérosols au sein de la cellule d'ablation, une collaboration avec le Département de Modélisation de Systèmes et Structures (DM2S) du CEA Saclay a permis de réaliser une étude de modélisation du flux d'argon et des particules dans la cellule d'ablation initialement conçue pour ce travail à l'aide de deux codes de calcul : le code elsA, un code de simulation aérodynamique, et le code particulaire DSMC développé par le DM2S, explicités plus en détails dans les paragraphes suivants.

IV.1 - Approche et mise en œuvre

IV.1.1 - Code elsA

Le code **elsA** est un **e**nsemble **l**ogiciel pour la **s**imulation en **A**érodynamique développé par l'**ONERA** (Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales). Il s'agit d'une plateforme de simulation aérodynamique multidisciplinaire par CFD (Computer Fluid Dynamics) largement utilisée par différents industriels français ou européens (Airbus, Eurocopter, le groupe Safran, etc.) pour les développements en mécanique numérique des fluides sur un large panel d'applications (hélicoptères, machines turbo, avions, missiles, lance-roquette, etc.). Le logiciel elsA s'appuie sur une méthode de volumes finis pour la résolution des équations de Navier-Stokes et permet de simuler des écoulements stationnaires ou instationnaires, de fluide parfait ou visqueux, en repère fixe ou mobile, dans des maillages rigides ou déformables avec des géométries complexes grâce à la grande flexibilité d'assemblage des blocs de maillages [32]. Cette architecture logicielle est réalisée en associant le langage de programmation C + + pour la traduction des concepts objet et le langage FORTRAN pour une implémentation efficace en temps de calcul des "méthodes" de calcul scientifique et enfin, l'interface utilisateur se fait grâce au langage Python.

Le code elsA correspond donc parfaitement comme outil pour répondre à nos besoins : la modélisation de la dynamique du flux d'argon dans notre cellule d'ablation (système stationnaire, repère fixe, maillage rigide avec une géométrie cylindrique) est une application relativement simple comparée aux performances que peut atteindre le code.

IV.1.2 - Equations de Navier-Stokes

Il existe différentes formes des équations de Navier-Stokes telles que l'*équation de continuité* basée sur le principe de la conservation de la masse et sur l'hypothèse d'un fluide continu, l'*équation de bilan de l'énergie* et enfin l'*équation de bilan de la quantité de mouvement* [33]. Nous ne parlerons que de cette dernière à partir de laquelle s'effectue le traitement numérique des équations de Navier-Stokes car elle est la seule formulation permettant de traduire correctement le principe de conservation, en particulier à travers d'éventuelles discontinuités qui peuvent apparaître dans un modèle fluide simplifié au moment de la discrétisation du problème. En effet, la forme dite *conservative* de l'équation de quantité de mouvement n'est pas simplifiée à l'aide de l'équation de continuité. Elle s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho V) + div\left(V \otimes \rho V - \underline{\underline{\sigma}}\right) = \rho F \qquad \textit{Forme conservative des équations de Navier-Stokes} \qquad (1)$$

[$\otimes$: produit tensoriel]

Avec :

V : vitesse du fluide

ρ : densité du fluide

F : forces externes exercées (force de pesanteur, forces d'inertie, etc.)

$\underline{\underline{\sigma}}$: tenseur des contraintes

Le tenseur des contraintes se met sous la forme $\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{1}} + \tau$, si on suppose que le fluide est newtonien. Dans cette expression, p est la pression statique, $\underline{\underline{1}}$ est le tenseur identité et τ le tenseur des contraintes de viscosité. Dans l'hypothèse de Stokes, qui consiste à admettre que les changements de volume (dilatation ou compression) s'effectuent sans viscosité, il s'écrit :

$$\underline{\underline{\tau}} = -\frac{2}{3}\mu div V \underline{\underline{1}} + 2\mu \underline{\underline{D}} \qquad (2)$$

où μ est le coefficient de viscosité dynamique du fluide et $\underline{\underline{D}}$ le tenseur des taux de déformation du mouvement tel que: $D = \frac{1}{2}\left(gradV + (gradV)^T\right)$ (3)

L'équation (1) se résout numériquement à l'aide du code elsA.

IV.1.3 - Maillage et conditions limites

Dans un premier temps, le volume à modéliser *i.e.* la cellule d'ablation, doit être discrétisée spatialement en différents éléments finis appelés mailles. Le logiciel de maillage utilisé est un mailleur du commerce développé par la société ANSYS (France) appelé ICEM CFD. Il s'agit d'un mailleur très puissant, parfaitement adapté à l'utilisation du code elsA, qui permet la conception de domaines avec des cellules hexaédriques par exemple dans le cas de géométries complexes très éloignées du cube. Le code elsA utilise des maillages structurés *i.e.* le maillage est généré en reproduisant plusieurs fois une maille élémentaire. Ainsi, tout nœud du maillage peut être repéré par un triplet (I, J, K) et appartient à 4 mailles en 2D et 8 mailles en 3D. Le maillage est dit multi-blocs car il comprend plusieurs domaines contigus : le cylindre amont, la cellule et le cylindre aval avec des mailles coïncidentes aux raccords dans notre cas. La Figure 4.22 présente ces trois domaines selon le plan de symétrie (XZ) de la cellule d'ablation après maillage.

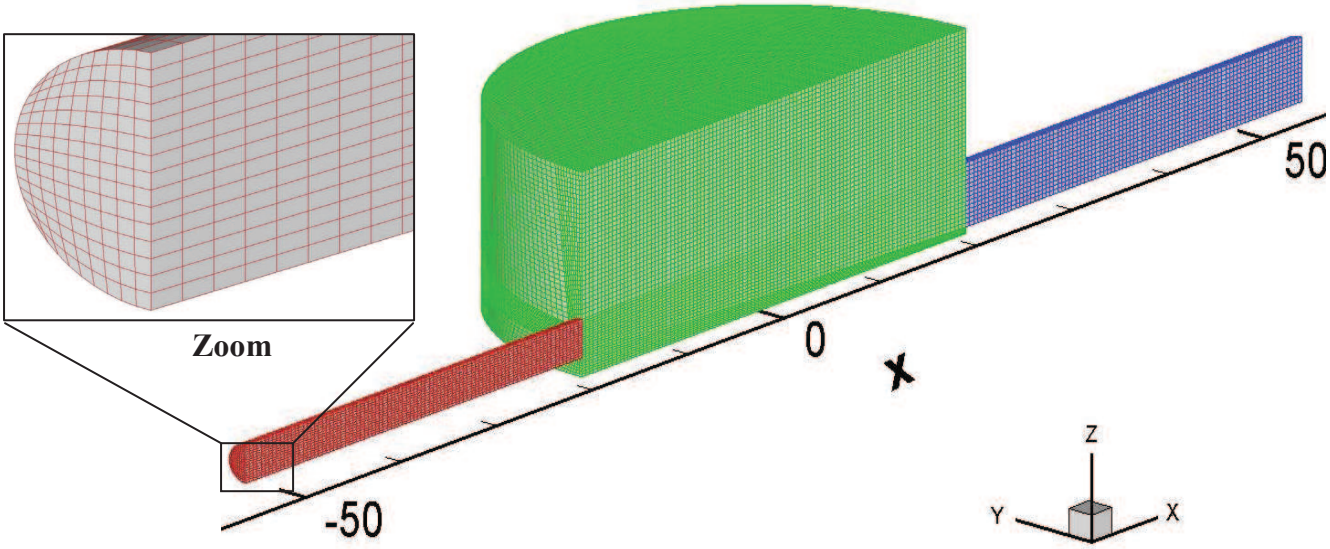


Figure 4.22 : Maillages de la cellule d'ablation effectués avec le mailleur ICEM CFD (ANSYS, France). (Rouge: cylindre amont; Vert: cellule; Bleu: cylindre aval)

Chaque frontière entre les domaines *i.e.* chaque interface en contact, est définie par des couples I_{min}-I_{max} et J_{min}-J_{max} pour une frontière K et ainsi de suite. Les conditions limites attribuées à toutes les frontières sont définies dans le fichier de données elsA, il n'est donc pas nécessaire d'indiquer les frontières dans le maillage.

Pour les parois matérielles, une condition limite de parois athermanes est définie. A la frontière amont, la pression et la température sont fixées ainsi que la direction de la vitesse, parallèle à l'axe du cylindre (condition d'écoulement amont à nombre de Mach < 1). A la frontière aval, une pression statique est définie. Dans le logiciel elsA, le raccordement des domaines se fait à l'aide d'une condition "join". Les conditions limites utilisées pour la simulation du flux d'argon dans la cellule sont données dans le Tableau 4.6.

Température	293 K
Pression amont	101367 Pa
Pression statique aval	100000 Pa

Tableau 4.6 : Conditions limites entrées dans la carte de données du logiciel elsA.

Une fois ces données rentrées, le logiciel est prêt pour lancer la simulation dont la durée dépend du pas d'intégration choisi. Celui-ci dépend de ce que l'on cherche à modéliser : dans notre cas, on cherche à connaître les lignes de courant de l'argon en régime stationnaire, on va donc utiliser le pas de temps local par maille pour atteindre ce régime et limiter les temps de calcul. La simulation prend environ 60 heures par cas (280000 mailles) *i.e.* par condition d'entrée testée.

Après avoir calculé les champs hydrodynamiques correspondant au flux d'argon dans la cellule à l'aide du code elsA, l'objectif sera d'effectuer des simulations numériques avec le code particulaire DSMC [34] pour déterminer les trajectoires et la répartition des aérosols lors de leur éjection par ablation laser dans la cellule utilisée.

IV.1.4 - Code DSMC

Ce code permet de résoudre numériquement l'équation de Boltzmann à l'aide d'une méthode particulaire adaptée aux besoins de notre étude. Pour utiliser ce code, les hypothèses suivantes sont émises :

1) L'hydrodynamique du gaz vecteur, l'argon, est indépendant de la distribution des aérosols.

2) Les particules d'aérosols dans la cellule d'ablation n'ont pas d'interactions entre elles. Les phénomènes de collisions, de coalescence ou de fragmentation des particules sont donc considérés comme négligeables.
3) Les particules sont supposées sphériques et réparties en plusieurs classes de taille.

Les hypothèses 1 et 2 sont motivées par la faible valeur du rapport $\frac{V_p}{V_{cellule}}$ (~ 3.10^{-6}) où V_p est le volume du plasma et $V_{cellule}$ le volume de la cellule d'ablation, qui montre que le volume occupé initialement par les particules est très faible comparé au volume dans lequel celles-ci peuvent s'étendre. L'hypothèse 3 est validée par les observations expérimentales des particules générées qui sont parfaitement sphériques pour les différentes classes de taille obtenues.

Les particules d'aérosols sont donc soumises à 3 forces :

- la force de traînée $\boldsymbol{F_T}$ induite par la différence de vitesse entre les particules et l'argon qui s'oppose au mouvement des particules.
- la force gravitationnelle $\boldsymbol{F_g}$.
- la force d'Archimède $\boldsymbol{F_a}$ que subit un corps plongé dans un fluide soumis à un champ de gravité, et qui s'oppose à la force gravitationnelle.

Le système d'équation régissant la dynamique des fluides peut donc s'écrire :

$$\frac{dX_p}{dt} = V_p \qquad (1)$$

$$M_p \frac{dV_p}{dt} = M_p g\left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right) - \frac{1}{2}\rho C_D S_p \left(V_p - U\right)\left\|V_p - U\right\| \qquad (2)$$

où X_p représente la position de la particule, V_p sa vitesse, M_p sa masse, S_p sa surface apparente, ρ la densité du fluide, U la vitesse du fluide calculées par le code elsA, ρ_p la masse volumique du matériau constituant les particules et g la gravité.

Le coefficient de traînée C_D est défini par l'équation :

$$C_D = \frac{24}{\mathrm{Re}_p} K_D \qquad (3)$$

Ce coefficient dépend du nombre de Reynolds Re_p et varie en fonction du diamètre d_p de la particule considérée et de sa vitesse :

$$\mathrm{Re}_p = \frac{\rho \| V_P - U \| d_p}{\mu} \qquad (4)$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide.

Si $Re_p < 1$: $K_D = 1$

Si $1 < Re_p < 1000$: $K_D = \left(1 + 0.15\,\mathrm{Re}_p^{\,0.687}\right)$

En remplaçant les expressions de C_D et Re_p à partir des équations (3) et (4), l'équation (2) s'écrit :

$$M_p \frac{dV_p}{dt} = M_p g \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right) - \frac{12\mu}{d_p} S_p K_D \left(V_p - U\right) \qquad (5)$$

L'intégration de l'équation 5 permet d'accéder à la vitesse de la particule et à sa position en fonction du temps :

$$V_p = -\gamma(t - t_0) + V_0 \qquad (6)$$

$$X_P = -\gamma \frac{(t - t_0)^2}{2} + V_0 (t - t_0) + X_0 \qquad (7)$$

avec $\gamma = \frac{12\mu}{d_p M_p} S_p K_D (V_p - U)$ et t_0, V_0, X_0 étant respectivement les temps, vitesse et position initiaux.

Pour effectuer les calculs numériques, les paramètres de l'argon et des particules de laitons utilisés sont indiqués dans le Tableau 4.7. La vitesse initiale des particules correspond à la vitesse d'éjection des particules dans le plasma lors de l'ablation. Cette vitesse a été assimilée à la vitesse d'expansion du front du plasma et a été fixée à 6000 m.s^{-1} d'après les études réalisées par Geertsen en microablation laser [35].

Température (K)	293		
Pression (Pa)	10^5		
Argon		*Particules*	
Masse volumique ρ (kg.m^{-3})	1,64	Masse volumique ρ_P (kg.m^{-3})	8370
Masse molaire (kg.mol^{-1})	4.10^{-2}	Diamètre des particules d_p (nm)	30 - 300
Viscosité dynamique μ (Pa.s)	$2{,}1.10^{-5}$	Vitesse d'éjection V_p (m.s^{-1})	6.10^3

Tableau 4.7 : Caractéristiques du système argon/particules utilisées dans l'étude de modélisation.

Les calculs ont été effectués pour différentes tailles de particules s'échelonnant de 30 nm à 300 nm pour couvrir la distribution granulométrique mesurée expérimentalement. La vitesse du fluide U a été obtenue à partir de la modélisation avec le code elsA. La Figure 4.23

montre l'évolution de la vitesse et de la position d'une particule de diamètre 30 nm éjectée avec une vitesse de 6000 m.s^{-1} dans de l'argon à 1 m.s^{-1} en fonction du temps.

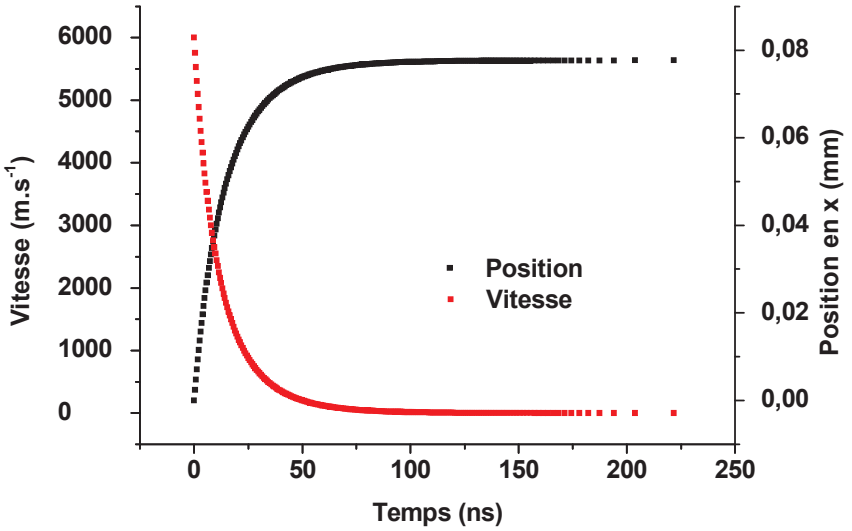


Figure 4.23 : Evolution temporelle de la vitesse et de la position d'une particule de laiton de 30 nm de diamètre éjectée à une vitesse de 6000 m.s^{-1} dans de l'argon à 1 m.s^{-1}.

Malgré la vitesse d'éjection très forte par rapport à celle du fluide environnant, on constate que la particule est rapidement freinée par la force de traînée, proportionnelle à la différence de vitesse entre la particule et l'argon. La vitesse de la particule chute brutalement jusqu'à atteindre la vitesse du fluide en moins de 250 nanosecondes : la force de traînée est alors nulle et la particule suit les lignes de courant de l'argon.

Le même calcul a été effectué pour les différentes gammes de taille de particules et l'évolution temporelle des vitesses est présentée sur la Figure 4.24.

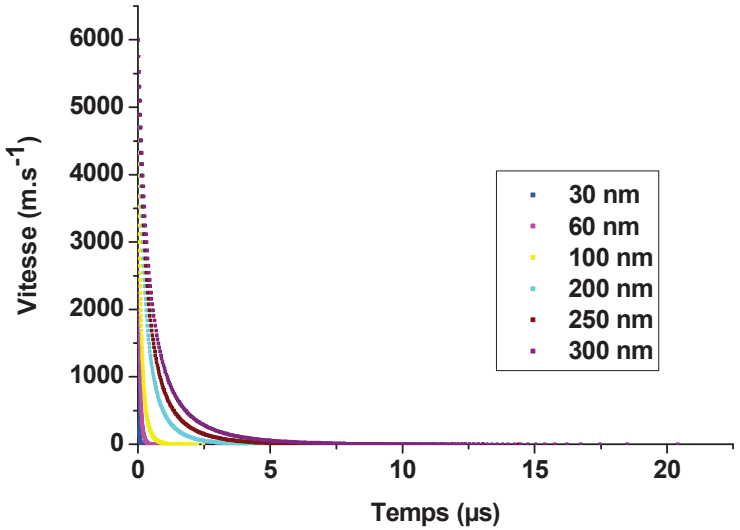


Figure 4.24 : Evolution temporelle de la vitesse de particules de laiton de différentes tailles éjectées à une vitesse de 6000 m.s^{-1} dans de l'argon à 1 m.s^{-1}.

La majorité des particules générées par ablation laser (de taille inférieure à 300 nm) sont ralenties et adoptent la vitesse de l'argon au bout d'un intervalle de temps de l'ordre de 20 µs. La force de traînée est d'autant plus faible que la taille de la particule est grande et donc le temps nécessaire à celle-ci pour atteindre la vitesse de l'argon est long. En effet, une particule lourde aura plus tendance à conserver sa vitesse par effet d'inertie alors qu'une particule de petite taille sera sujette aux fluctuations turbulentes du fluide porteur du fait de son fort coefficient de traînée. L'analyse de la distribution granulométrique des aérosols a montré qu'en microablation laser, une quantité négligeable de particule de diamètre supérieur ou égal à 1 µm est produite et que la composition élémentaire en Cu et Zn varie en fonction de la taille des particules : les petites particules sont enrichies en Zn et les plus grosses en Cu. A partir de ces résultats, trois cas ont été testés pour toutes les tailles de particules en prenant comme densité des particules celle : 1) d'un laiton (d = 8,37) ; 2) de Cu (d = 8,96) et 3) de Zn (d = 7,13), les cas 2 et 3 étant représentatifs des cas extrêmes pour lesquels une particule ne contiendrait que du zinc ou du cuivre. Les résultats pour ces trois cas sont présentés sur la Figure 4.25.

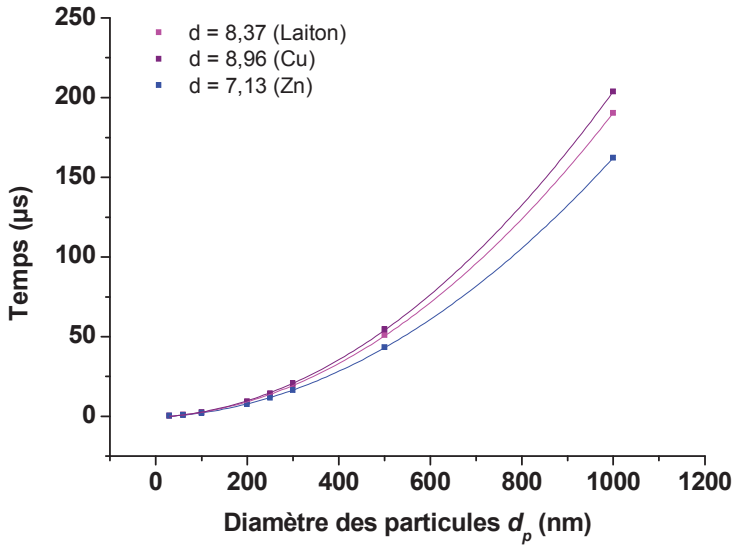


Figure 4.25 : Temps nécessaire à une particule éjectée à une vitesse de 6000 m.s^{-1} pour que sa vitesse atteigne 1 m.s^{-1} (vitesse du fluide environnant) en fonction de son diamètre et de sa densité.

Pour les trois cas envisagés, les particules mettent moins de 200 µs à suivre les lignes de champs de l'argon alors qu'il faut 100 fois plus de temps pour qu'elles sortent de la cellule d'ablation. Ainsi, ces calculs préliminaires mettent en évidence le fait que l'utilisation du code particulaire DSMC n'apporterait pas plus d'informations que la modélisation du flux d'argon dans la cellule étant donné le comportement similaire des particules et de l'argon dès le début du processus d'ablation.

Les trajectoires suivies par les particules générées par notre système de microablation peuvent donc être considérées comme identiques à celles des molécules d'argon. Seules les lignes de courant de l'argon dans la cellule d'ablation seront utilisées comme base de discussion pour la suite de l'étude.

Il est vrai que, compte tenu des observations précédentes sur les aérosols, l'hypothèse concernant l'absence d'interaction des particules entre elles, émise pour appliquer les équations régissant le code DSMC, est fortement discutable. Les calculs ont donc été effectués sous cette hypothèse mais il faut garder à l'esprit que la réalité diffère légèrement étant donné que les particules les plus fines ont tendance à s'agglomérer entre elles.

IV.2 - Résultats et discussion

Les résultats numériques donnés par le code elsA sont exploités à l'aide du logiciel Tecplot, un outil de visualisation graphique adapté à la simulation numérique. Le gradient de vitesse des molécules d'argon dans la cellule est représenté sur la Figure 4.26 par un code couleur et les lignes de courant du gaz ont été tracées à l'aide du logiciel. Pour une meilleure visualisation, la cellule a été coupée selon le plan de symétrie (XZ).

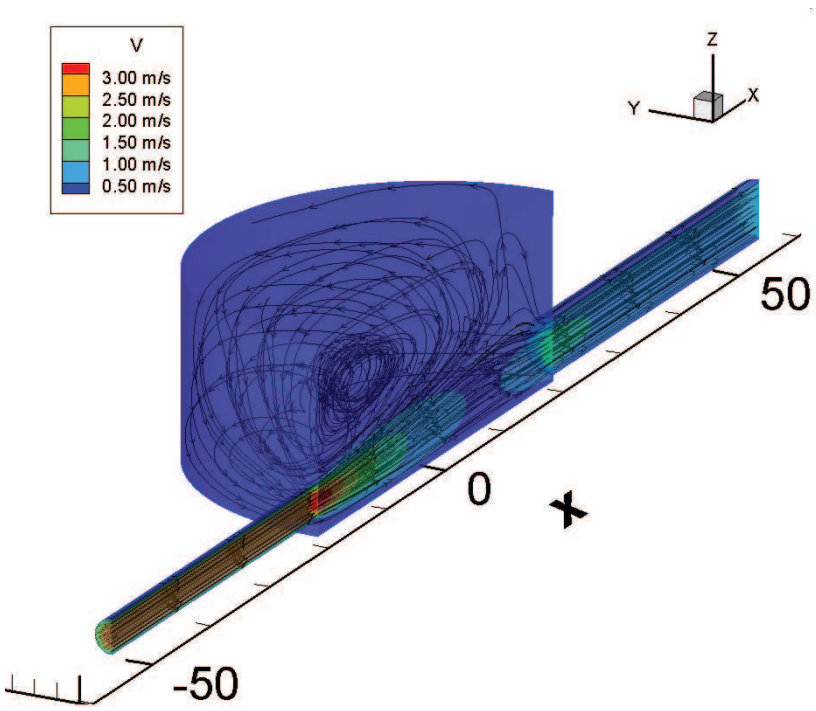


Figure 4.26: Visualisation 3D du gradient de vitesse et des lignes de courant de l'argon à 1 $L.min^{-1}$ au sein de la cellule d'ablation.

La vitesse des particules en sortie de cellule (assimilée à celle de l'argon) est évaluée à 1 $m.s^{-1}$ par la simulation numérique. Pour contrôler la validité de cette simulation, une estimation expérimentale de la vitesse moyenne des particules est réalisée en déterminant le temps mis par les particules pour parcourir la distance entre la cellule et le détecteur après le tir laser. La Figure 4.27 montre la détection par ICP-AES de l'arrivée d'un nuage d'aérosols dans la torche à plasma après une série de tirs laser au même endroit.

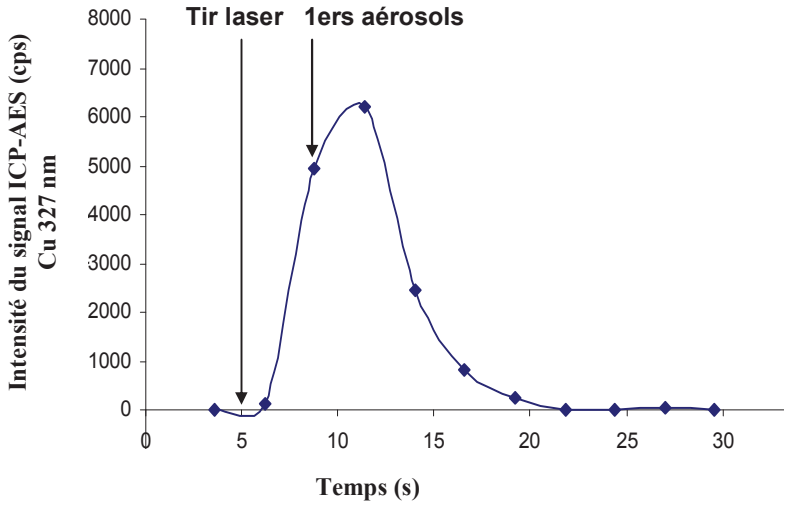


Figure 4.27 : Evolution temporelle de l'intensité du signal ICP-AES après 7 tirs laser successifs. (Débit Ar = 1 $L.min^{-1}$)

Les premiers aérosols sont détectés dans le plasma en moyenne avec un délai de 3 secondes par rapport au tir laser. Compte tenu de la longueur du tuyau de transport entre la cellule et la torche à plasma (3 mètres pour ce test), la vitesse moyenne des particules est donc évaluée expérimentalement à 1 $m.s^{-1}$. Ce résultat est en accord avec la vitesse obtenue par modélisation et valide notre hypothèse : les particules voyagent à la même vitesse que le flux d'argon, il est donc correct de considérer que leur comportement dans la cellule est assimilable à celui des molécules d'argon.

Les lignes de courant représentées en 3D montrent la présence de fortes turbulences dans les deux hémisphères de la cellule d'ablation (Figure 4.26). Des coupes horizontales et transversales de la cellule d'ablation ont été effectuées pour étudier plus en détail le comportement des particules et sont présentées sur la Figure 4.28 pour différents débits d'argon testés.

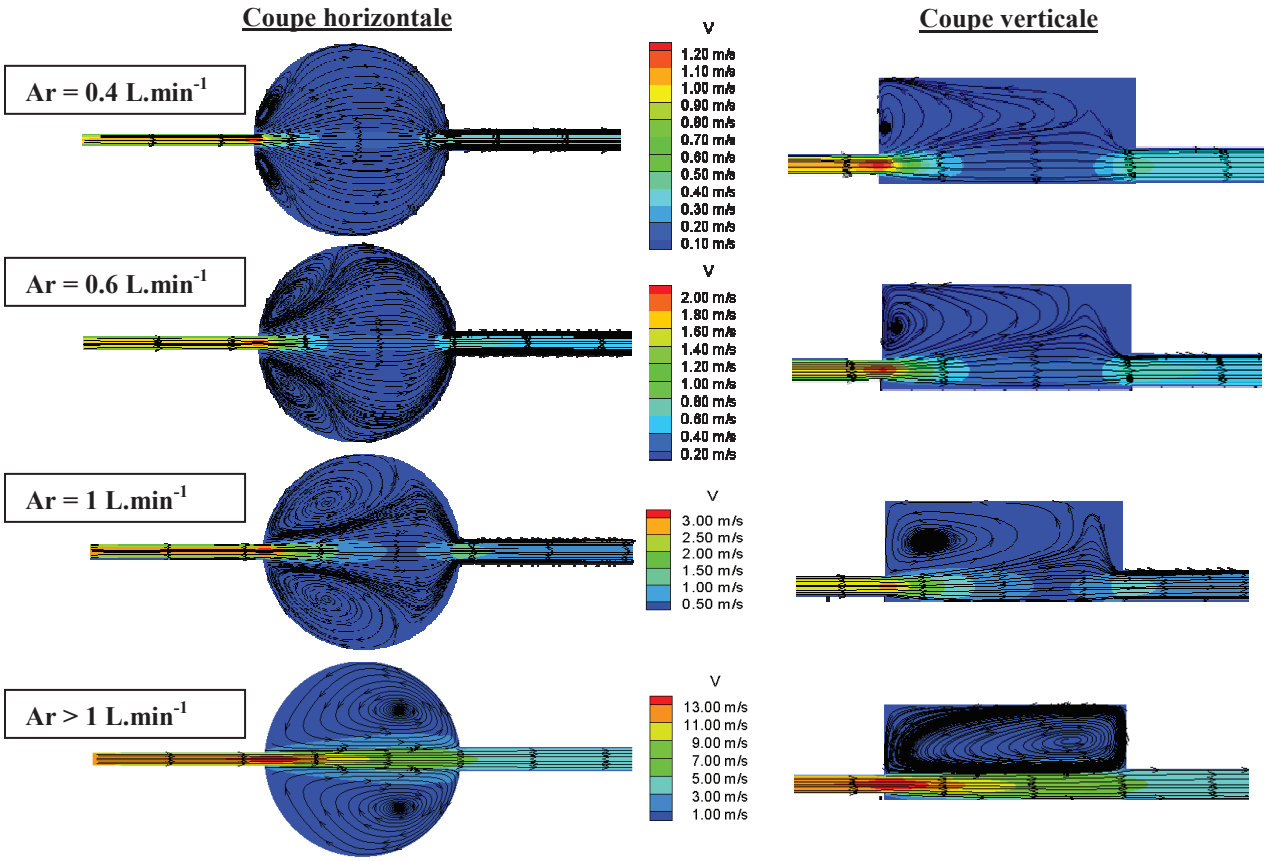


Figure 4.28 : Vitesses et lignes de courant en coupe horizontale et verticale de la cellule d'ablation pour différents débits d'argon.

La visualisation des lignes de courant met en évidence la présence de fortes zones de turbulences qui s'amplifient avec le débit d'argon. En effet, des vortex se créent dans les deux hémisphères de la cellule localement du coté de l'entrée de la cellule pour un débit supérieur à 0,6 L.min^{-1}. Au fur et à mesure que ce débit augmente, ces tourbillons se développent jusqu'à occuper l'ensemble des hémisphères de la cellule pour un débit d'argon supérieur à 1 L.min^{-1}. Seules les lignes de courant dans la zone située dans l'axe du gaz vecteur ne sont pas affectées par l'augmentation du débit. Ces observations confirment que la zone d'ablation optimale se situe sur l'axe du gaz vecteur et plus spécifiquement entre le centre et l'embout de sortie de la cellule d'ablation pour éviter la recirculation des particules par piégeage dans les vortex proches de l'entrée, comme déterminé expérimentalement lors de l'étude de la position d'ablation dans la cellule.

Par contre, les vitesses en sortie de cellule augmentent significativement avec le débit. La gamme de débits testés en modélisation a été choisie en fonction des débits utilisés dans nos conditions opératoires. Ainsi, pour l'optimisation de ce débit, expérimentalement, nous

distinguons deux cas : le cas où l'analyse se fait en ablation continue et celui où elle se fait en tir à tir.

IV.2.1 - Analyse en ablation continue

En ablation continue, le meilleur rapport signal/bruit en couplage avec l'ICP-AES est obtenu expérimentalement pour un débit d'argon dans la cellule de 0,5 $L.min^{-1}$. Ce résultat est en accord avec les observations issues de la modélisation : en effet, le régime est quasiment laminaire pour un faible débit d'argon alors qu'il devient turbulent lorsque celui-ci augmente. La création de vortex dans la cellule peut entraîner la recirculation d'une partie des aérosols au sein de la cellule dans laquelle ils vont être piégés. Ces recirculations vont affecter particulièrement les plus petites particules qui, comme nous l'avons vu précédemment, vont avoir une forte tendance à suivre les fluctuations turbulentes du fluide porteur. Expérimentalement, nous verrons plus loin (Chapitre 5, II.1.1) que l'effet du débit d'argon sur le signal ICP est plus significatif sur le zinc que sur le cuivre avec un gain très net pour un débit de 0,5 $L.min^{-1}$ par rapport aux autres débits testés. Or, l'étude de la composition chimique des particules (partie II.4) a montré que le zinc est contenu majoritairement dans les particules de petite taille. Ainsi, une augmentation du débit au dessus de 0,5 $L.min^{-1}$ va générer des vortex plus importants dans lesquels vont être piégés préférentiellement les petites particules riches en zinc : le signal du zinc en ICP-AES va ainsi chuter. De plus, à partir des vitesses de particules données par la simulation numérique, il est possible d'estimer le temps de séjour des particules dans le plasma pour les différents débits d'argon. Le Tableau 4.8 donne une estimation du temps de séjour dans une zone du plasma de 1 cm (distance moyenne parcourue au cours d'une analyse en visualisation axiale) à chaque débit d'argon.

Débit d'argon dans le tube de transport ($L.min^{-1}$)	Vitesse d'injection des particules dans le plasma ($m.s^{-1}$)*	Temps de séjour moyen dans une zone du plasma de 1 cm (ms)
0,4	5,6	1,8
0,6	8,4	1,2
1	14	0,7
> 1	70	0,1

*calculées en tenant compte de l'accélération induite par l'injecteur de la torche à plasma.

Tableau 4.8 : Temps de séjour moyen des particules dans le plasma ICP pour différents débits d'argon.

On constate que le temps de séjour moyen diminue significativement au dessus d'un débit de 1 $L.min^{-1}$. Le temps de séjour moyen classique étant de l'ordre de 1 à 3 ms, à fort

débit d'argon, les particules ne sont pas atomisées et ionisées complètement et donc le signal détecté chute nettement.

De plus, la modélisation permet d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'effet de la position d'échantillonnage par laser dans la cellule (Figure 4.17) à savoir que lorsque l'ablation laser est réalisée hors de l'axe de gaz, le nombre de particules collectées en sortie de cellule diminue fortement, et plus significativement si l'ablation se fait près de l'entrée de cellule. La superposition des résultats de modélisation pour un débit d'argon de 1 L.min^{-1} avec les différentes positions d'échantillonnage laser testées (Figure 4.29) rend le comportement des aérosols au sein de la cellule plus compréhensible. En effet, lorsque l'ablation laser s'effectue sur l'axe 2 en dehors de l'axe du gaz vecteur, les particules sont générées au cœur d'un vortex. Elles vont recirculer dans la cellule et probablement se perdre par diffusion : ainsi, le nombre de particules collectées sera quasiment nul. Par contre, si les aérosols sont produits du coté de la sortie sur l'axe 3 en dehors de l'axe du gaz, une partie des particules sera effectivement entraînée hors de la cellule et donc la diminution du nombre de particules collectées est moindre dans ce cas-là.

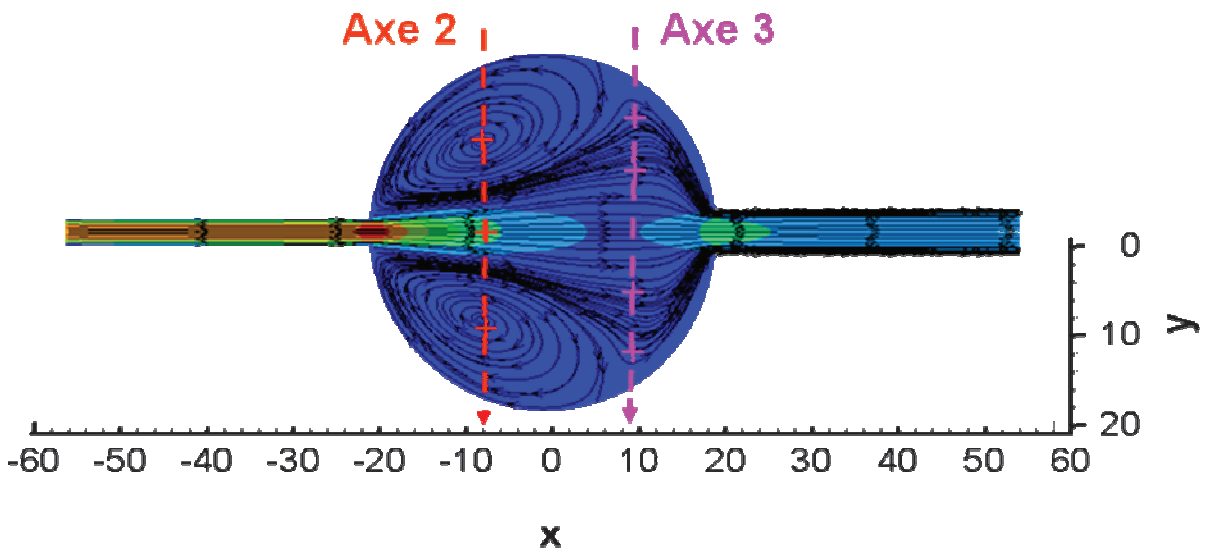


Figure 4.29 : Superposition des lignes de courant données par la simulation numérique pour un débit d'Ar de 1 L.min^{-1} avec les positions testées pour l'échantillonnage laser sur les axes 2 et 3.

IV.2.2 - Analyse au tir à tir

Au tir à tir, le paramètre important pour l'analyse est le temps de rinçage de la cellule entre deux tirs laser pour éviter que les aérosols générés par le tir laser ne se superposent avec ceux du tir précédent pendant la mesure dans le détecteur. Dans ce cas, c'est la vitesse des particules qui joue un rôle prédominant pour garantir un transport rapide, compact et efficace des particules. Pour cette raison, l'analyse au tir à tir va se dérouler à un débit d'argon de 1L.min^{-1} et préférentiellement dans l'axe du gaz vecteur, proche de la sortie pour une évacuation rapide et efficace des particules hors de la cellule. La simulation numérique montre que travailler à un débit d'argon supérieur à 1 L.min^{-1} permet d'atteindre des vitesses nettement supérieures mais le facteur limitant dans le cas du couplage LA-ICP-AES est le temps de séjour des particules dans le plasma. A ces vitesses, les particules passent trop rapidement dans le plasma pour être atomisées et ionisées efficacement : le débit optimal au tir à tir est donc de 1 L.min^{-1} pour obtenir des pics fins et intenses. Pour des débits inférieurs, les pics présentent des trainées importantes dues à une plus grande dispersion des particules dans la cellule et donc un temps de séjour plus long, comme l'illustre le schéma de la Figure 4.30.

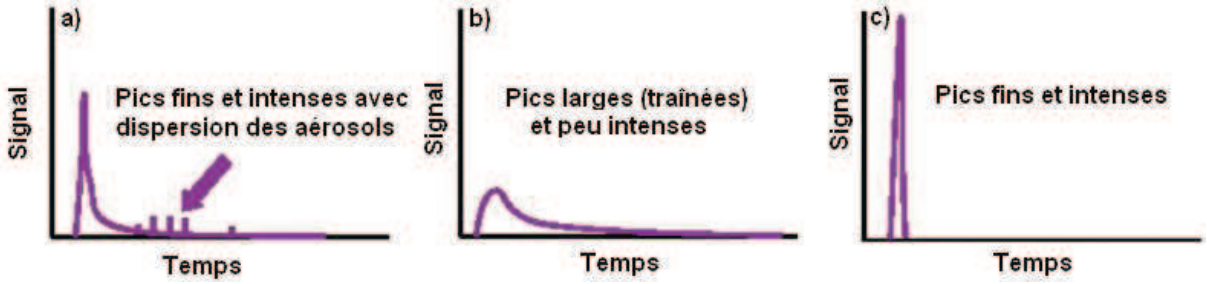


Figure 4.30 : Schéma du profil temporel du signal du détecteur ICP pour un débit de gaz vecteur trop faible (a,b) par rapport au débit optimal (c). La dispersion des aérosols à faible débit provoque une traînée à la base des pics (b) voire des pics isolés pour un débit très faible (c).

En conclusion, les résultats obtenus à l'aide d'outils de simulation numérique sont en accord avec les résultats expérimentaux et permettent d'améliorer la compréhension du comportement des aérosols au sein de la cellule. Les hypothèses émises pour réaliser ces calculs sont donc validées. Dans la réalité, l'agglomération des nanoparticules doit entraîner quelques variations dans le comportement des aérosols, notamment des pertes plus élevées, mais la modélisation devient plus complexe à réaliser.

IV.2.3 - Modification de la géométrie

A partir des résultats de modélisation, la géométrie de la cellule d'ablation a été modifiée pour réduire les zones de turbulences dans les deux hémisphères de la cellule cylindrique. Une géométrie tubulaire a été choisie pour diminuer les recirculations éventuelles des particules dans les vortex et se rapprocher d'un régime laminaire du flux d'argon. La géométrie de la cellule modifiée est présentée sur la Figure 4.31. Elle conserve le même diamètre mais son volume total a été réduit de 20,1 cm^3 à 6,4 cm^3. Cette géométrie de cellule avec un faible volume se rapproche des critères recommandés dans la littérature pour des analyses au tir à tir [27]. Le choix d'une cellule de faible dimension n'a pas été adopté initialement lors de la conception de notre cellule d'ablation pour des raisons de simplicité de fabrication et d'utilisation essentiellement. Tout d'abord, une petite cellule limite la taille des échantillons ainsi que la surface analysable, condition limitante lorsqu'un balayage de la cible est effectué. Pour s'affranchir de ce problème, il faudrait que l'échantillon puisse être translaté indépendamment de la cellule fixe mais la conception devient beaucoup plus complexe. D'autre part, l'utilisation d'un objectif de microscope très ouvert impose des dimensions (largeur et hauteur) minimales pour la transmission du faisceau laser sur la cible et la collection du signal LIBS. Enfin, les problèmes de contamination au niveau du hublot et d'effet mémoire sont accrus pour des cellules de faible volume.

Une cellule de géométrie tubulaire dont le concept est proche de celui de notre cellule modifiée a été développée [29] et montre effectivement un temps de rinçage plus court comparé à d'autres géométries de cellule [10].

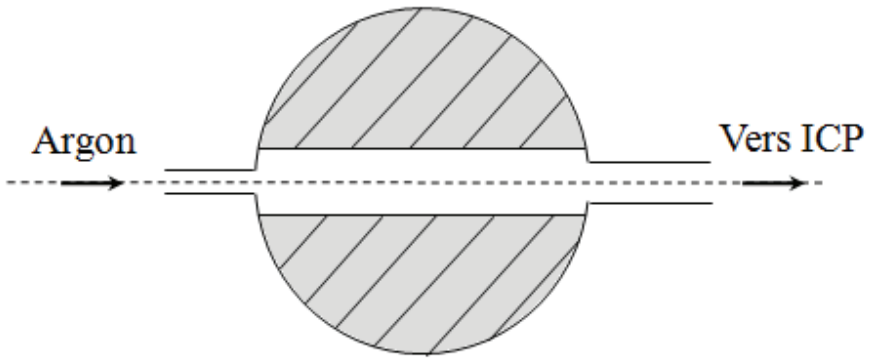


Figure 4.31: Schéma de la cellule modifiée.

Cette cellule a été testée dans les mêmes conditions d'ablation laser en répétant sept tirs successifs au même endroit sur un échantillon de laiton. Le signal ICP-AES est présenté sur la Figure 4.32 pour la cellule cylindrique classique et pour la cellule tubulaire modifiée.

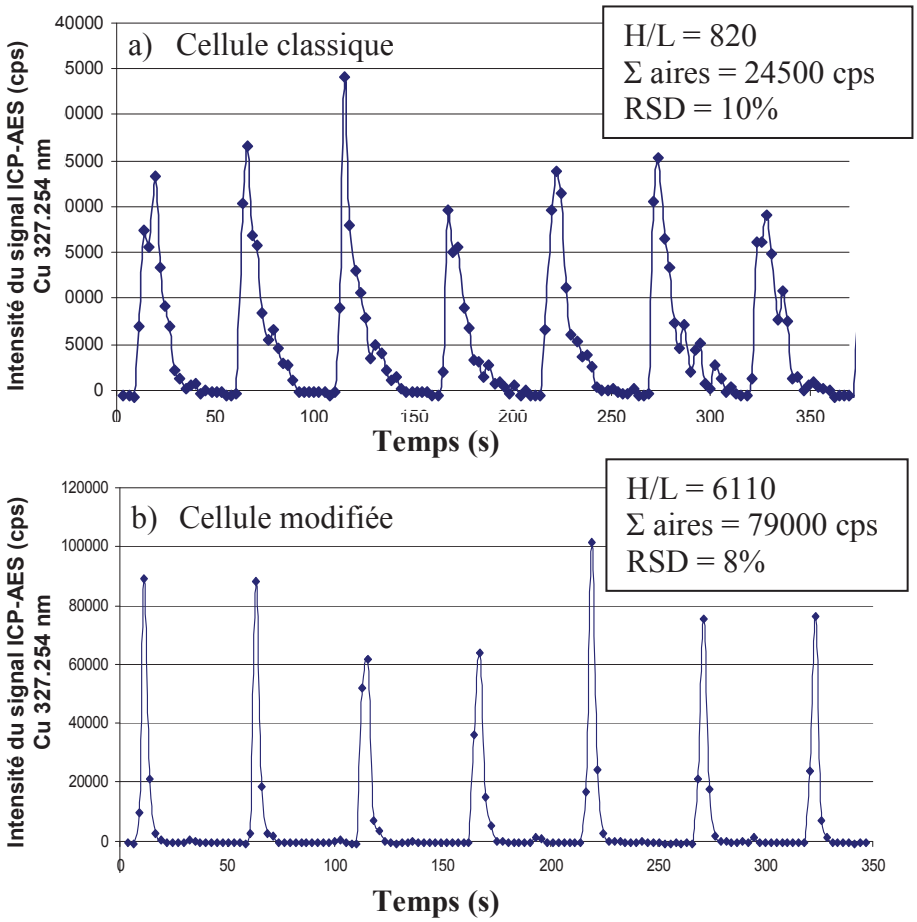


Figure 4.32 : Profil temporel de l'arrivée des aérosols dans le plasma ICP pour : a) la cellule classique ; b) la cellule modifiée. Les échelles sont adaptées à l'intensité maximale des pics. La largeur L et hauteur H sont mesurées à la base des pics. (Ar = 1 $L.min^{-1}$)

La nouvelle géométrie permet d'obtenir des pics fins sans traînée avec un rapport de la hauteur du pic sur la largeur à la base (H/L) amélioré d'un facteur supérieur à 7. Le temps de rinçage de la cellule est ainsi réduit, l'intensité des pics est également plus forte et la somme moyenne des aires est triplée par rapport à celle obtenue avec la cellule classique avec une meilleure répétabilité des pics (RSD de 10 à 8 %). L'extraction des particules est donc significativement plus efficace et répétable avec la cellule modifiée à l'aide des résultats de simulation numérique.

En ablation continue, le signal du zinc en ICP-AES pour la cellule classique et la cellule modifiée (Figure 4.33) montre également une augmentation de l'intensité d'un facteur 1,5 à 2 lorsque l'analyse se fait avec la nouvelle cellule. Ce résultat montre effectivement

qu'une plus grande quantité de zinc est entraînée hors de la cellule modifiée dans les mêmes conditions opératoires.

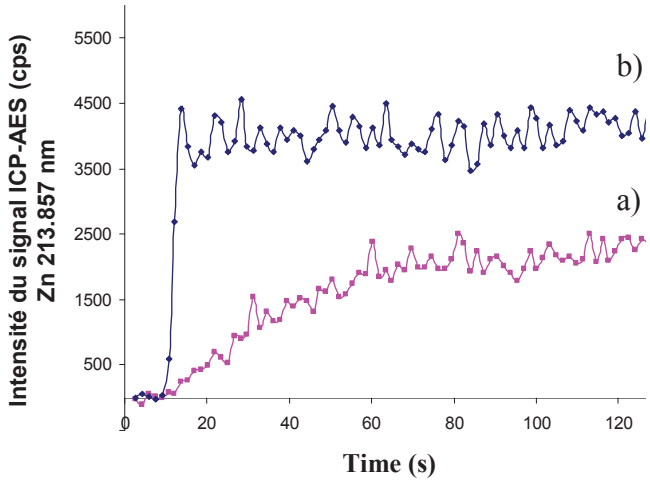


Figure 4.33 : Signal du zinc en ICP-AES en ablation continue sur un échantillon de laiton avec : a) la cellule classique ; b) la cellule modifiée. (Ar = 0,5 $L.min^{-1}$)

En conclusion, l'étude de modélisation réalisée en collaboration avec le Département de Modélisation de Systèmes et Structures du CEA Saclay a permis non seulement de comprendre le comportement des aérosols au sein de notre cellule pour expliquer nos résultats expérimentaux mais aussi de mettre en évidence les zones de turbulences à l'origine de pertes de particules et ainsi, de les réduire en proposant une nouvelle géométrie de cellule plus adaptée à nos besoins.

V - Bilan de matière et fractionnement élémentaire

L'objectif est d'établir un bilan de matière sur la chaîne analytique pour comprendre où se déposent les particules en fonction de leur taille et par conséquent, comment est généré le fractionnement entre les éléments pendant une mesure analytique. L'influence du processus d'ablation, de la géométrie de la cellule et du transport sur la matière ablatée peuvent être ainsi évalués. La première partie du travail a permis de caractériser les aérosols générés et l'étude de modélisation de comprendre la dynamique des particules au sein de la cellule. Un bilan de matière lors d'un tir laser dans nos conditions opératoires va maintenant être établi.

V.1 - Rinçage de la cellule d'ablation et des tuyaux de transport

A la fin d'une série de manipulations sur le même échantillon de laiton, des rinçages de la cellule d'ablation et du tube de transport ont été effectués dans le but de récolter la quantité de matière déposée sur chaque maillon de la chaîne analytique et d'évaluer les zones de redépôts des particules. Le débit d'argon pour ces mesures a été fixé à 1 $L.min^{-1}$.

V.1.1 - Mode opératoire

Après ouverture de la cellule, les orifices de gaz ont été bouchés et le corps de la cellule a été rempli d'eau distillée acidifiée (2 % HNO_3) et l'ensemble a été passé aux ultrasons pour décoller les particules des parois de la cellule. La solution a ensuite été récupérée par rinçages successifs.

Le tube de transport a été découpé en plusieurs sections de 20 cm environ et chacune a été rincée par la solution d'eau distillée acidifiée.

Les différentes solutions de rinçage de la cellule et du tube de transport ont été acidifiées de nouveau par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique 50/50, diluées avec de l'eau distillée jusqu'à un volume connu puis placées dans un bain ultrason pendant 1h, pour favoriser la dissolution des particules en suspension. Chacune a enfin été analysée par ICP-AES classique.

V.1.2 - Résultats

Nous avons travaillé sur un bilan de masse en relatif *i.e.* considéré uniquement le rapport Cu/Zn sur les masses collectées car cette donnée est plus pertinente, étant donné le montage réalisé. En effet, même si la totalité de la matière contenue dans la cellule d'ablation et dans les tuyaux n'est pas récupérée, les quantités relatives de Cu et Zn dans les deux parties donnent une bonne indication sur le comportement des particules.

Les résultats des rinçages de la cellule d'ablation et du tube de transport sont donnés dans le Tableau 4.9 en termes de rapport de la masse de Cu sur la masse de Zn collectées. Des rinçages effectués sur des tuyaux inutilisés ont montré que les teneurs de Cu et Zn contenues dans la composition du tube de transport sont inférieures aux limites de détection (LDD) de l'ICP-AES. La cellule d'ablation a été rincée plusieurs fois entre chaque manipulation jusqu'à ce que les teneurs contenues dans la solution de rinçage soient inférieures aux LDD.

Mesure	*Cellule d'ablation* Cu/Zn
1	0,64
2	0,65
3	0,56
4	0,62
5	0,58
6	0,61
Moyenne	**0,61**
Sigma	**0,04**
RSD	**5%**

Mesure	*Tube de transport* Cu/Zn
1	0,10
2	0,14
3	0,09
4	0,08
5	0,09
6	0,13
Moyenne	**0,11**
Sigma	**0,03**
RSD	**24%**

Tableau 4.9 : Rapports massiques Cu/Zn des quantités de matière déposées dans la cellule d'ablation et le tube de transport après une série d'analyse par ablation laser d'un laiton (Cu/Zn=2,09).

Les rapports Cu/Zn obtenus dans la cellule (0,61) et le tube de transport (0,11) sont largement inférieurs au rapport théorique de 2,09 correspondant à la composition initiale de l'échantillon de laiton analysé. Cela indique un dépôt plus important de zinc sur les parois de la cellule et dans le tube de transport comparé au cuivre. L'étude de la granulométrie et de la composition élémentaire des particules générées lors de l'ablation a montré un enrichissement en zinc des plus fines particules. Par conséquent, les pertes observées sur les parois de la cellule et celles du tube de transport correspondent préférentiellement au dépôt des particules les plus fines.

Au niveau de la cellule, l'étude de modélisation a montré l'existence de vortex dans les zones en dehors de l'axe du gaz. Or, les particules les plus promptes à se faire piéger dans ces turbulences sont celles de diamètre les plus petits du fait de leur forte diffusion. Les particules les plus grosses vont, pour leur part, soit se déposer immédiatement en périphérie du cratère d'ablation par gravité, soit être éjectées hors du cratère et être entraînées par le gaz vecteur hors de la cellule. Par conséquent, une partie des particules riches en zinc se fixe sur les parois de la cellule alors que celles contenant essentiellement du cuivre ne rentrent pas en compte dans le bilan massique effectué dans la cellule, expliquant ainsi le faible rapport Cu/Zn mesuré. Ces résultats confirment donc l'étude de modélisation et la caractérisation des aérosols.

Au niveau du tube de transport, le très petit rapport Cu/Zn provient du dépôt préférentiel des petites particules de zinc par diffusion et probablement un peu par effet électrostatique. Néanmoins, les teneurs en valeurs absolues très faibles confirment que l'efficacité de transport est forte (entre 91 et 95 %). La taille des plus grosses particules générées par l'ablation n'excédant pas 1 µm d'après l'étude des aérosols, il est fort probable

que le transport de ces particules soit très efficace, expliquant ainsi les faibles teneurs en Cu dans le tube.

Enfin, il faut noter que la dispersion des résultats expérimentaux pour le rinçage des tuyaux est très élevée (24 %) comparée à celle obtenue pour le rinçage de la cellule d'ablation. Cela s'explique principalement par le nombre de manipulations successives effectuées pendant les étapes de rinçage du tuyau, plus important que pour la cellule. En effet, après une série de mesures, les orifices de la cellule sont obturés puis la cellule est ouverte juste avant le rinçage, limitant ainsi les pertes ou contaminations potentielles. Dans le cas du tube de transport, celui-ci est tout d'abord déconnecté puis sectionné en plusieurs morceaux, rincés successivement. Les déplacements de chaque section de tuyau doivent être limités et réalisés avec précaution. Ainsi, les pertes potentielles d'échantillon et les risques de contamination sont beaucoup plus nombreux, expliquant la forte dispersion des rapports Cu/Zn mesurés comparés à ceux de la cellule d'ablation. Aucune différence significative sur les quantités de matière récoltées dans les différentes sections du tube n'a été constatée contrairement à Koch *et al.* [36] qui ont observé un dépôt de particules plus important dans les premières sections du tuyau de transport. Ce constat est probablement lié à nos fortes incertitudes expérimentales et aux faibles quantités de matière mises en jeu en microablation. Néanmoins, nos observations sont en bon accord avec les résultats de [36], obtenus dans le cas de l'argon, pour lesquels le rapport Cu/Zn dans le tube de transport a été trouvé toujours inférieur à celui de la matrice d'origine, indiquant une déposition des fines particules riches en zinc. Une forte dispersion des mesures de rapport Cu/Zn a été également constatée dans le cas de l'argon par ces auteurs. La quantité de matière déposée dans le tube de transport a été évaluée à 10 µg pour une masse de matière éjectée de l'échantillon de 70 µg (déterminée par pesée avant et après ablation).

Un bilan de masse en valeurs absolues qui permettrait d'estimer la masse totale transportée dans l'ICP (efficacité d'extraction totale) n'a pas pu être établi dans nos travaux, la masse de particules déposées dans la cellule et le tube de transport étant très faible.

V.2 - Bilan de matière sur la chaîne analytique

Le schéma de la Figure 4.34 récapitule les données du bilan de matière sur la cellule d'ablation, connues grâce aux données sur l'échantillon et aux mesures expérimentales.

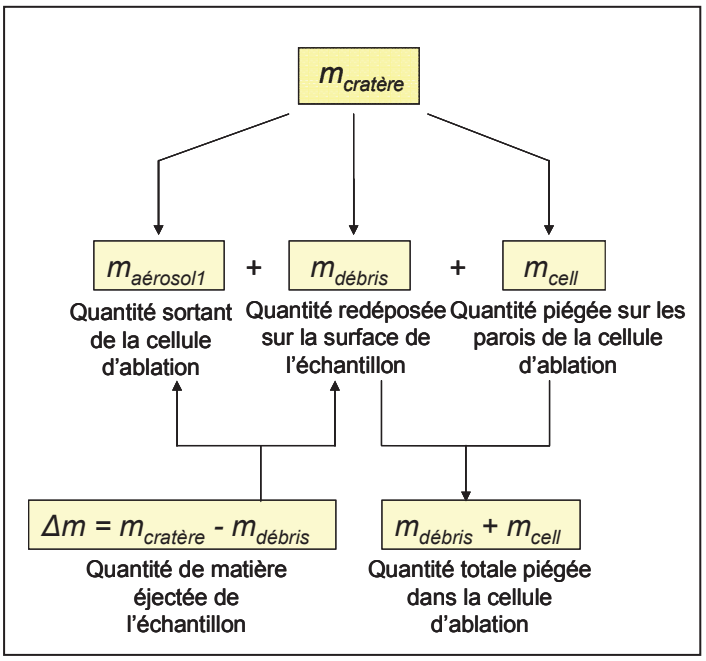


Figure 4.34 : Schéma du bilan de matière global sur la cellule d'ablation.

Les données $m^{Cu}_{cratère}$, $m^{Zn}_{cratère}$ ont été évaluées expérimentalement et la détermination de l'efficacité d'extraction de la cellule permet donc de connaître la masse de Cu et Zn en sortie de cellule ($m^{Cu}_{aérosol1}$ et $m^{Zn}_{aérosol1}$). Les rinçages de la cellule permettent d'établir la proportion Cu/Zn sur les parois. A partir des ces informations, il est possible d'établir le système d'équations (1) et (2). L'équation bilan donne :

$$m_{cratère} = m_{débris} + m_{cell} + m_{aérosol1}$$

Soit

$$m_{cratère} - m_{aérosol1} = m^{Cu}_{débris} + m^{Zn}_{débris} + m^{Cu}_{cell} + m^{Zn}_{cell} \qquad (1)$$

Et

$$\frac{m^{Cu}_{cell}}{m^{Zn}_{cell}} = 0{,}61 \qquad (2)$$

Le système est composé de 2 équations indépendantes. Or, il y a 3 inconnues: $m^{Cu}_{débris}$ et $m^{Zn}_{débris}$ (masses de Cu et Zn redéposées sur la surface de l'échantillon) et m^{Cu}_{cell} (masse de Cu adsorbée sur la cellule), celle de Zn étant déduite à partir du rapport Cu/Zn déterminé expérimentalement. Il faut donc une troisième équation indépendante des deux premières. Or, il est difficile de déterminer la proportion de Cu et Zn qui se dépose directement sur l'échantillon et celle qui se colle sur les parois de la cellule.

Une solution est d'émettre une hypothèse concernant une des ces trois inconnues et de vérifier la cohérence du bilan final. En s'appuyant sur les résultats de [28] dont les mesures expérimentales sur une couche de chrome ont permis d'évaluer le taux de matière redéposée en périphérie de cratère à 34,4 ± 6 % de la matière initialement ablatée, et compte tenu que ces auteurs travaillent en ablation laser d'impulsion femtoseconde dans l'UV et que l'ablation en impulsion de durée nanoseconde donne généralement des rebords de cratère plus élevés qu'en femtoseconde (et par conséquent une redéposition de matière plus grande [19]), la valeur de 60 % en moyenne a donc été choisie en supposant tout comme ces auteurs, que le laiton se comporte de manière similaire au chrome. Cette valeur tient également compte de nos résultats expérimentaux : en effet, le pourcentage de matière redéposée ne peut pas dépasser les 62 % sinon la quantité théorique de matière extraite de la cellule serait plus petite que celle mesurée expérimentalement.

Dans ces conditions-là, le bilan de matière total sur 100 ng de matière ablatée est présenté dans le Tableau 4.10.

	Masse Cu	% Cu cratère	Masse Zn	% de Zn cratère	Masse totale	% de matière ablatée
Cratère	67,4 ± 0,05 ng	-	32,2 ± 0,05 ng	-	99,61 ± 0,1 ng	-
Débris	36,7 ± 1,7 ng	54 %	23,1 ± 0,9 ng	72 %	59,8 ± 2,6 ng	60 %
Cellule	1,1 ± 0,2 ng	2 %	1,7 ± 0,5 ng	5 %	2,8 ± 0,7 ng	3 %
Aérosol	29,7 ± 1,5 ng	44 %	7,4 ± 0,4 ng	23 %	37,1 ± 1,9 ng	37 %

Tableau 4.10 : Bilan de matière dans la cellule d'ablation sur 100 ng de matière ablatée.

Connaissant la masse de matière redéposée sur l'échantillon, il est possible d'évaluer la densité du redépôt. En effet, dans nos conditions expérimentales, le volume de matière redéposée sur l'échantillon est de l'ordre de 82 ± 14 % du volume de matière ablatée (*i.e.* le rapport du volume supérieur et du volume inférieur à la surface de l'échantillon mesurés au profilomètre). Par conséquent, connaissant la densité du laiton d'origine, celle du redépôt est estimée à 6,1 $g.cm^{-3}$. Ce résultat est cohérent avec les densités d'oxydes de cuivre et de zinc données dans la littérature (Tableau 4.11).

Oxyde	Densité
Cu_2O	5,8-6,11
CuO	6,4
ZnO	5,606

Tableau 4.11 : Densité des oxydes de Cuivre et de Zinc [37].

Le bilan de matière établi avec notre hypothèse de travail permet donc de globalement comprendre ce qui se passe lors de l'ablation de 100 ng d'un échantillon de laiton dans nos conditions opératoires à savoir : 60 ng se redéposent immédiatement sur la surface de la cible, 3 ng se collent sur les parois et 37 ng sont extraits de la cellule. Environ 2 ng se déposent dans le tube de transport et 35 ng sont envoyés vers la torche de l'ICP.

Le faible pourcentage de matière piégée dans la cellule (3 %) corrobore les observations issues de la modélisation qui prédisent une bonne extraction des particules qui suivent les trajectoires des molécules d'argon et donc sont très majoritairement évacuées de la cellule après éjection du cratère. Une efficacité d'adsorption de la matière éjectée sur les parois de la cellule de l'ordre de 1 % a été trouvée par Koch *et al.* [38], expliquant la faible contamination de la cellule, avec une déposition légèrement plus importante des petites particules enrichies en zinc, ce qui appuie nos résultats.

Si le bilan de matière est maintenant appliqué sur un tir laser dans nos conditions expérimentales, on obtient le Tableau 4.12 :

	Masse Cu	Masse Zn	Masse totale
Cratère	0,147 ± 0,0001 ng	0,070 ± 0,0001 ng	0,218 ± 0,0002 ng
Débris	0,080 ± 0,004 ng	0,050 ± 0,002 ng	0,131 ± 0,006 ng
Cellule	0,002 ± 0,001 ng	0,004 ± 0,001 ng	0,006 ± 0,002 ng
Aérosol	0,065 ± 0,003 ng	0,016 ± 0,001 ng	0,081 ± 0,004 ng

Tableau 4.12 : Bilan de matière dans la cellule d'ablation sur 1 tir laser.

Ce tableau met en évidence les faibles quantités de matière générée par un tir laser dans nos conditions de microablation.

V.3 - Discussion sur le fractionnement élémentaire

L'étude du bilan de matière montre un comportement différent de Cu et Zn, lié directement à la taille des particules dans lesquelles les éléments sont contenus. Le zinc se retrouve davantage dans la cellule et dans le tuyau de transport du fait de la diffusion des plus fines particules, alors que le cuivre est peu présent dans ces zones du système. Une forte proportion de cuivre (54 %) et de zinc (72 %) se redépose directement sur la surface de la cible. Il apparaît donc que la majeure partie de la matière soit perdue immédiatement au moment de l'ablation. Cette étude montre donc que le phénomène d'ablation est la cause principale du fractionnement élémentaire observé sur les laitons. Le rôle de la géométrie de la

cellule d'ablation sur le fractionnement élémentaire est finalement minime. En sortie de cellule, le rapport massique Cu/Zn est de 4,1 contre 2,1 dans l'échantillon d'origine. Les pertes de matière dans la cellule d'ablation et sur les parois du tube de transport, globalement assez faibles, ne suffisent pas à expliquer un rapport supérieur d'un facteur 2 sur le rapport théorique. Par conséquent, la masse de matière redéposée ne peut pas être négligée et est probablement l'origine majeure du fractionnement élémentaire causé par le processus d'ablation.

Conclusion

La caractérisation des aérosols ainsi que l'observation des cratères d'ablation a permis de mettre en évidence la coexistence de 2 types de particules. D'une part, des agglomérats de nanoparticules, de taille inférieure à 100 nm, sont formés majoritairement (~ 89%) par condensation de vapeur et contiennent principalement l'élément le plus volatile, le zinc. D'autre part, des particules individuelles sont générées en moins grand nombre par des mécanismes d'éjection de matière fondue. Parmi elles, on distingue deux groupes : des particules de 100 à 300 nm de diamètre issues de la projection de gouttelettes liquides d'après la littérature et des particules entre 400 nm et 1 µm formées plus probablement par éclatement du matériau. La composition de ces particules individuelles diffère selon les deux catégories, le rapport Cu/Zn variant de 1,4 à 4,6 en moyenne entre les plus petites et les plus grosses particules enrichies en Cu.

Le bilan de matière effectué sur l'ablation laser et le transport des particules a montré l'existence d'un fort fractionnement élémentaire généré principalement par l'ablation laser dans nos conditions opératoires, qui corrobore les résultats trouvés dans la littérature sur l'ablation d'échantillons de laiton [1, 14]. Le bilan massique sur la chaîne analytique en amont de la détection par ICP a révélé des quantités de redépôts de matière ablatée importantes directement au niveau de la zone d'ablation, qui explique une efficacité d'extraction de notre cellule d'environ 36 % seulement. Les quantités de matière déposée sur les parois de la cellule d'ablation et dans le tube de transport ne représentent qu'une faible proportion de la matière ablatée, en accord avec les résultats de l'étude de modélisation. Les particules préférentiellement piégées dans ces zones sont les plus fines qui diffusent facilement. Ainsi, le zinc qu'elles contiennent se dépose préférentiellement dans la cellule et le tube de transport. Le changement de géométrie de la cellule, basé sur les résultats de modélisation, a permis

d'améliorer l'extraction de ces fines particules enrichies en zinc en réduisant les zones de turbulences dans la cellule.

L'ensemble de l'étude a, par conséquent, mis en exergue la présence d'un fort fractionnement élémentaire dont le facteur dominant est le processus d'ablation laser et plus particulièrement la quantité de matière redéposée en périphérie de cratère. Ainsi, malgré une efficacité d'ablation de la microsonde utilisée proche de celle d'un laser de durée d'impulsion femtoseconde [8], les effets thermiques du laser nanoseconde, à l'origine du fractionnement élémentaire observé, ne peuvent pas être négligés dans nos conditions de microablation.

Ce problème de fractionnement élémentaire limite la technique d'ablation laser couplée à l'ICP à des analyses nécessitant des étalons de matrice identique à celle de l'échantillon à analyser ("matrix matching" ou appariement de matrice). L'utilisation de la LIBS comme outil supplémentaire de diagnostic au niveau de processus d'ablation, indépendant de la recombinaison des particules et de leur redépôt sur l'échantillon, présente donc un avantage. La seconde partie de ce manuscrit traite de cet aspect en étudiant l'analyse simultanée d'échantillons par LIBS et ICP-AES.

REFERENCES

[1] Koch J., von Bohlen A., Hergenroder R., Niemax K. *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2004,** 19, (2), 267-272.

[2] Borisov O. V., Mao X. L., Fernandez A., Caetano M., Russo R. E. *Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn Alloys*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1999,** 54, (9), 1351-1365.

[3] Mao X. L., Ciocan A. C., Russo R. E. *Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*. Applied Spectroscopy **1998,** 52, (7), 913-918.

[4] Yoo J. H., Borisov O. V., Mao X. L., Russo R. E. *Existence of phase explosion during laser ablation and its effects on inductively coupled plasma-mass spectroscopy*. Analytical Chemistry **2001,** 73, (10), 2288-2293.

[5] Yoo J. H., Jeong S. H., Mao X. L., Greif R., Russo R. E. *Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon*. Applied Physics Letters **2000,** 76, (6), 783-785.

[6] Gojani A. B., Yoh J. J., Yoo J. H. *Extended measurement of crater depths for aluminum and copper at high irradiances by nanosecond visible laser pulses*. Applied Surface Science **2008,** 255, (5), 2777-2781.

[7] Fernandez B., Claverie F., Pecheyran C., Donard O. F. X. *Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS*. Trac-Trends in Analytical Chemistry **2007,** 26, (10), 951-966.

[8] Salle B. *Etude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides*. Université d'Orléans, Orléans, 1999.

[9] Geertsen C., Lacour J. L., Mauchien P., Pierrard L. *Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1996,** 51, (11), 1403-1416.

[10] Garcia C. C., Lindner H., Niemax K. *Transport efficiency in femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry applying ablation cells with short and long washout times*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2007,** 62, (1), 13-19.

[11] Kuhn H. R., Gunther D. *Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols*. Analytical Chemistry **2003,** 75, (4), 747-753.

[12] Kuhn H. R., Koch J., Hargenroder R., Niemax K., Kalberer M., Gunther D. *Evaluation of different techniques for particle size distribution measurements on laser-generated aerosols*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (9), 894-900.

[13] Liu C., Mao X. L., Mao S. S., Zeng X., Greif R., Russo R. E. *Nanosecond and ferntosecond laser ablation of brass: Particulate and ICPMS measurements*. Analytical Chemistry **2004,** 76, (2), 379-383.

[14] Liu C. Y., Mao X. L., Mao S. S., Greif R., Russo R. E. *Particle size dependent chemistry from laser ablation of brass*. Analytical Chemistry **2005,** 77, (20), 6687-6691.

[15] Miclea M., Garcia C. C., Exius I., Lindner H., Niemax K. *Emission spectroscopic monitoring of particle composition, size and transport in laser ablation inductively*

coupled plasma spectrometry. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2006,** 61, (3), 361-367.

[16] Huang Y., Shibata Y., Morita M. *Microlaser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry .1. Instrumentation and Performance of Microlaser Ablation System*. Analytical Chemistry **1993,** 65, (21), 2999-3003.

[17] Horn I., Gunther D. *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 **2003,** 207, (1-4), 144-157.

[18] Baldwin J. M. *Q-Switched Laser Sampling of Copper-Zinc Alloys*. Applied Spectroscopy **1970,** 24, (4), 429-&.

[19] Gonzalez J. J., Liu C. Y., Wen S. B., Mao X. L., Russo R. E. *Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements*. Talanta **2007,** 73, (3), 567-576.

[20] Koch J., Lindner H., von Bohlen A., Hergenroder R., Niemax K. *Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (9), 901-906.

[21] Kuhn H. R., Gunther D. *The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **2005,** 383, (3), 434-441.

[22] Hola M., Konecna V., Mikuska P., Kaiser J., Palenıkova K., Prusa S., Hanzlıkova R., Kanicky V. *Study of aerosols generated by 213 nm laser ablation of cobalt-cemented hard metals*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2008,** 23, 1341–1349.

[23] Baron P. A., Willeke K., *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. Second ed.; Wiley-Intersience: 2001.

[24] Marjamäki M., Keskinen J., Chen D. R., Pui D. Y. H. *Performance evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI)*. Journal of Aerosol Science **1999,** 31, (2), 249-261.

[25] Géléoc M., Blanc C., Brygo F., Hubert C., Tabarant M. *Décapage de peintures Cogema par laser basse cadence: bilan des mesures et analyses granulométriques*; NT DPC/SCP/05 - 140; CEA: 2005.

[26] Hola M., Konecna V., Mikuska P., Kaiser J., Kanicky V. *Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles generated by nanosecond laser ablation at 213 nm*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2010,** 65, (1), 51-60.

[27] Garcia C. C., Lindner H., Niemax K. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2009,** 24, (1), 14-26.

[28] Garcia C. C., Walle M., Lindner H., Koch J., Niemax K., Gunther D. *Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Transport efficiencies of aerosols released under argon atmosphere and the importance of the focus position*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (2), 271-276.

[29] Autrique D., Bogaerts A., Lindner H., Garcia C. C., Niemax K. *Design analysis of a laser ablation cell for inductively coupled plasma mass spectrometry by numerical simulation*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (2), 257-270.

[30] Bleiner D., Bogaerts A. *Computer simulations of sample chambers for laser ablation-inductively coupled plasma spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2007,** 62, (2), 155-168.

[31] Durrant S. F. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1999,** 14, (9), 1385-1403.
[32] Cambier L., Gazaix M. elsA: An Efficient Object-Oriented Solution to CFD Complexity. http://elsa.onera.fr
[33] Meauzé G. Turbomachines: calculs des écoulements compressibles. *Techniques de l'Ingénieur*.
[34] Grégoire O. K. S., Roblin P., Segré J., Van Wambaeke C. *Etude de l'accident BORAX pour le réacteur RJH: calcul de la répartition d'aérosols avec le code DSMC en post-traitement du calcul d'hydrodynamique de montée de bulle avec le code TRITON*; CEA: 2008.
[35] Geertsen C. *Etude de la microablation laser à pression atmosphérique en vue de la cartographie élémentaire des solides*. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 1996.
[36] Koch J., Feldmann I., Jakubowski N., Niemax K. *Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2002,** 57, (5), 975-985.
[37] Samsonov G. V., *The oxide handbook*. 1973.
[38] Koch J., Walle M., Schlamp S., Rosgen T., Gunther D. *Expansion phenomena of aerosols generated by laser ablation under helium and argon atmosphere*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (1), 37-41.

CHAPITRE 5 : EVALUATION DES PERFORMANCES ANALYTIQUES DU COUPLAGE LA-ICP/LIBS 133
I - Etude du bruit en LA-ICP/LIBS 133
I.1 - Bruit lié au système d'introduction d'échantillon 134
I.1.1 - La source laser 134
I.1.2 - La focalisation du faisceau laser 135
I.1.3 - L'échantillon 135
I.1.4 - Le transport des particules 137
I.2 - Bruit lié au plasma 137
I.3 - Bruit lié au détecteur 138
II - Réglage et optimisation des conditions expérimentales 138
II.1 - Optimisation des paramètres plasma en LA-ICP 139
II.1.1 - Mode d'introduction de l'échantillon 140
II.1.2 - Débits de gaz 144
II.1.3 - Déplacement de l'échantillon 146
II.1.4 - Longueur du tube de transport 147
II.1.5 - Temps de séjour 147
II.1.6 - Puissance du plasma 147
II.1.7 - Zone d'observation 147
II.2 - Optimisation des paramètres LIBS 148
II.2.1 - Délai avant l'acquisition du signal 148
II.2.2 - Largeur de porte 149
II.2.3 - Accumulation des spectres 149
III - Discussion sur le point de fonctionnement commun aux 2 techniques LIBS/ICP . 150
III.1 - Energie laser 150
III.2 - Focalisation 151
III.3 - Débit de gaz vecteur et position de la zone d'ablation 152
IV - Etude de la stratégie analytique 153
IV.1 - Choix des raies 153
IV.2 - Etude de la stabilité des signaux 155
IV.2.1 - LA-ICP-AES 155
IV.2.2 - LIBS 157
IV.2.3 - Détection simultanée en LIBS et en LA-ICP-AES 160
IV.3 - Etude de la corrélation des signaux LIBS et LA-ICP-AES 161
IV.3.1 - Corrélation en fonction de l'énergie laser 161
IV.3.2 - Corrélation en fonction de la composition élémentaire des échantillons 168
IV.3.3 - Mise en évidence du fractionnement élémentaire par le couplage LIBS et ICP-AES 173
V - Performances analytiques 177
V.1 - Comparaison des performances ICP-AES en liquide et couplé à l'ablation 178
V.2 - Comparaison des performances du système LIBS 179
V.3 - Discussion sur les limites de détection absolues 183
V.4 - Discussion sur les limites de détection relatives 184
VI - Extrapolation pour un système ICP-MS 186
Conclusion 187
REFERENCES 189

CHAPITRE 5 : EVALUATION DES PERFORMANCES ANALYTIQUES DU COUPLAGE LA-ICP/LIBS

La caractérisation des aérosols générés par ablation avec la microsonde laser utilisée dans nos travaux ainsi que le bilan de matière sur la chaîne analytique en amont du détecteur ICP présentés dans le chapitre précédent, ont permis de mettre en évidence le facteur prépondérant du processus d'ablation sur l'analyse directe d'échantillons solides. Par conséquent, l'implantation d'un détecteur optique pour analyser le microplasma généré au moment de l'échantillonnage de matière (principe de la LIBS) présente un intérêt évident et pourra aider à la compréhension des phénomènes de fractionnement élémentaire.

Dans ce chapitre, l'apport de la détection simultanée par ces deux techniques, LIBS et ICP-AES, va être étudié pour évaluer la complémentarité des signaux afin d'améliorer la compréhension des phénomènes régissant l'ablation laser ainsi que les performances analytiques du couplage.

Dans un premier temps, les bruits de mesures rencontrés en LA-ICP/LIBS vont être évalués en détail et les réglages expérimentaux optimisés pour nos besoins. Les conditions de fonctionnement communes aux deux techniques seront discutées dans le but d'établir un compromis pour choisir les paramètres de travail adaptés. Enfin, l'apport de la détection simultanée LIBS/ICP ainsi que les performances analytiques du système seront évaluées.

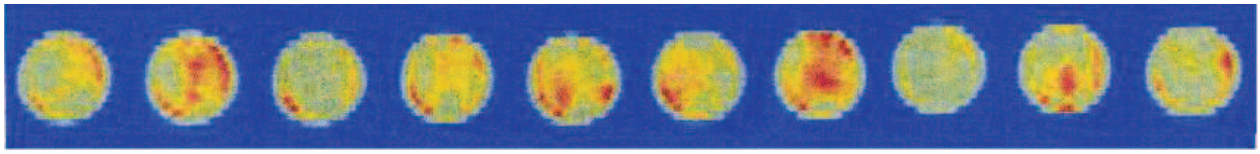
I - Etude du bruit en LA-ICP/LIBS

A une longueur d'onde fixe, un signal spectrométrique idéal serait constant en fonction du temps. En pratique, tout signal est entaché de fluctuations appelées bruit. Ce bruit sera un facteur limitatif à toute mesure et l'optimisation des paramètres expérimentaux a pour objectif de **réduire ces bruits**. Les fluctuations du signal en LA-ICP/LIBS proviennent de plusieurs sources, à la fois issues de processus physiques tels que l'émission des photons, la formation des particules et leur transport, l'état de surface de l'échantillon mais aussi au niveau de l'appareillage lui-même. Ces différentes sources d'instabilité vont être listées et décrites pour mieux les appréhender en termes de performances analytiques.

I.1 - Bruit lié au système d'introduction d'échantillon

I.1.1 - La source laser

Le laser permet l'échantillonnage de matière pour le couplage et représente la première source d'instabilité du signal. La **stabilité en énergie** du laser a une incidence directe sur le bruit lié à ce système d'introduction, de par les variations provoquées sur la quantité de matière ablatée dans le cas d'une énergie laser instable en fonction du temps. Plus l'intensité laser est forte, plus l'énergie disponible est grande pour chauffer le matériau et éjecter de la matière et inversement. Une fluctuation d'énergie laser a des conséquences à la fois sur le signal LIBS car la quantité de lumière émise par le microplasma varie, et sur le signal ICP-AES car le plasma atomise et ionise des quantités de matière différentes d'un tir à l'autre. Il faut noter qu'un changement important d'éclairement sur la cible va modifier les conditions physiques du plasma (proportion atomes/ions) et les mécanismes de formation des particules sur la cible, ce qui peut entraîner des variations sur les mesures LIBS et ICP. La stabilité de l'énergie est une propriété intrinsèque du laser utilisé et représente, par conséquent, le facteur limitant en termes de répétabilité des mesures. Par exemple, les profils en énergie après mise en forme du faisceau laser obtenus sur le laser Nd:YAG à 266 nm (Continuum®, Minilite™), indiquent la présence de points chauds (zones rouges sur la Figure 5.1) localisés de façon variable dans le profil d'énergie du faisceau sur une série de tirs laser, qui vont impacter directement la stabilité des mesures.



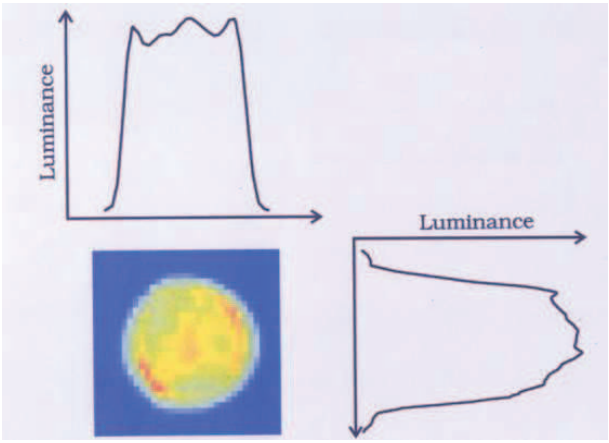


Figure 5.1: Profil en énergie du faisceau laser Nd:YAG 266 nm (Continuum®, Minilite™) au tir à tir après filtrage spatial avec un diaphragme de 100 µm.

I.1.2 - La focalisation du faisceau laser

Une fluctuation de la quantité ablatée en fonction du temps peut également être provoquée par une variation du positionnement de la cible. La surface de l'échantillon doit se trouver au plan image du système optique pour une bonne efficacité d'ablation. Un laser Hélium-Néon permet de positionner l'ensemble cellule/porte-échantillon sur l'axe vertical pour focaliser le laser sur la surface de l'échantillon. L'utilisation d'un laser émettant dans le visible (λ = 632,8 nm) permet d'obtenir une plus grande précision de positionnement de l'échantillon dans le plan de travail de la sonde laser en palliant d'une part, la très grande profondeur de champ de la vision vidéo et d'autre part, la différence de longueur d'onde UV/visible des images vidéo et du laser UV. Pour éviter les modifications de la focalisation (défocalisation) du faisceau laser pendant la durée d'analyse, l'orientation de la surface de l'échantillon est assurée au moment de la mise en place du matériau à analyser pour que le plan focal de la sonde laser (fixe) et la surface de l'échantillon analysé restent confondus pendant le déplacement des platines. Les fluctuations de signal dues à la défocalisation du système au cours de la mesure sont ainsi fortement réduites. La **préparation** de l'échantillon par polissage permet également de garantir une surface d'interaction laser/matière constante pendant l'analyse. La taille des cratères en microablation étant de l'ordre de quelques microns, la rugosité de l'échantillon doit être de l'ordre du micron pour une analyse précise.

I.1.3 - L'échantillon

En microanalyse, l'**hétérogénéité** de la composition chimique du matériau à l'échelle micrométrique influence la mesure analytique. Cette information très localisée représente l'avantage majeur de la microablation sur la macroablation car elle permet d'établir des cartographies très résolues spatialement de la surface de l'échantillon analysé au tir à tir. Néanmoins, cette hétérogénéité peut poser un problème pour les analyses de la composition globale d'un échantillon où les différents tirs laser sont moyennés (en ICP) ou accumulés (en LIBS) sur la surface balayée par le faisceau. Mêmes les **échantillons certifiés** par des organismes comme le NIST (National Institute of Standards and Technology) présentent des **hétérogénéités de structure à l'échelle micrométrique**. Ainsi, la Figure 5.2 présente la surface de l'échantillon de laiton utilisé dans le chapitre précédent, observée par imagerie en électrons rétrodiffusés au MEB. L'information en contraste chimique indique la présence

locale d'éléments lourds apparaissant en clair sur l'image. L'analyse EDS correspondant aux différentes zones de l'échantillon (Figure 5.3) révèle une forte concentration en plomb et tellure sur une surface de 1 à 2 µm de diamètre par rapport à la matrice de laiton certifiée. Sur un prélèvement de matière d'une centaine de microns, cette hétérogénéité localisée ne modifie pas la composition élémentaire moyenne mais en microanalyse, lorsque la taille de l' « inclusion » se rapproche du diamètre de spot, des variations locales de la composition élémentaire de l'échantillon engendrent de légères fluctuations du signal. Une moyenne ou une accumulation sur un nombre suffisamment important de tirs laser ou encore un traitement statistique des mesures pour écarter les valeurs aberrantes permet de s'affranchir en grande partie de ces problèmes pour les étalonnages.

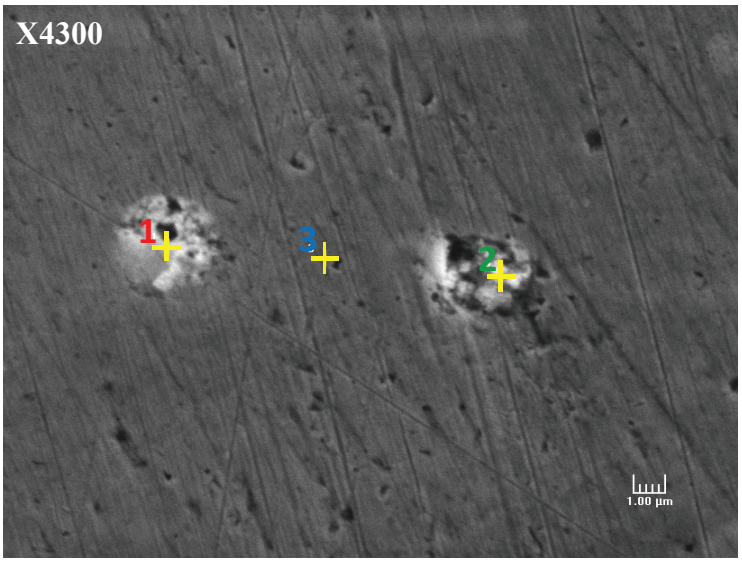


Figure 5.2 : Image MEB de la surface d'un échantillon de laiton certifié. Les croix jaunes correspondent à la position de la sonde pour l'analyse EDS ci-dessous. (BSE – 15 kV)

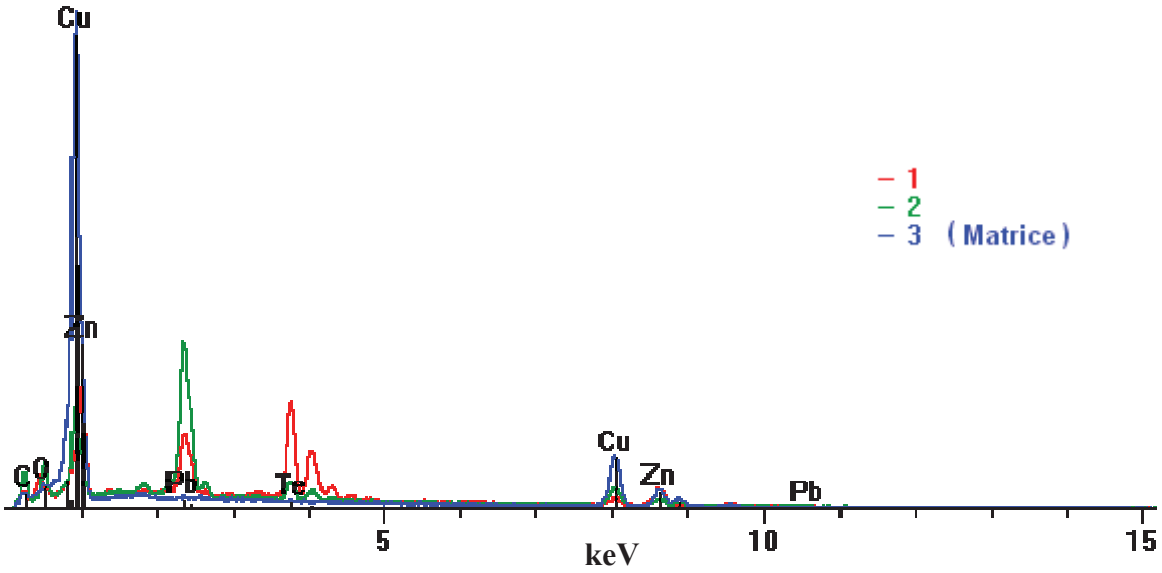


Figure 5.3 : Spectre EDS correspondant aux différentes zones de la Figure 5.2 : zone blanche (croix 1 et 2) et zone sombre (croix 3).

I.1.4 - Le transport des particules

Une modification de l'efficacité d'extraction et de transport des particules de la cellule d'ablation vers le détecteur ICP peut générer des fluctuations du signal au niveau de la torche à plasma. Un entraînement stable des particules nécessite tout d'abord un **débit de gaz vecteur constant** en entrée de cellule. L'utilisation d'un débitmètre massique pour contrôler le débit d'argon a été préférée à celle d'un débitmètre volumique pour s'affranchir des erreurs dues aux variations de densité de matière le traversant et ainsi obtenir une meilleure précision sur le débit de gaz délivré. D'autre part, l'étude de la dynamique des flux au sein de la cellule d'ablation présentée dans le chapitre précédent a montré l'importance de la **position de la zone d'échantillonnage laser** sur le nombre de particules extraites de la cellule. Ainsi, pour garantir une extraction efficace des particules avec une bonne stabilité, les tirs laser doivent s'effectuer dans la zone d'ablation optimale décrite dans le chapitre précédent pour éviter le piégeage des particules dans les zones de turbulences de la cellule.

L'ensemble de ces fluctuations constitue ce qui est appelé le **bruit de scintillation,** directement lié au système d'introduction d'échantillon en ICP et au système de création d'atomes et d'ions en LIBS. Il est considéré comme constant.

I.2 - Bruit lié au plasma

Dans le cas du **plasma ICP**, le bruit est dû à l'émission d'un **fond continu** du plasma d'argon. Il est lié aux éventuelles instabilités des débits de gaz et aux fluctuations de puissance du générateur haute fréquence dans le cas de variations importantes de la charge massique du plasma. Un plasma robuste ainsi qu'une charge massique constante, assurés par un transport stable des particules, permettent de minimiser fortement ces effets. Les plasmas ICP étant conçus pour l'analyse d'échantillons liquides, l'introduction directe de matière solide dans le plasma peut perturber davantage la stabilité de la puissance du générateur. Une charge massique excessive est donc déconseillée.

Dans le cas du **plasma LIBS**, le bruit provient là aussi de l'émission continue d'un fond produit par **effet Bremsstrahlung** qui diminue progressivement après le tir laser. Pour minimiser le bruit associé à ce fond, la porte d'acquisition est déclenchée avec un délai après le tir laser donnant le meilleur rapport signal/bruit comme expliqué dans l'étude bibliographique.

I.3 - Bruit lié au détecteur

Différents types de bruits en sortie du photodétecteur (tels que les caméras CCD notamment) peuvent être distingués : d'une part, les bruits indépendants du signal mesuré, le **bruit thermique** et le **bruit noir** lié au courant d'obscurité parasite mesuré en l'absence de photons incidents, qui augmentent tous les deux avec la température. D'autre part, on distingue les bruits qui dépendent de l'intensité du signal : le **bruit de grenaille** (shot noise) ou **bruit quantique** car il est lié à la nature quantique des photons. A cela vient se rajouter également le **bruit de quantification** lié à l'électronique de traitement.

A très faible intensité lumineuse, ce sont les bruits de scintillation et de grenaille sur le fond ainsi que le bruit noir qui prédominent.

A forte intensité lumineuse, le bruit prépondérant sur le signal est le bruit de scintillation (système d'introduction), indépendant de l'intensité du signal, et pour des intensités intermédiaires, l'influence du bruit de grenaille augmente de façon inversement proportionnelle à la concentration C et au temps d'intégration t_i selon l'expression suivante :

$$RSD = \left[RSD^2_{scintillation} + RSD^2_{grenaille}\right]^{1/2}$$

Soit

$$RSD = \left[\alpha^2 + \frac{1}{(S.C.t_i)}\right]^{1/2}$$

Avec α = constante

S = sensibilité de la raie

En LIBS, la fonction "accumulation" du détecteur (Integrate-On-Chip) permet d'intégrer l'intensité du signal lumineux sur plusieurs tirs laser et d'améliorer le rapport signal/bruit en ne générant le bruit de lecture du détecteur CCD qu'une seule fois à la fin du temps d'exposition[3]. Cette fonction sera utilisée à chaque mesure LIBS en ablation continue.

II - Réglage et optimisation des conditions expérimentales

Les paramètres expérimentaux d'ablation et de transport ainsi que ceux liés directement aux deux détecteurs ont été étudiés séparément et ajustés pour un meilleur rapport signal/bruit. Il existe un nombre important de paramètres différents sur lesquels jouer pour

[3] A différencier du mode dans lequel le signal est intégré et lu pour chaque tir puis additionné.

optimiser le signal, directement ou indirectement liés entre eux. Les principaux facteurs influençant les signaux ICP-AES et LIBS ont été étudiés et sont présentés dans les deux premiers paragraphes.

Les réglages optimaux au niveau de l'ablation laser ne sont pas tout à fait les mêmes pour chacune des deux techniques de détection. Les conditions de fonctionnement communes aux systèmes LIBS et ICP seront discutées dans la 3ème partie et les conditions de travail sélectionnées seront justifiées dans le 4ème paragraphe.

II.1 - Optimisation des paramètres plasma en LA-ICP

Dans la littérature, les configurations en **plasma sec** [1-4] et en **plasma humide** [5-8] sont communément utilisées. Par exemple, Pécheyran *et al.* utilisent une torche à double entrée (Dual mode, Thermo Electron) pour mélanger l'aérosol sec avec un aérosol liquide induit par la nébulisation d'une solution acidifiée [7]. Dubois et *al.* utilisent une chambre de nébulisation classique associée à un système Lina Spark pour introduire l'aérosol induit par laser avec une solution nébulisée, ce qui permet d'améliorer la stabilité et la robustesse du plasma [8]. Les systèmes d'introduction en plasma humide sont intéressants lorsque l'étalonnage du détecteur s'effectue à l'aide de solutions et pour l'usage d'étalons internes liquides. Le travail en plasma humide est également recommandé pour la durée de vie du générateur haute fréquence de l'ICP afin de minimiser les variations de charges massiques du plasma en envoyant une quantité constante de solution. De plus, la présence d'eau peut améliorer l'efficacité d'atomisation/ionisation du plasma du fait de la température plus élevée du plasma. En effet, dans le cas d'un plasma suffisamment robuste, la dissociation complète de l'eau introduite dans le plasma conduit à la formation d'hydrogène, ce qui améliore le transfert d'énergie dans le plasma [9-11].

Par ailleurs, Jakubowski *et al.* ont montré que le comportement des aérosols dans le plasma est fortement influencé par la quantité de vapeur d'eau contenue dans les particules, l'humidification d'un aérosol "sec" par des quantités croissantes d'eau entraînant une diminution de l'intensité du signal en ICP-MS alors que la désolvatation d'un aérosol permet un gain en sensibilité [12].

L'étude bibliographique montre clairement que les conditions opératoires optimales varient suivant le système employé (aérosol sec ou humide/type d'instrument) et, de plus, il faut souligner que les paramètres de travail peuvent également varier significativement entre

un système d'introduction sous forme d'aérosol sec comme en ablation laser et sous forme d'une solution notamment en termes de débits de gaz et de positionnement de la torche [13].

II.1.1 - Mode d'introduction de l'échantillon

Dans ce travail, des essais préliminaires ont été réalisés à l'aide d'une chambre de nébulisation cyclonique présentée sur la Figure 5.4 pour l'introduction des aérosols dans la torche à plasma. Dans cette configuration, l'aérosol produit par ablation laser est transporté par le gaz vecteur de la cellule d'ablation vers la chambre de nébulisation (tuyau bleu, Figure 5.4). Perpendiculairement à l'arrivée de cet aérosol sec, une solution d'eau dé-ionisée est injectée à l'aide d'un nébuliseur. Ensuite, comme en ICP classique, le mélange d'aérosols est filtré et seules les fines gouttelettes arrivent dans le plasma ICP.

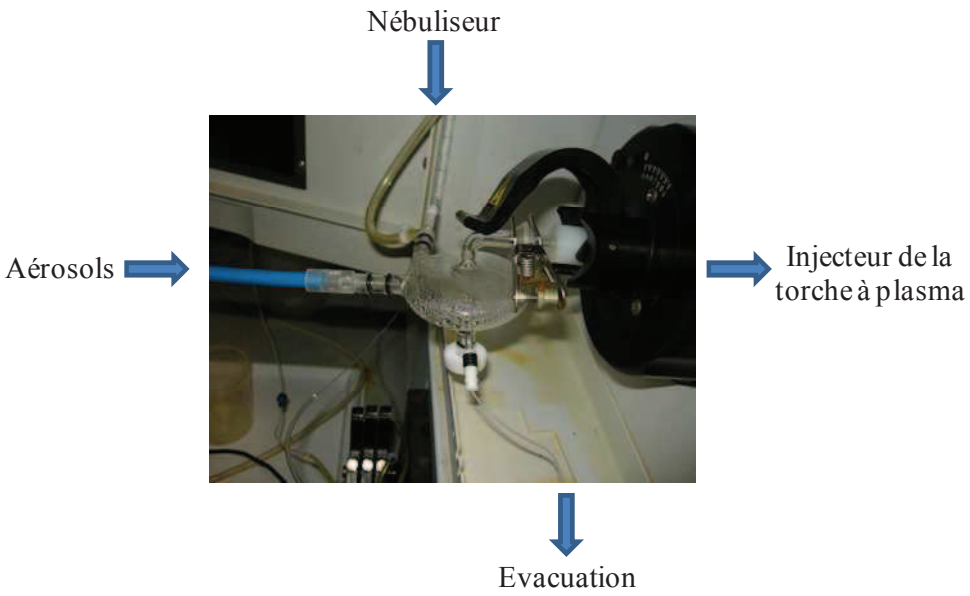


Figure 5.4: Chambre de nébulisation cyclonique utilisée.

Dans cette configuration, des pertes de cuivre et de zinc sur les parois de la chambre de nébulisation ont été constatées, et notamment une perte préférentielle de cuivre par rapport au zinc, probablement liée à l'élimination des plus grosses particules dans la chambre du fait de leur forte inertie de mouvement. Ce résultat a été observé expérimentalement, lorsque le gaz vecteur dans la cellule d'ablation est coupé, un signal de cuivre intense dans l'ICP-AES est détecté malgré l'absence de particules provenant de la cellule d'ablation. Cela indique un

rinçage intensif de la chambre cyclonique par le gaz de nébulisation et donc un dépôt préférentiel des particules de Cu sur les parois. Les tourbillons créés par la géométrie de la chambre provoquent leur déposition sur les parois, les plus fines particules suivant la trajectoire du flux envoyé dans la torche de l'ICP. De plus, l'ajout d'une quantité croissante d'eau à l'aide du nébuliseur s'est avéré défavorable sur la sensibilité du signal ICP-AES, confirmant ainsi les résultats de Jakubowski *et al.* [12].

Cette configuration n'a donc pas été retenue pour la suite des travaux.

Une autre configuration a donc été privilégiée pour injecter directement les particules sans chambre de nébulisation, dans laquelle le tube transportant les aérosols depuis la cellule d'ablation est connecté directement à l'injecteur de l'ICP.

Les paramètres ICP utilisés en injection directe sont présentés dans le Tableau 5.1.

Paramètres ICP	
Puissance RF	1300 W
Débits d'argon	
Plasma	15 L/min
Auxiliaire	0,2 L/min
Ablation	0,3 -1 L/min

Tableau 5.1 : Paramètres ICP utilisés.

La nécessité de combiner une détection LIBS sensible et une détection ICP-AES a conduit au choix de l'argon en tant que gaz de transport, et ce, malgré l'avantage que représente l'utilisation de l'hélium pour la formation de fines particules et pour un transport efficace de la cellule d'ablation à l'ICP. Il faut souligner que l'efficacité de transport obtenue en présence d'argon sur l'ensemble de la gamme des particules produites à 266 nm est suffisante d'après l'étude bibliographique (Chapitre 2, IV.2.3). Différents débits d'argon compris entre 0,3 et 1 $L.min^{-1}$ ont été testés pour déterminer le débit optimal pour la réponse du signal de Cu et Zn dans l'ICP-AES. Les signaux ICP-AES obtenus sur Cu (λ = 327,396 nm) et Zn (λ = 213,857 nm) en injection directe pour différents débits d'argon dans la cellule d'ablation sont visibles sur la Figure 5.5 pour Cu et la Figure 5.6 pour Zn. Le choix des raies d'émission utilisées sera justifié dans la partie IV.1. La Figure 5.7 récapitule les intensités relatives pour chaque élément, calculées à partir de la moyenne des signaux sur chaque plateau.

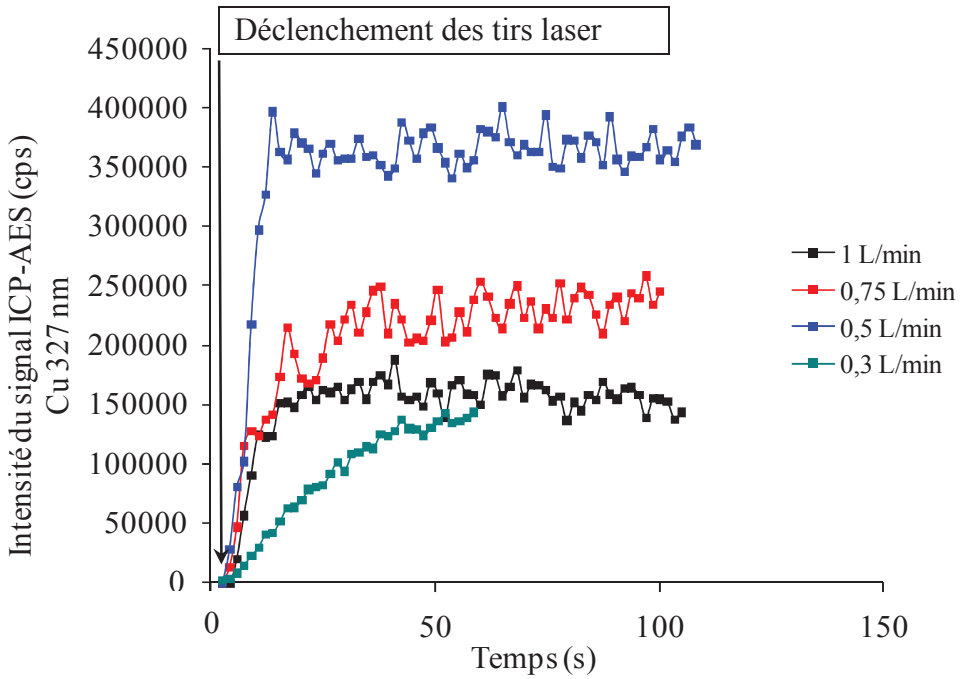


Figure 5.5 : Intensité du signal du cuivre en LA-ICP-AES pour différents débits d'argon dans la cellule d'ablation obtenu par balayage de la surface par le laser (ν = 5 Hz).

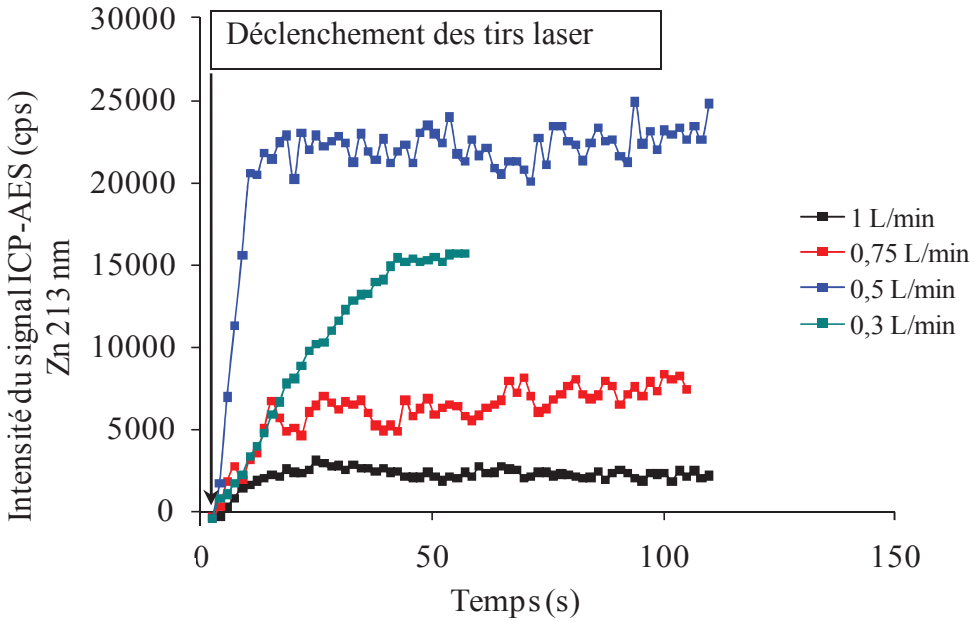


Figure 5.6 : Intensité du signal du zinc en LA-ICP-AES pour différents débits d'argon dans la cellule d'ablation obtenu par balayage de la surface par le laser (ν = 5 Hz).

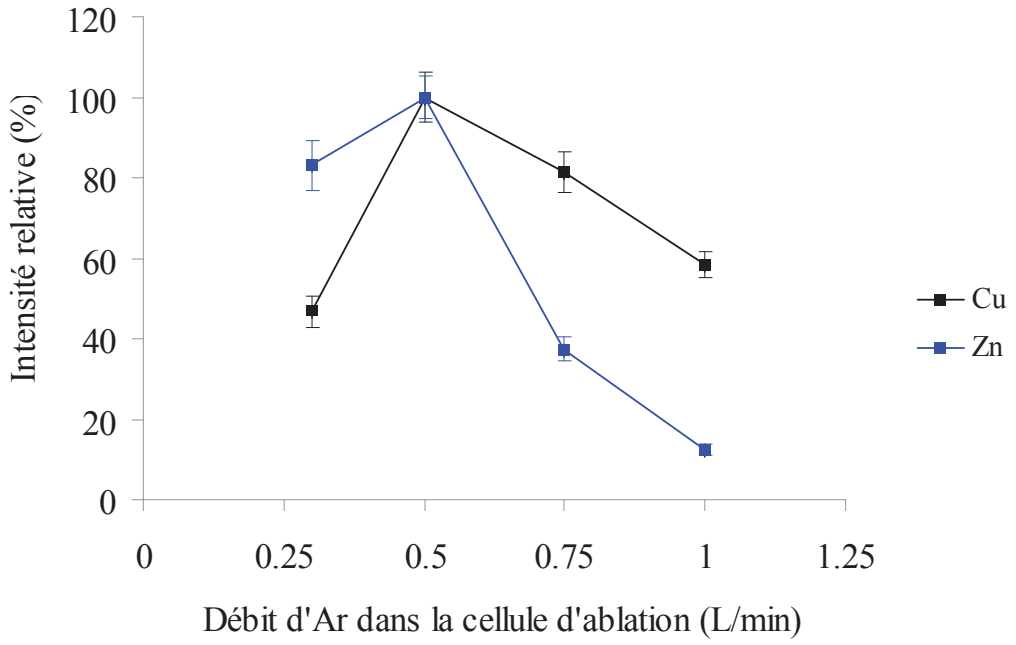


Figure 5.7 : Intensités relatives du signal ICP-AES pour différents débits d'argon dans la cellule d'ablation pour Cu et Zn. Les barres d'erreur indiquent ± 1σ.

Sur la Figure 5.7, l'intensité du signal ICP-AES atteint son maximum pour un débit d'argon de 0,5 $L.min^{-1}$ dans la cellule d'ablation pour le cuivre et pour le zinc. Cette valeur commune aux deux éléments indique qu'un débit d'argon de 0,5 $L.min^{-1}$ est un compromis satisfaisant entre un entraînement efficace des particules avec une vitesse suffisante pour pénétrer le plasma mais pas trop élevée pour garantir un temps de résidence assez long de l'aérosol dans le plasma.

De plus, la Figure 5.7 indique que le signal du zinc est plus intense pour de faibles débits dans la cellule d'ablation (0,3 à 0,5 $L.min^{-1}$) alors que, pour des débits plus élevés, le signal chute significativement (perte de ~90% du signal de 0,5 à 1 $L.min^{-1}$). Dans le cas du cuivre, la diminution du signal pour des débits plus forts que 0,5 $L.min^{-1}$ est faible comparée à la chute du signal du cuivre à 0,3 $L.min^{-1}$ (perte de ~50% du signal par rapport au maximum). Ce comportement s'explique en reliant ces résultats aux observations apportées par l'étude de modélisation présentée dans le chapitre précédent. Les faibles débits (≤ à 0,6 $L.min^{-1}$) génèrent un régime laminaire dans la cellule d'ablation alors qu'à partir d'un débit de 1 $L.min^{-1}$, des vortex commencent à se former dans les deux hémisphères de la cellule, dans lesquelles les plus fines particules sont piégées préférentiellement. Le zinc, contenu majoritairement dans celles-ci d'après l'étude des aérosols, est donc évacué moins efficacement à fort débit d'argon. L'influence de ces vortex sur le cuivre est plus faible car l'élément est contenu principalement dans les plus grosses particules moins affectées du fait de leur plus grande inertie. Néanmoins, le signal du cuivre chute tout de même d'environ 40%

de 0,5 à 1 L.min^{-1}, résultat imputé, en partie, à la présence de cuivre également dans les fines particules mais surtout, à la diminution significative du temps de résidence des aérosols dans le plasma et de son "refroidissement". Enfin, la chute d'environ 50% du signal du cuivre de 0,5 à 0,3 L.min^{-1} s'explique par un entraînement moins efficace des grosses particules qui se redéposent probablement directement sur la surface de l'échantillon au moment de l'ablation, les fines particules étant peu perturbées par cette baisse de débit.

A partir de ces résultats, la configuration sélectionnée pour introduire l'échantillon dans la source à plasma est donc l'injection directe avec de l'argon à 0,5 L.min^{-1} en ablation continue.

II.1.2 - Débits de gaz

Si le débit de gaz a une incidence directe sur le temps de séjour des particules dans le plasma ICP, il peut influencer également l'efficacité de transport ainsi que la distribution en taille des particules. En effet, le nombre de particules augmente avec le débit du gaz vecteur et leur taille diminue [14]. Ceci s'explique par le fait que le débit de gaz joue un rôle sur les phénomènes d'agglomération pendant le transport et, par conséquent, sur la taille des aérosols. Ces processus dépendent d'abord de la nature des particules. Les éléments qui possèdent une température de fusion élevée tels que le cuivre (T = 1356 K) refroidissent plus rapidement que les éléments de faible température de fusion comme le zinc (T = 693 K) [14]. Par conséquent, le phénomène de coalescence est fréquent au moment de l'ablation de zinc. Par contre, pendant le transport, compte tenu de la température des particules et du gaz dans le tube de transfert, proche de la température ambiante, les particules de cuivre et de zinc sont certainement resolidifiées à ce stade et ne peuvent plus coalescer avec de petites particules par collision. Elles forment donc des agglomérats dont la taille augmente lorsque le débit de gaz diminue du fait d'une plus longue interaction entre les particules, ce qui conduit à un déplacement de la distribution granulométrique vers des plus grandes tailles de particules à faibles débits [14, 15].

Dans notre cas, il est possible que la quantité d'agglomérats pendant le transport augmente à 0,5 L.min^{-1} par rapport à 1 L.min^{-1}, mais ces derniers sont facilement dissociés dans le plasma ICP compte tenu de la réponse intense détectée à ce débit. Il faut rappeler que les agglomérats sont liés entre eux par des forces de faible intensité par opposition aux agrégats. Ainsi, même si la distribution en taille à 1 L.min^{-1} est déplacée vers les fines particules, le gain n'est pas suffisamment significatif pour opter pour ce débit-là. De plus, le

facteur limitant dans le cas du couplage de l'ablation laser avec un ICP est le temps de séjour des particules dans le plasma qui est probablement trop court à 1 L.min^{-1} pour une atomisation efficace comme expliqué précédemment. D'autre part, une augmentation du flux de gaz dans la torche ICP provoque une diminution de la température ("refroidissement" du plasma) et ainsi une baisse de l'intensité du signal et inversement lorsque le flux est diminué.

Par ailleurs, il faut noter qu'en ablation au tir à tir, le débit optimal diffère de celui utilisé en ablation continue. La Figure 5.8 montre le profil des pics du cuivre obtenus après un tir laser unique en fonction du débit d'argon dans la cellule d'ablation.

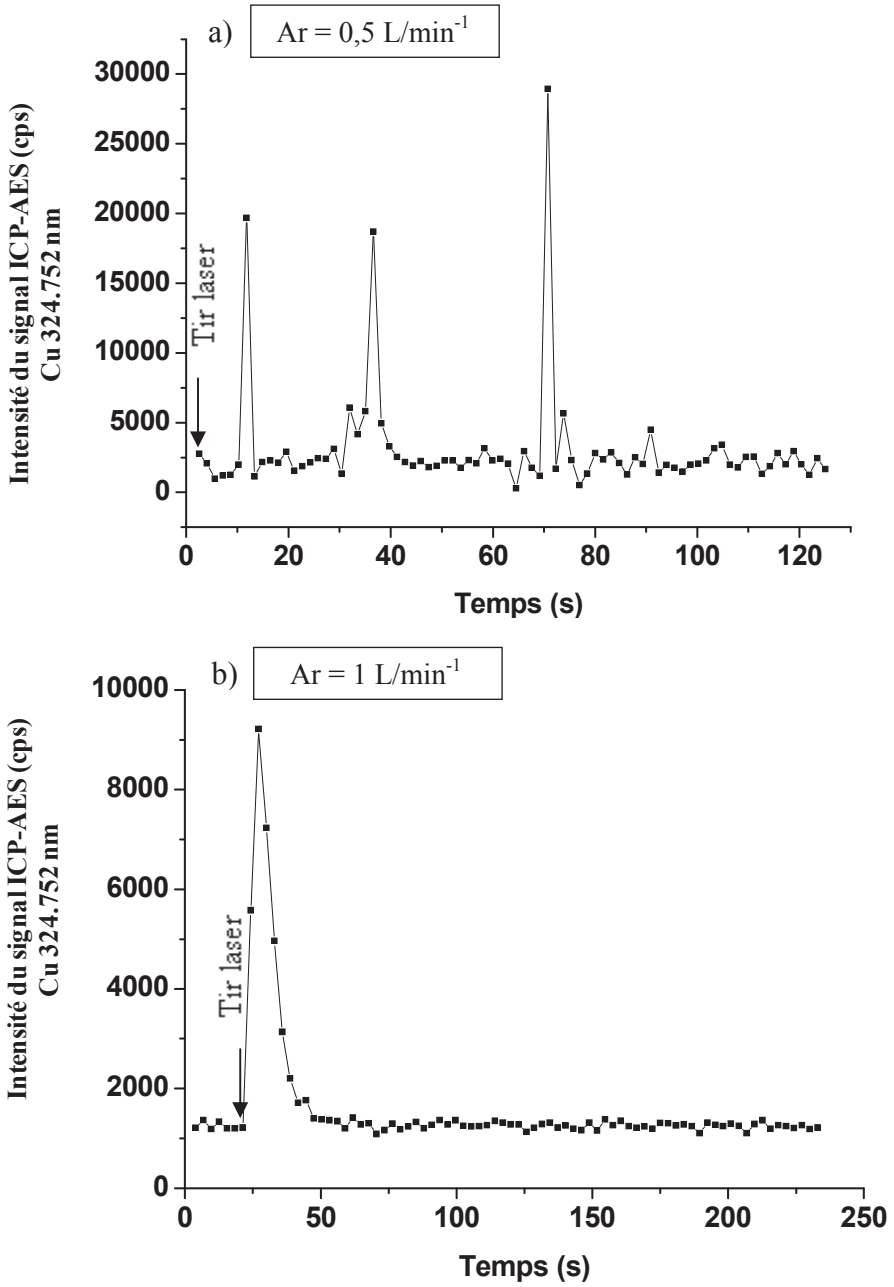


Figure 5.8 : Profil temporel du signal ICP-AES du cuivre après un tir laser en fonction du débit d'argon : a) 0,5 L.min^{-1} ; b) 1 L.min^{-1}.

Tout d'abord, à faible débit d'argon, le profil temporel observé sur le détecteur présente plusieurs pics de cuivre successifs au lieu d'un pic unique (Figure 5.8a), probablement dû à la dispersion du nuage d'aérosols pendant le transport à cause d'une faible vitesse d'entraînement. L'arrivée des premiers aérosols se produit aléatoirement plusieurs secondes après le tir laser et la détection d'aérosols s'étale jusqu'à 70 secondes après le tir laser. Les essais répétés à ce débit indiquent tous l'arrivée d'aérosols par vague formant plusieurs pics à des temps variables. La forte dispersion des aérosols rend donc la mesure très peu répétable au tir à tir. Par contre, dans le cas d'un débit d'argon plus fort, les aérosols sont transportés de façon uniforme et un pic unique est détecté en ICP (Figure 5.8b). Les différents essais réalisés à 1 $L.min^{-1}$ donnent un résultat répétable à savoir un pic unique du cuivre détecté environ 3s après le tir laser et qui dure environ 30s.

Par conséquent, **pour réaliser des cartographies**, il est recommandé d'utiliser un débit d'argon de **1 $L.min^{-1}$** pour gagner en répétabilité malgré une perte de sensibilité au niveau du détecteur ICP en raison d'un temps de séjour des particules plus court alors qu'en **ablation continue**, le débit d'argon privilégié sera **0,5 $L.min^{-1}$**.

II.1.3 - Déplacement de l'échantillon

Des travaux ont montré que les faibles vitesses de déplacement de l'échantillon (< 10 $\mu m.s^{-1}$) décalent la distribution en taille vers les plus grosses particules [14]. Les auteurs expliquent ces résultats par la combinaison de deux mécanismes compétitifs : d'une part, l'accumulation de chaleur à la surface de la cible lors des tirs laser précédents, qui conduit à la formation de particules plus grosses et dont l'effet est diminué à forte vitesse de déplacement et, d'autre part, à la formation de particules plus fines par l'ablation d'une surface déjà irradiée lorsque les cratères d'ablation se superposent. Néanmoins, aucune différence significative dans la distribution granulométrique de l'aérosol n'a été observée pour différentes vitesses de balayage dans d'autres travaux [15]. Dans notre cas, un gain du signal ICP a été observé lorsqu'une surface déjà irradiée est ablatée à nouveau. Ces observations ne donnent pas d'indication sur la taille des particules générées dans ces conditions mais indiquent qu'une quantité plus importante de matière est éjectée après une première irradiation, sans doute dû au chauffage de la cible. Le changement d'état de surface peut aussi produire une absorption du faisceau laser plus forte engendrant une éjection de matière plus grande. Notre objectif étant de réaliser des tirs résolus spatialement pour répondre aux besoins

analytiques, la vitesse de déplacement a été gardée constante pour l'ensemble des mesures à 60 $\mu m.s^{-1}$.

II.1.4 - Longueur du tube de transport

L'intensité du signal ICP pour le cuivre et le zinc est indépendante de la longueur du tube pour les distances testées à savoir 50 cm et 3 m en ablation continue. Ces résultats confirment les tests réalisés sur filtre pour évaluer l'efficacité d'extraction de la cellule et de transport présentés dans le chapitre précédent qui ont montré que la quantité de matière collectée en sortie de cellule d'ablation, ainsi qu'à 1 et 3 mètres de distance, ne varie pas significativement. L'influence de la longueur du tube de transfert est minime [16].

II.1.5 - Temps de séjour

Le temps de séjour des particules est directement relié au débit de gaz entraînant les particules. Celui-ci doit être choisi pour obtenir le meilleur compromis entre une vitesse d'introduction lente mais suffisante pour pénétrer le canal central du plasma, dont la forme facilite d'ailleurs l'introduction de l'échantillon. L'influence du temps de séjour a déjà été étudiée en détail lors de l'étude du mode d'introduction des aérosols.

II.1.6 - Puissance du plasma

Le signal le plus intense en ICP est obtenu pour les plus fortes puissances du générateur de l'ICP. L'augmentation de la puissance de 900 à 1300 W permet une meilleure atomisation des espèces injectées dans le plasma. Le gain en sensibilité pour des puissances supérieures à 1300 W n'étant pas significatif, il n'est pas nécessaire de travailler à plus forte puissance, celle-ci a donc été fixée à cette valeur.

II.1.7 - Zone d'observation

Le plasma ICP est constitué de plusieurs zones d'émission, dont une, correspondant à la zone d'intérêt analytique (appelée communément NAZ pour Normal Analytical Zone). Cette zone d'observation du plasma est directement liée au débit des particules : plus celui-ci est fort, plus le maximum d'émission est situé loin de la spire inductive. Elle peut être différente selon les conditions opératoires d'une application à l'autre et selon les éléments

analysés. Le positionnement de la torche par rapport à la spire se règle manuellement et le logiciel de l'ICP-AES (WinLab 32) permet de déplacer la zone d'observation du plasma selon l'axe vertical et horizontal pour établir la position correspondant au maximum d'intensité du signal. Ce paramètre est optimisé sur la raie d'analyse Cu 327 nm ou Zn 213 nm.

II.2 - Optimisation des paramètres LIBS

II.2.1 - Délai avant l'acquisition du signal

Le principal paramètre instrumental sur lequel il est possible de jouer pour optimiser le signal LIBS est le délai d'acquisition de la caméra CCD du spectromètre optique. La présence du fond continu dû à l'effet Bremsstraluhng nécessite de déclencher l'acquisition avec un retard par rapport au tir laser pour réduire l'intensité du fond et l'élargissement de la base des pics et ainsi obtenir des pics d'émission bien résolus (Figure 5.9). L'étude du rapport signal/bruit permet d'évaluer le délai optimal pour allier l'intensité maximale d'une raie avec un fond faible.

Ce délai peut varier plus ou moins fortement d'une raie à une autre. Dans le cas où l'analyse simultanée d'éléments pour lesquels le délai varie fortement est requise, il faut donc trouver un compromis. Dans notre cas, le meilleur rapport signal/bruit est obtenu pour un délai de 100 ns pour la plupart des raies utilisées comme le montre la Figure 5.10. Le choix des raies d'émission utilisées sera expliqué dans la partie IV.1.

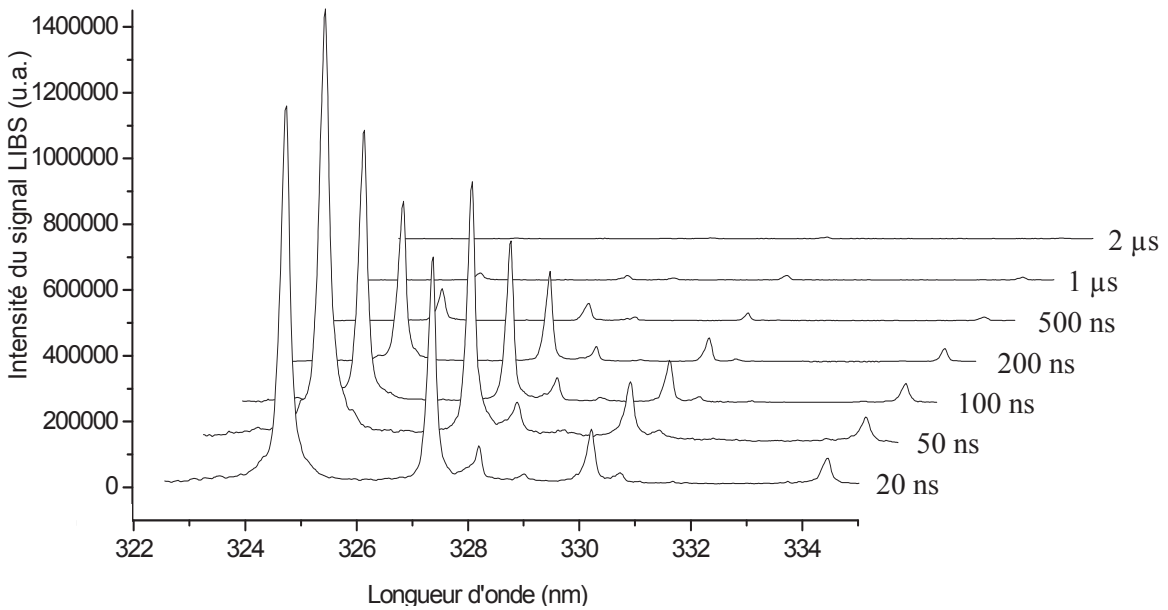


Figure 5.9 : Spectres LIBS pour des délais d'acquisition compris entre 20 et 2000 ns après le tir laser.

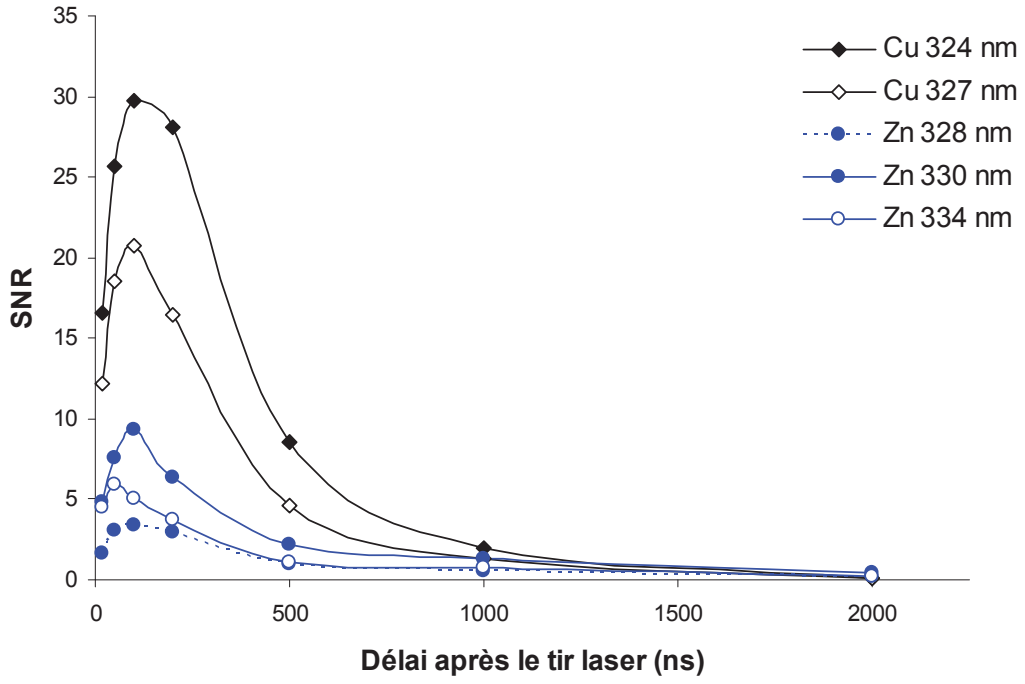


Figure 5.10 : Rapport signal sur bruit en LIBS en fonction du délai d'acquisition après le tir laser.

II.2.2 - Largeur de porte

La largeur de porte correspond à la durée pendant laquelle le photodétecteur est éclairé par l'émission lumineuse du plasma après le déclenchement de l'acquisition. Plus la porte est large, plus le signal est intense. Sa valeur est généralement équivalente à la durée de vie du plasma. Un temps d'acquisition trop long conduit à l'augmentation du bruit de fond car l'intensité lumineuse, qui diminue au cours de l'acquisition, devient trop faible par rapport au fond. Dans notre cas, la porte d'acquisition a été fixée à 2 µs.

II.2.3 - Accumulation des spectres

Une fonction du logiciel du spectromètre utilisé permet d'accumuler les spectres d'émission sur plusieurs tirs lasers consécutifs. Pour obtenir une information **au tir à tir**, cette fonction est inutile mais dans le cas de l'analyse de la composition globale d'un échantillon, l'avantage est de n'effectuer qu'une seule lecture de la mesure à la fin de la série de tirs. Le bruit de lecture n'est donc généré qu'une fois, ce qui n'est pas le cas si les spectres sont additionnés séparément car le bruit s'additionne également. En **ablation continue**, cette fonction d'accumulation sera toujours utilisée.

III - Discussion sur le point de fonctionnement commun aux 2 techniques LIBS/ICP

Dans le cas du **couplage LIBS/LA-ICP-AES**, la plupart des paramètres d'optimisation des deux détecteurs décrits précédemment (tels que les conditions d'acquisition de la caméra CCD, le transport des particules et les paramètres ICP) sont indépendants les uns des autres car la source ICP est séparée de la zone d'ablation. Seuls les paramètres liés à l'ablation sont communs et une attention particulière doit y être apportée.

III.1 - Energie laser

L'énergie laser influence la quantité de matière ablatée et donc à la fois l'intensité des signaux LIBS et ICP-AES. Une valeur seuil d'éclairement laser (de l'ordre de 10^9 W.cm^{-2}) doit être atteinte pour qu'il y ait claquage et formation d'un plasma exploitable en LIBS. Une augmentation de l'éclairement laser est favorable pour gagner en sensibilité sur le signal LIBS. De même, dans le cas de la détection par ICP-AES, un fort éclairement génère un nombre plus important de particules et permet de réduire le fractionnement élémentaire d'après de nombreux travaux [17-20]. Pour les laitons, il est par exemple recommandé de travailler à un éclairement supérieur à 0,3 GW.cm^{-2} pour lequel le rapport Cu/Zn se stabilise autour d'une valeur asymptotique [19].

Ainsi, pour les deux types de détecteurs, les conditions de fonctionnement coïncident en termes d'énergie laser. Cependant, une augmentation trop forte de l'éclairement laser peut dégrader la résolution spatiale en raison d'une interaction plasma/matière devenant non-négligeable. Un trop fort éclairement peut également être nuisible en LA-ICP-AES : en effet, une diminution de l'efficacité de transport des particules a été constatée sur du silicium pour des éclairements supérieurs à 5 GW.cm^{-2}, s'approchant de la valeur seuil du processus d'explosion de phase (22 GW.cm^{-2} pour cette matrice) [1, 21]. Cette baisse a été attribuée à un accroissement du nombre de grosses particules dans ces conditions opératoires. Un fort éclairement augmente également le bruit de mesure en LA-ICP probablement en raison de la présence de grosses particules [22]. Enfin, un excès de quantité de matière engendre des effets négatifs tels qu'un effet mémoire entre les échantillons, une instabilité du plasma ICP due à une forte charge massique et une efficacité d'atomisation incomplète.

Par conséquent, un **compromis** au niveau de l'énergie laser utilisée doit être trouvé **entre** une **sensibilité élevée** et la **bonne résolution spatiale** de la microsonde laser utilisée. Les éclairements laser utilisés dans ces travaux n'ont pas dépassé la valeur de 10 $GW.cm^{-2}$ pour rester dans des conditions pour lesquelles l'interaction plasma/matière est négligeable.

III.2 - Focalisation

Le positionnement de la surface de l'échantillon est identique pour les deux techniques, à savoir, perpendiculaire au faisceau laser et placé au plan image du système optique. La Figure 5.11 présente l'évolution du signal LIBS en fonction de la **défocalisation du faisceau laser** par rapport à la surface de l'échantillon.

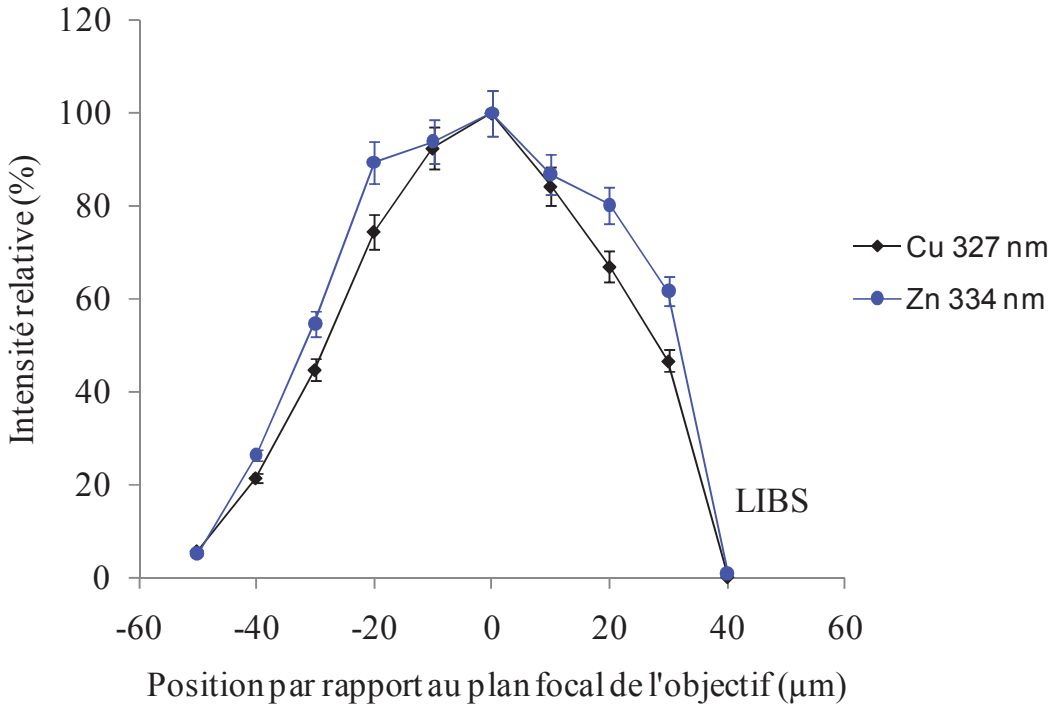


Figure 5.11 : Influence de la défocalisation du faisceau laser sur le signal LIBS.

Cette sensibilité à la focalisation du faisceau en ablation laser est fortement **fonction de la longueur d'onde du laser** : Mermet et ses co-auteurs ont montré qu'en UV, une focalisation sur la surface de l'échantillon conduit à un signal élevé [23] alors qu'en IR, la focalisation sous la surface est préférable [24].

Ohata *et al.* ont constaté une augmentation du signal LA-ICP-AES en UV quand le faisceau laser est défocalisé de ± 2 à ± 3 mm par rapport au plan focal pour l'analyse de sédiments mais pas dans le cas de l'ablation d'échantillons d'acier [25] où les signaux LIBS et

LA-ICP-AES atteignent leur maximum d'intensité lorsque le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon.

Dans notre cas, l'objectif étant de conserver la **bonne résolution spatiale** caractéristique du montage et d'optimiser la **sensibilité**, l'échantillon est placé au **plan image du système optique.**

III.3 - Débit de gaz vecteur et position de la zone d'ablation

Le débit d'argon ainsi que la zone d'échantillonnage par laser dans la cellule d'ablation ont été optimisés pour le signal LA-ICP-AES dans la première partie du chapitre. Il s'agit de savoir si ces paramètres sont compatibles avec la détection par LIBS. Classiquement, le débit d'argon utilisé pour les analyses LIBS est de l'ordre de 1 $L.min^{-1}$ en système ouvert (sans cellule) et la zone d'ablation est fixe par rapport à l'arrivée de gaz étant donné que seul l'échantillon est déplacé. En ICP-AES, le débit optimal a été trouvé à 0,5 $L.min^{-1}$ en ablation continue. Pour vérifier la **compatibilité** de ces conditions, une série de mesures LIBS a été réalisée à différentes positions, choisies aléatoirement, dans la cellule d'ablation et à deux débits : 0,5 et 1 $L.min^{-1}$. Les résultats sont donnés sur la Figure 5.12. Chaque point correspond à la moyenne de 5 répliques et les barres d'erreur aux écarts-types associés (σ). Les lignes en trait plein correspondent à la moyenne de tous les rapports obtenus et les lignes en pointillé correspondent à la moyenne $\pm 2\sigma$.

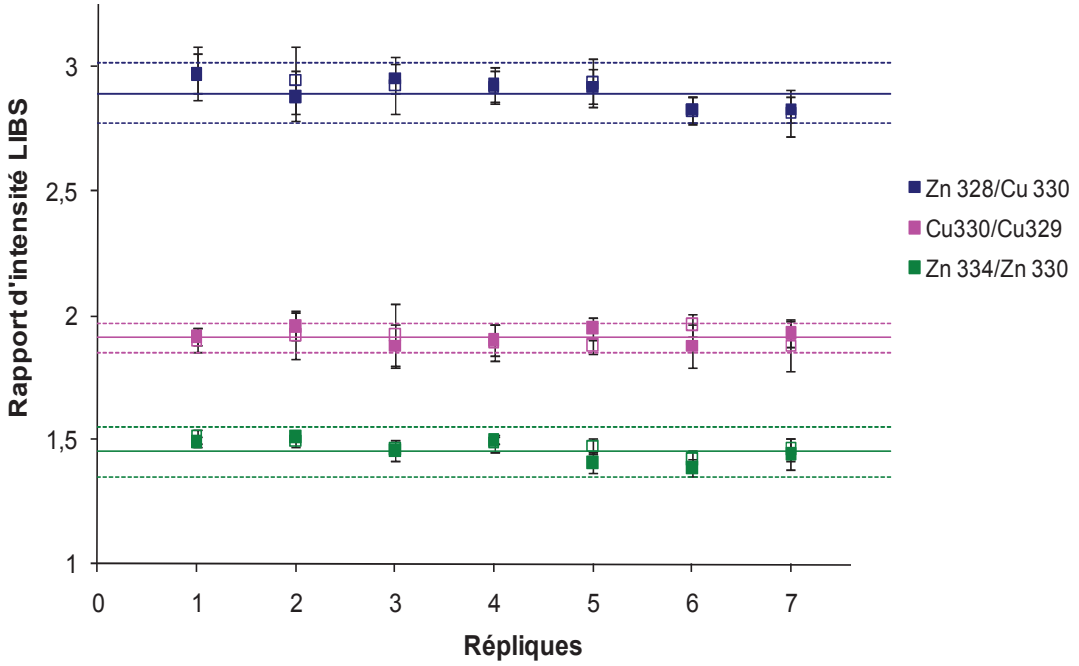


Figure 5.12 : Influence du débit d'argon et de la position d'échantillonnage laser dans la cellule d'ablation sur le rapport d'intensité de différentes raies. Pour chaque rapport, les symboles ■, □ correspondent aux mesures réalisées à un débit d'argon de 1 $L.min^{-1}$ et 0,5 $L.min^{-1}$ respectivement.

Les résultats montrent que le signal LIBS est **indépendant** à la fois du **débit d'argon** dans la cellule et de la **position de la zone d'ablation**. Pour un même débit d'argon, les RSD sur les rapports sont inférieures à 5% quelle que soit la position dans la cellule. De la même manière, à une position donnée, l'écart entre la valeur à 1 $L.min^{-1}$ et 0,5 $L.min^{-1}$ est inférieur à 5%. D'autre part, la répétabilité du signal n'est pas perturbée par une modification du débit d'argon dans la cellule : pour un rapport de raies donné, la RSD est du même ordre de grandeur pour les deux débits étudiés.

Ces résultats montrent que l'utilisation d'une cellule d'ablation permet de garantir une atmosphère suffisamment dense en molécules d'argon, même à faible débit de gaz, pour envelopper la zone d'ablation et favoriser l'émission du plasma. Dans le cas de la LIBS classique, l'ablation s'effectuant à pression atmosphérique sans enceinte de confinement des flux de gaz, l'argon se dilue rapidement dans l'atmosphère environnante. Par conséquent, un débit suffisant doit être appliqué pour assurer en permanence une atmosphère riche en atomes d'argon, ce qui n'est probablement pas nécessaire ici, en enceinte close.

IV - Etude de la stratégie analytique

Après avoir discuté des conditions de fonctionnement communes aux deux techniques, la stratégie analytique employée pour le couplage en simultané LIBS/ICP-AES va être décrite.

IV.1 - Choix des raies

Pour l'étude analytique, les éléments cuivre et zinc ont été étudiés en LIBS et en ICP-AES. Le choix des raies s'est fait à l'aide de la base de données NIST (National Institute of Standards and Technology) et des conditions opératoires requises.

En **ICP-AES**, la raie du cuivre à 327,396 nm et celle du zinc à 213,857 nm ont été sélectionnées [26]. Dans la littérature, les raies du cuivre à 224,426 nm et du zinc 202,548 nm, moins sensibles, sont parfois recommandées en ablation laser pour éviter les phénomènes d'auto-absorption des raies aux fortes concentrations [22]. En microablation, les signaux obtenus pour ces longueurs d'onde sont plus faibles. Par conséquent, les risques d'auto-

absorption sont moins grands car les quantités de matière sont fortement réduites comparé à de la macroablation.

En **LIBS**, le spectromètre optique utilisé permet de couvrir une plage de longueur d'onde d'une largeur de 20 nm. Par conséquent, il est possible d'acquérir simultanément plusieurs longueurs d'onde proches. La plage 1, présentée dans le Tableau 5.2, a été sélectionnée pour détecter à la fois plusieurs raies du cuivre et du zinc sur une fenêtre unique. La Figure 5.13 montre un exemple de spectres obtenu sur la plage 1. Une autre plage a été également sélectionnée pour détecter des raies de cuivre supplémentaires.

Elément	Longueurs d'onde (en nm)
Cu	Plage 1: 327,396 (I) ; 329,054 (I) ; 330,795 (I) ; 333,784 (I) Plage 2 : 521,82 (I) ; 515,324 (I) ; 510,554 (I)
Zn	Plage 1 : 328,233 (I) ; 330,258 (I) ; 334,502 (I)

Tableau 5.2 : Longueurs d'onde sélectionnées en LIBS.

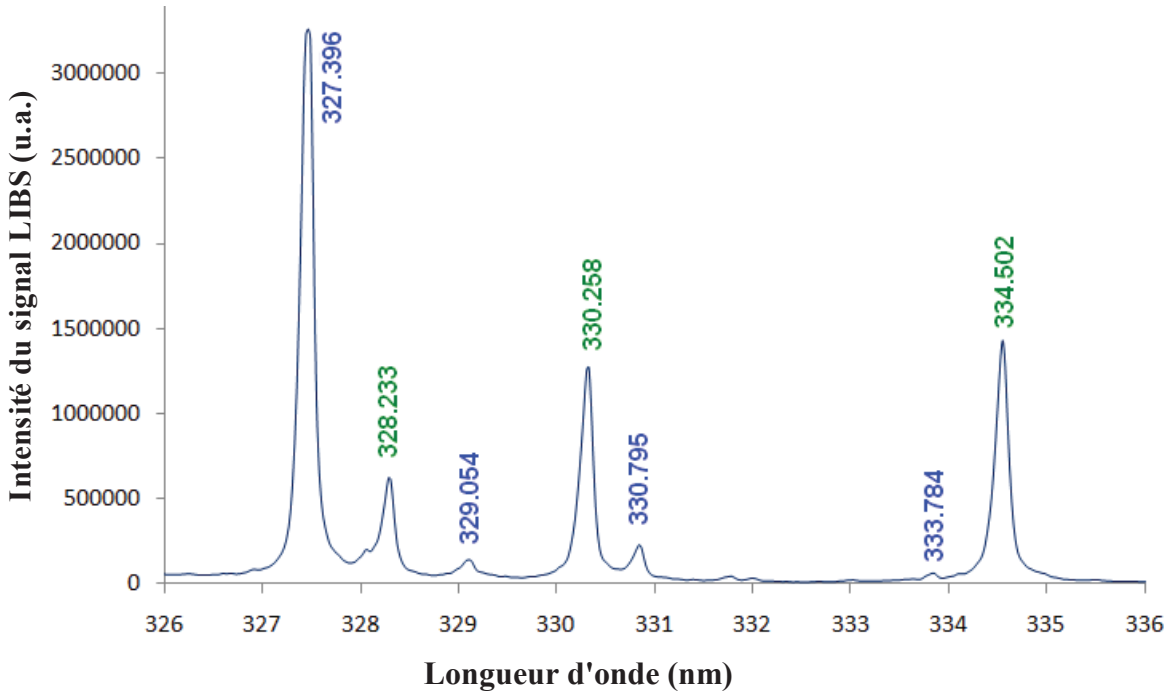


Figure 5.13 : Exemple de spectre LIBS obtenu sur la 1ère plage de longueur d'onde. Les raies d'émission de Cu et Zn sont indiquées en bleu et vert respectivement.

Il aurait été intéressant de pouvoir suivre la même longueur d'onde du zinc en LIBS et en ICP-AES mais l'intensité de la raie à 213 nm est inexploitable en LIBS. En effet, dans cette zone de longueur d'onde, l'émission UV est fortement absorbée par la fibre optique

pendant le transport de la lumière jusqu'au détecteur. L'utilisation d'une courte longueur de fibre permet de favoriser la transmission du signal lumineux mais ne suffit pas à le rendre exploitable à cette longueur d'onde. L'intensité des raies de Zn à 330 et 334 nm est très faible en ICP-AES et donc également inexploitable. C'est pour cette raison que deux longueurs d'onde différentes ont été choisies pour le zinc.

IV.2 - Etude de la stabilité des signaux

La stabilité des signaux LIBS et ICP-AES a été étudiée en **ablation continue** sur trois intervalles de temps différents. Tout d'abord, les fluctuations sur des mesures consécutives ont été enregistrées pour déterminer ce qui est souvent appelé dans la littérature la **TRSD** (Temporal Relative Standard Deviation). Ensuite, des mesures réalisées à intervalle de temps court puis à intervalle de temps long ont permis d'établir respectivement la **répétabilité** et la **reproductibilité** des mesures.

Dans un premier temps, l'étude de la stabilité des signaux sera présentée individuellement pour chaque détecteur avant d'appréhender leur évolution en simultané et de rechercher des procédures de normalisation des signaux.

IV.2.1 - LA-ICP-AES

Les paramètres de détection par ICP-AES pour chaque mesure sont rappelés dans le Tableau 5.3, et la Figure 5.14 montre l'évolution du signal du cuivre et du zinc pendant une mesure par LA-ICP-AES en injection directe.

Paramètres ICP	
Puissance RF	1300 W
Débits d'argon	
Plasma	15 $L.min^{-1}$
Auxiliaire	0,2 $L.min^{-1}$
Cellule d'ablation	0,5 $L.min^{-1}$

Tableau 5.3 : Paramètres de l'ICP-AES.

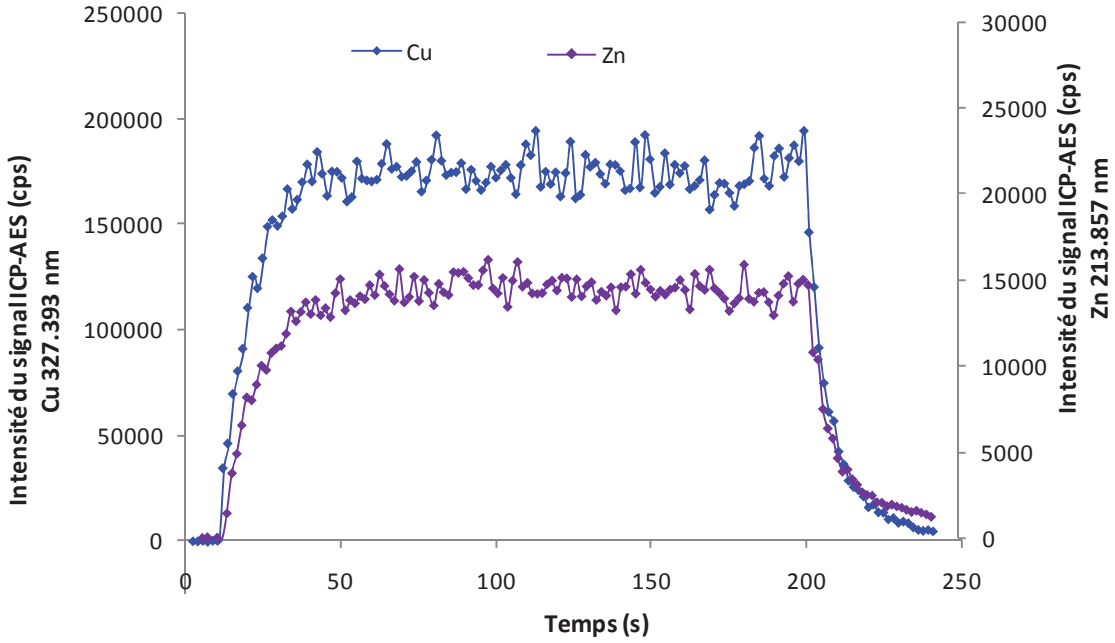


Figure 5.14 : Evolution temporelle du signal de Cu et Zn pendant une mesure par LA-ICP-AES. (Argon = 0,5 L.min^{-1}, ν = 5 Hz)

Le signal croît immédiatement après le déclenchement du laser jusqu'à atteindre un plateau de stabilisation du signal (Figure 5.14) sur lequel la TRSD est de 5 à 6% sur les deux éléments. Ces valeurs montrent que l'ensemble du couplage développé génère un signal analytique stable pendant la durée d'une analyse. Les fluctuations observées sont essentiellement dues aux variations de l'énergie laser au tir à tir, inhérentes au laser utilisé. Celle-ci varie d'environ 2-3 % au tir à tir sur ce type de laser Nd:YAG d'après des mesures réalisées dans notre laboratoire sur le même modèle de laser (Figure 5.1 en début de chapitre). Ces fluctuations demeurent le facteur limitant en termes de stabilité des mesures car elles peuvent difficilement être réduites.

Le rapport Cu/Zn ne permet de réduire que faiblement ces variations au tir à tir du fait de la nature séquentielle du détecteur ICP. Les intensités des raies ne sont pas mesurées strictement simultanément mais avec un décalage correspondant au temps de déplacement du réseau d'une longueur d'onde à l'autre.

Les mesures ont ensuite été répétées dans les mêmes conditions opératoires au cours d'une journée et à des jours différents séparés d'intervalles de temps plus ou moins longs. Le Tableau 5.4 présente une série de mesures par ICP-AES pour Cu, Zn et pour le rapport Cu/Zn. Le changement de couleur indique un changement du jour de mesure.

Mesures	Jour	$I_{Zn\ 213.857}$ (× 10^4 cps)	$I_{Cu\ 327.396}$ (× 10^5 cps)	Rapport Cu/Zn
1	J_1	2,2	-	-
2	J_2	2,7	-	-
3	J_3	2,2	2,7	12
4		2,3	2,5	11
5	J_4	2,6	-	-
6		2,8	-	-
7		2,6	-	-
8	J_5	2,5	2,9	12
Moyenne		**2,5**	**2,7**	**12**
σ		**0,2**	**0,2**	**0,7**
RSD (%)		**9%**	**8%**	**6%**

Tableau 5.4 : Reproductibilité en ICP-AES sans et avec normalisation des signaux.

La **répétabilité** des signaux est d'environ 2 à 5% en intensités nettes, la **reproductibilité** est de l'ordre de 8 à 9% en intensités nettes et descend autour de 6% lorsque les signaux sont normalisés pour compenser les fluctuations de mesures. Le rapport des valeurs moyennes Cu/Zn permet, dans ce cas, de réduire les fluctuations du signal d'un jour sur l'autre et donc d'améliorer la reproductibilité des mesures.

IV.2.2 - LIBS

Les paramètres de détection par LIBS sont présentés dans le Tableau 5.5 et les fluctuations du signal LIBS sur 5 mesures consécutives réalisées au cours d'une série de tirs d'ablation continue sont indiquées dans le Tableau 5.6.

Paramètres LIBS	
Réseau	1800 traits.mm^{-1}
Largeur de fente	20 µm
Délai	100 ns
Largeur de porte	2 µs
Temps d'exposition	0,1 s
Nombre d'accumulation	50

Tableau 5.5 : Paramètres LIBS.

Elément	Longueur d'onde (nm)	RSD (%)
Cu	327.396 (I)	0,5
	510.554 (I)	1,3
	515.324 (I)	2,1
	521.820 (I)	0,3
	329.054 (I)	2,9
	330.795 (I)	3,4
	333.784 (I)	3,1
Zn	328.233 (I)	2,4
	330.258 (I)	1,3
	334.502 (I)	2,2

Tableau 5.6 : RSD du signal LIBS sur 5 répliques pour les plages de longueurs d'onde étudiées.

Les variations du signal LIBS sont inférieures à 4 % sur une série de 5 répliques pour chaque longueur d'onde étudiée. Les raies du cuivre sont à prendre avec précaution étant donné le risque élevé d'auto-absorption surtout pour la raie à 327 nm, couplée au fondamental. Les raies à 515 nm et 521 nm pour le cuivre et celles du zinc donnent une valeur de RSD de 2-3% cohérente avec les valeurs obtenues en microsonde LIBS classique. Travailler en rapport de raie n'améliore pas significativement la précision des mesures dans le cas de 5 répliques consécutives, probablement en raison des très faibles variations sur ces mesures. Les coefficients de corrélation calculés sur les répliques indiquent effectivement que les signaux ne sont pas corrélés (valeurs inférieures à 0,55) et, par conséquent, aucune amélioration des fluctuations entre répliques par normalisation n'est possible.

Dans un deuxième temps, la stabilité du signal LIBS sur un intervalle de temps court (une journée) a été étudiée pour vérifier la **répétabilité** du système en effectuant 5 mesures au cours d'une journée dans les mêmes conditions expérimentales par le même opérateur. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5.7.

Elément	Longueur d'onde (nm)	RSD (%) sans normalisation	Normalisation par	RSD (%) avec normalisation
Cu	Cu 327,396	3,3	Cu 521,820	1,5
	Cu 510,554	6,3	Cu 515,324	0,9
	Cu 515,324	6,4	Cu 510,554	0,9
	Cu 521,820	1,9	Cu 327,396	1,5
	Cu 329,054	12	Zn 334,502	2,3
	Cu 330,795	11	Zn 334,502	0,6
	Cu 333,784	10	Zn 334,502	1,2
Zn	Zn 328,233	11	Cu 333,784	1,7
	Zn 330,258	10	Zn 334,502	0,6
	Zn 334,502	11	Zn 330,258	0,6

Tableau 5.7 : Répétabilité en LIBS sans et avec normalisation des signaux.

Les variations du signal LIBS net sont plus importantes au cours d'une journée de mesure, notamment pour les raies moins fortes en intensité (10-12%). Néanmoins, la procédure de normalisation des signaux par la longueur d'onde appropriée permet de réduire ces fluctuations d'analyse en corrigeant d'éventuelles fluctuations des paramètres expérimentaux d'une mesure à l'autre. Les coefficients de corrélation entre les intensités associées aux longueurs d'onde utilisées pour la normalisation sont tous compris entre 0,987 et 0,999 dans le cas de mesures répétées.

Les faibles écarts-types relatifs observés pour le couple de raies Zn 334/Zn 330 (~0,6 %) s'expliquent probablement par la proximité des niveaux d'énergie de départ des raies (62777 cm^{-1} et 62772 cm^{-1} pour Zn 334 nm et Zn 330 nm respectivement [27]), rendant le

rapport de ces raies indépendant des fluctuations de température du plasma. Par conséquent, celui-ci permet de corriger des dérives liées à l'énergie laser. D'autre part, l'hétérogénéité de l'échantillon est également corrigée puisqu'il s'agit de rapport mettant en jeu le même élément (Zn 334/Zn 330). Les fluctuations correspondant à une RSD de 0,6 % représentent en fait les limites instrumentales de notre système (bruit lié au détecteur). Il est intéressant de noter que la même RSD est obtenue avec le couple de raie Cu 330/Zn 334 dont les niveaux d'énergie sont du même ordre de grandeur (71130 cm^{-1} et 62777 cm^{-1} pour Cu 330 nm et Zn 334 nm respectivement [28]) mais ici pour deux éléments différents. On peut en déduire que l'accumulation du signal LIBS sur plusieurs tirs laser par balayage de la cible permet effectivement de s'affranchir des problèmes d'hétérogénéité de l'échantillon.

Le graphe de la Figure 5.15 récapitule une série de mesures réalisées à différents jours d'intervalle sur le système LIBS dans les mêmes conditions d'analyse. Chaque point correspond à la moyenne de 5 répliques consécutives et l'alternance du remplissage des marqueurs indique un changement de jour de mesures. Les lignes en trait plein correspondent à la moyenne globale et les lignes en pointillé correspondent à la valeur de la moyenne plus ou moins deux fois l'écart-type associé (2σ).

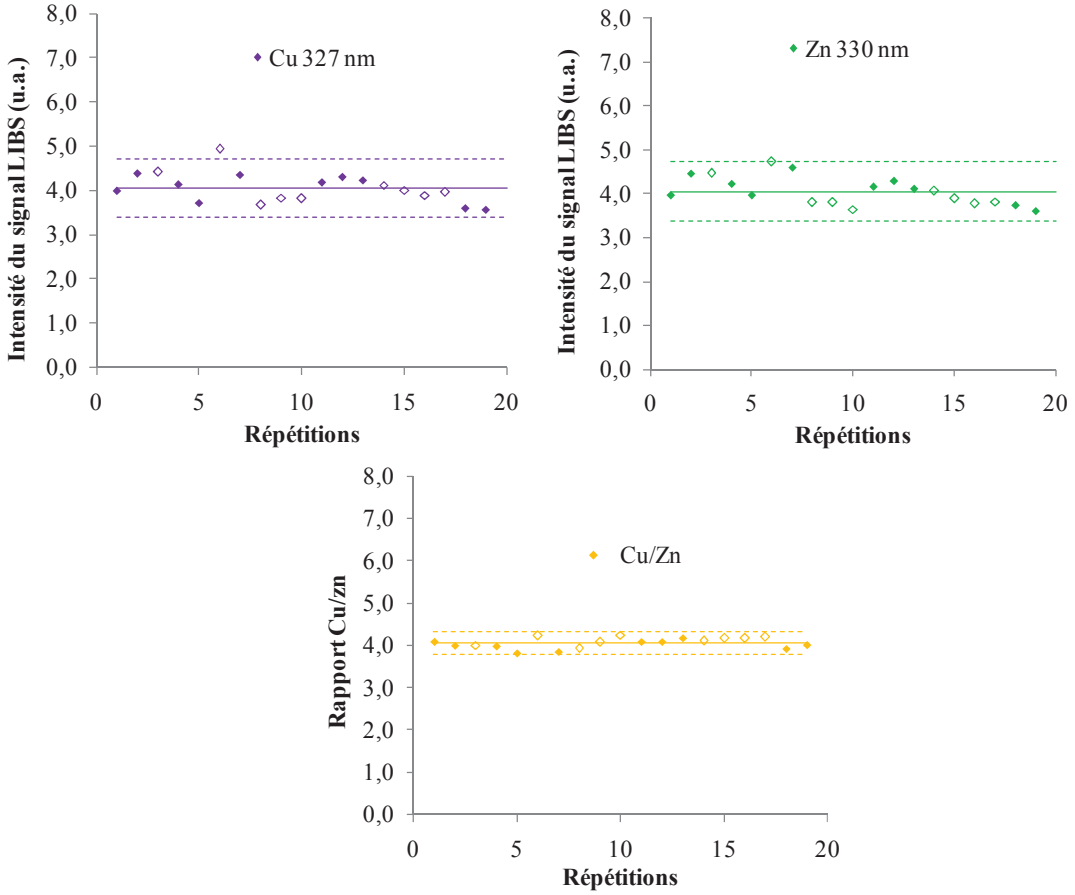


Figure 5.15 : Reproductibilité en LIBS sans et avec normalisation des signaux. Les intensités nettes sont normalisées pour une comparaison directe des échelles.

Sur l'ensemble de ces mesures, la **reproductibilité** du signal du cuivre et du zinc est de 8 % en intensité nette et de 3 % pour le rapport des raies utilisées.

En conclusion, les signaux LIBS et ICP-AES présentent chacun une bonne reproductibilité des mesures avec des fluctuations de l'ordre de 8 à 10 % en **intensité nette**, fortement réduite autour de 3 à 4 % par **normalisation** des signaux par une autre raie d'émission. Maintenant, il est intéressant de voir si la détection simultanée peut apporter une amélioration de la précision des mesures.

IV.2.3 - Détection simultanée en LIBS et en LA-ICP-AES

La Figure 5.16 présente l'évolution en **simultané** des signaux LIBS et ICP-AES du cuivre détectés sur une série de cratères réalisés avec la cellule d'ablation classique et la cellule modifiée. Chaque cratère résulte de 7 tirs laser au même endroit avec la cellule classique afin d'augmenter la quantité de matière envoyée dans la torche pour une meilleure sensibilité du signal et d'un tir unique avec la cellule modifiée.

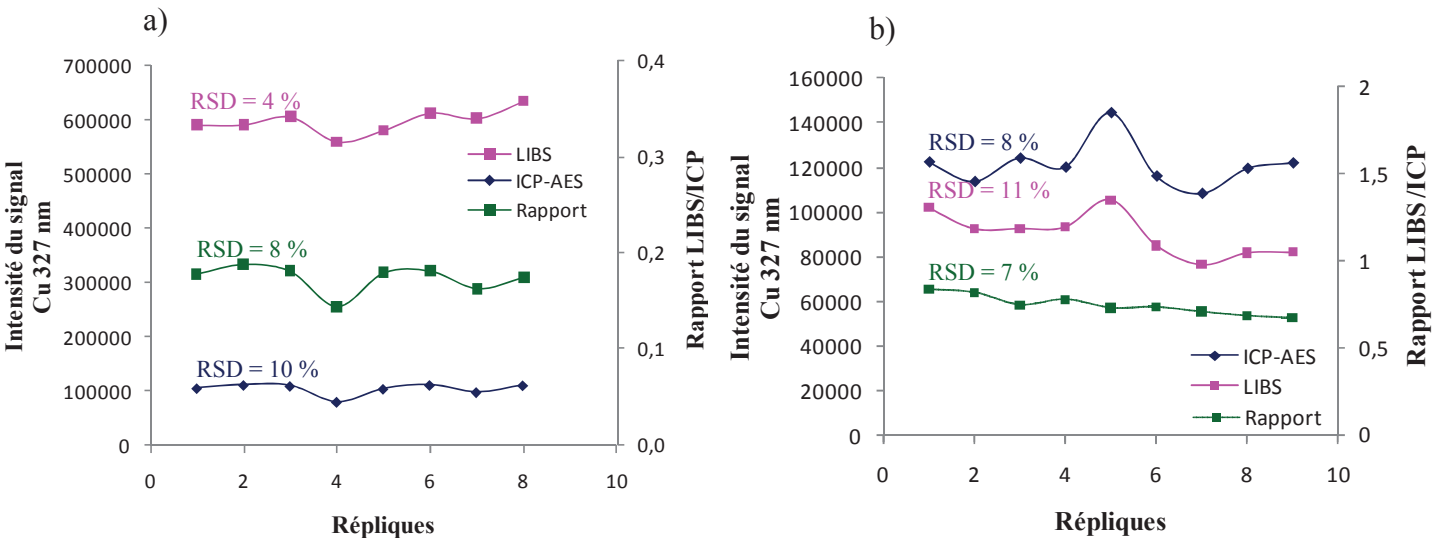


Figure 5.16: Intensités des signaux LIBS (en u.a.) et ICP-AES (en cps) mesurés simultanément sur une série de cratères (Cu, λ = 327 nm) réalisés avec la cellule d'ablation: a) classique ; b) modifiée.

Les deux graphes montrent une évolution parallèle des deux signaux avec un coefficient de corrélation de 0,73 entre les points pour chaque cellule. La normalisation du signal ICP-AES de Cu par celui mesuré en LIBS permet de diminuer la RSD d'environ 10 - 11 % à 7 - 8 %. La source des fluctuations est probablement due principalement au laser étant donné que le seul point commun aux deux techniques est le processus d'ablation. D'autre part, il faut noter que le changement de géométrie de la cellule d'ablation n'influence pas la mesure LIBS.

Ainsi, en **ablation continue**, la normalisation des signaux ICP-AES par les signaux LIBS n'apporte pas d'amélioration significative sur les RSD obtenues. Ce résultat s'explique probablement par le fait que les fluctuations des signaux au cours d'une mesure sont déjà compensées par la procédure analytique qui consiste à moyenner le signal sur plusieurs tirs laser. Par contre, l'utilisation du signal LIBS comme étalon interne permet de gagner en stabilité lorsque la normalisation se fait sur les intensités mesurées simultanément **au tir à tir** (Figure 5.16).

IV.3 - Etude de la corrélation des signaux LIBS et LA-ICP-AES

L'évolution en simultané des signaux LIBS et ICP-AES a été étudiée plus en détail pour comprendre la corrélation qui relie ces signaux entre eux en fonction de l'énergie laser et lors d'un étalonnage classique à l'aide d'étalons certifiés. Dans les paragraphes suivants, le **coefficient de corrélation *R*** sera mentionné régulièrement, il convient donc de rappeler sa définition.

$$R = \frac{Cov(x,y)}{\sigma_x \sigma_y}$$

où *Cov(x,y)* représente la covariance des variables *x, y* et σ_i l'écart type de la variable *i*. Il mesure l'intensité qui lie deux variables quantitatives aléatoires entre elles. Dans le cas d'une régression linéaire, le carré du coefficient de corrélation *R* représente le **coefficient de détermination (R^2)**. Il indique la qualité de la régression linéaire et sera généralement mentionné sur les courbes correspondantes.

IV.3.1 - Corrélation en fonction de l'énergie laser

L'influence du nombre de tirs laser appliqué par cratère sur l'intensité du signal LIBS et ICP-AES simultanément a été étudiée. L'objectif est de connaître l'évolution des signaux en simultané en fonction d'une masse d'échantillon ablatée connue. D'autre part, comme la quantité de matière ablatée par tir laser est très faible en microablation, un moyen intéressant d'augmenter la masse ablatée et donc la sensibilité sans dégrader la résolution spatiale est d'appliquer plusieurs tirs laser par cratère [29].

Une série de mesures a été réalisée avec une énergie laser de 3,7 - 5,6 et 7,8 µJ sur la cible (soit des éclairements de 5 - 7 et 10 $GW.cm^{-2}$ respectivement) en variant le nombre de tir de 1 à 30 par cratère. L'acquisition en LIBS est déclenchée avec le premier tir laser à l'aide du

générateur de porte du spectromètre optique. Un spectre LIBS est obtenu en accumulant les spectres de chaque tir laser par le logiciel SOLIS du spectromètre optique. Le traitement est réalisé avec le logiciel Analibs (IVEA, France). L'acquisition simultanée en LA-ICP-AES est déclenchée 5 secondes avant le premier tir laser. La synchronisation du laser avec l'acquisition ICP-AES n'étant pas automatisée, le déclenchement des tirs après un intervalle de temps fixe réduit les fluctuations éventuelles entre chaque mesure. Les pics du signal ICP-AES sont intégrés sur 0,1s par le logiciel WinLab32 et la somme des aires donne la mesure pour chaque cratère formé. Le débit d'argon a été fixé à 1 L.min^{-1} dans la cellule d'ablation. Les paramètres sont rappelés dans le Tableau 5.8.

Paramètres LIBS		*Paramètres ICP-AES*	
Réseau	1800 traits.mm^{-1}	Réseau Echelle	79 traits.mm^{-1}
Largeur de fente	20 µm	Résolution	< 0,009 nm @ 200 nm
Résolution	0.1 nm	Puissance du générateur	1300 W
Délai	100 ns	Gaz plasma (Ar)	15 L.min^{-1}
Largeur de porte	2 µs	Gaz auxiliaire (Ar)	0,2 L.min^{-1}
Gain	200	Gaz vecteur dans la cellule* (Ar)	1 L.min^{-1}

**Cellule non modifiée*

Tableau 5.8 : Conditions expérimentales LIBS et ICP-AES.

Les résultats LIBS pour le cuivre en fonction du nombre de tirs laser sont montrés sur la Figure 5.17 pour les trois énergies testées. Bien que la raie du cuivre à 327 nm soit bien connue pour le risque d'auto-absorption étant donné qu'il s'agit d'une raie de résonance du cuivre, aucun effet d'auto-absorption n'a été constaté. Cela a été vérifié en utilisant également une autre raie du cuivre moins sensible (λ = 330,795 nm) et le même comportement a été observé pour cette raie ainsi que pour celles du zinc comme le montre la Figure 5.18.

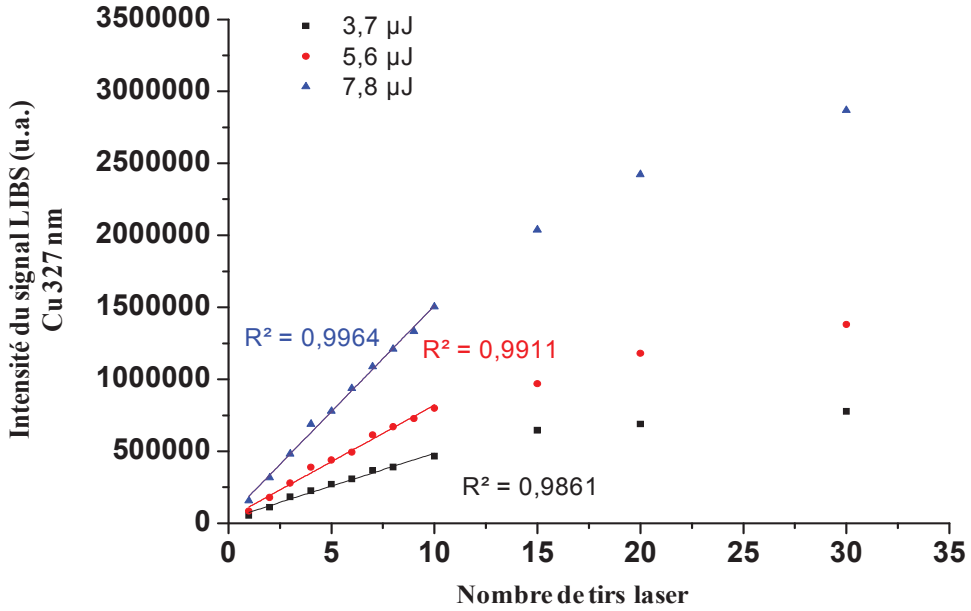


Figure 5.17 : Signal LIBS Cu 327 nm *vs.* Nombre de tirs laser par cratère à trois énergies laser.

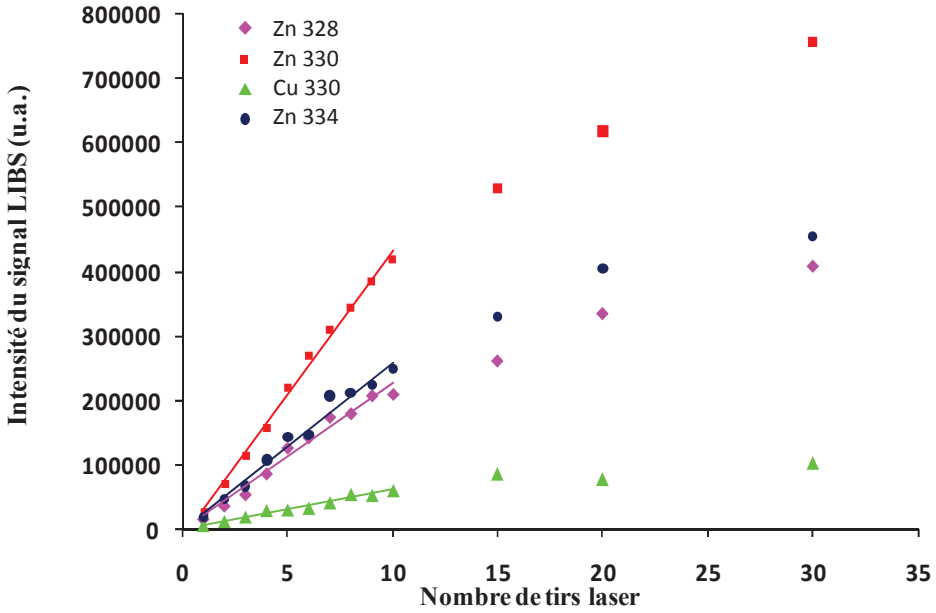


Figure 5.18 : Signal LIBS *vs.* Nombre de tirs laser par cratère pour différentes raies de Cu et Zn. (Energie laser = 7,8 µJ)

Le phénomène d'auto-absorption est probablement réduit en **microablation** du fait des petites dimensions du plasma produit avec une microsonde laser [30]. De plus, il a été constaté dans notre laboratoire que l'utilisation d'argon permet de réduire l'auto-absorption dans le cas de la microsonde LIBS. Les résultats expérimentaux du laboratoire tendent à montrer une auto-absorption des raies moins prononcée sous argon[1] par rapport à l'air.

D'après la Figure 5.17, l'émission du signal LIBS est linéairement corrélée avec le nombre de tirs laser appliqués par cratère pour toutes les raies étudiées jusqu'à 10 tirs. Les raies de Cu 327 nm et de Zn 330 nm présentent des coefficients de corrélation avec le nombre de tirs laser compris entre 0,993 et 0,999 pour les trois énergies testées. Au-delà de 10 tirs, la courbe s'infléchit indiquant une baisse du signal LIBS pour un nombre de tirs supérieurs. Une efficacité d'ablation moins forte due à la diminution du rapport diamètre sur profondeur des cratères permet d'expliquer ce phénomène comme il a été vu dans le chapitre précédent. D'autre part, il a été démontré que le volume de matière ablatée est proportionnel à l'énergie laser totale délivrée sur la surface de l'échantillon par plusieurs tirs laser (jusqu'à 7), quelle que soit l'énergie du faisceau incident. Par conséquent, le signal LIBS devrait être linéairement corrélé avec l'énergie laser totale indépendamment de l'énergie incidente et donc donner une droite unique lorsque l'on reporte l'intensité du signal en fonction de l'énergie totale : énergie x nombre de tir (en µJ).

[1] Communication interne du laboratoire

Or, la Figure 5.19 montre qu'expérimentalement, cette droite unique n'est pas obtenue. En effet, trois pentes différentes sont obtenues pour les trois énergies incidentes testées, les deux plus faibles présentant néanmoins des pentes presque identiques.

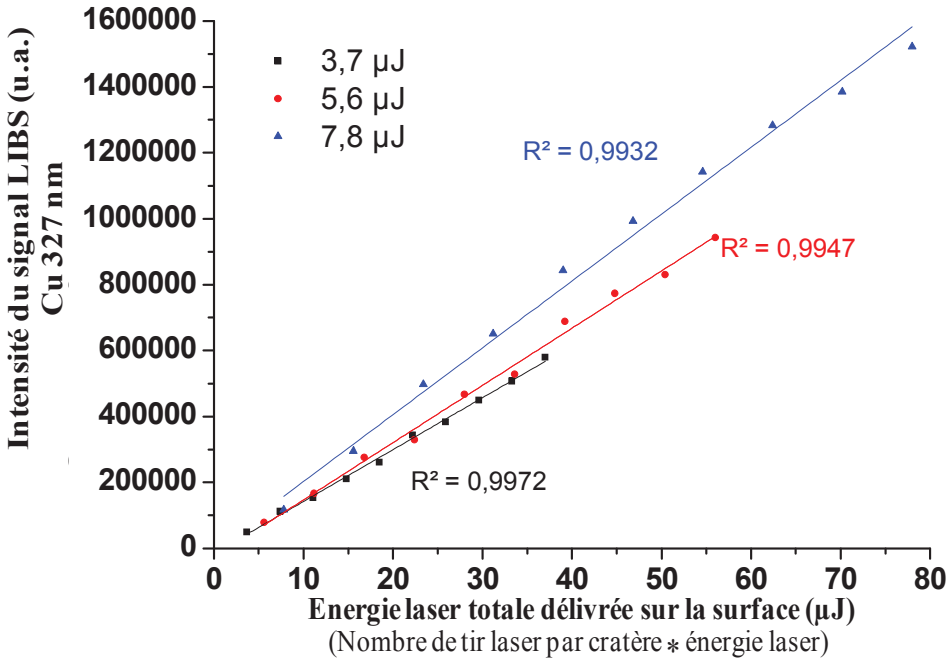


Figure 5.19 : Signal LIBS Cu 327 nm *vs.* Energie laser totale délivrée sur la surface de l'échantillon.

Ainsi, pour la même quantité d'énergie apportée à la surface de l'échantillon et, par conséquent, la même quantité de matière ablatée, le nombre d'atomes excités est sensiblement plus important à forte énergie laser. Ici, pour une énergie laser totale d'environ 22 µJ appliquée sur la cible (Figure 5.19), le signal LIBS est 45 % plus intense si l'énergie est apportée par 3 tirs laser de 7,8 µJ chacun par rapport au signal obtenu après 6 tirs laser de 3,7 µJ d'énergie chacun. Ce résultat suggère un changement des propriétés physiques du plasma LIBS généré à forte énergie laser et notamment au niveau de la température d'excitation, qui augmente le **rendement d'excitation** et donc l'émission lumineuse.

Par contre, le signal ICP-AES du cuivre acquis simultanément est lui, linéairement corrélé à l'énergie laser totale apportée à la surface de l'échantillon, indépendamment de l'énergie incidente (Figure 5.20). Le signal ICP-AES du cuivre et le volume de matière ablatée présentent le même comportement linéaire vis-à-vis de l'énergie totale apportée par le rayonnement laser, indiquant que la masse analysée dans la torche ICP est proportionnelle à la masse éjectée du cratère. De la même manière, le signal ICP-AES du cuivre décroît au-delà de 10 tirs laser appliqués par cratère du fait de la défocalisation du faisceau laser lorsque la profondeur de cratère augmente. Le même résultat a été observé sur la raie du zinc à 213 nm.

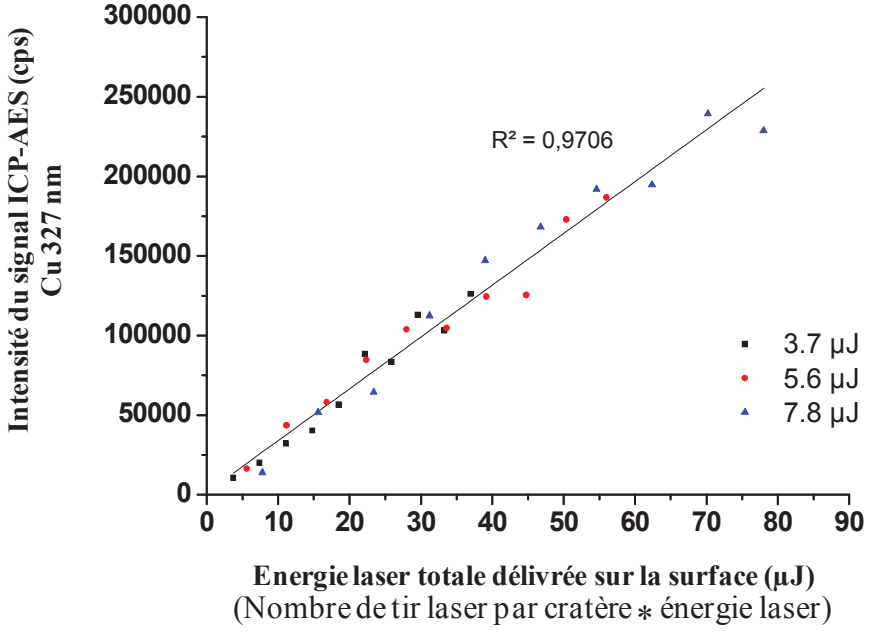


Figure 5.20 : Signal LA-ICP-AES Cu 327 nm *vs.* Energie laser totale délivrée sur la surface de l'échantillon.

La Figure 5.21 montre la corrélation des signaux LIBS et ICP-AES pour la même raie du cuivre avec des coefficients de corrélation compris entre 0,981 et 0,991 pour les trois énergies étudiées. Il est intéressant de noter que les signaux sont corrélés jusqu'à 30 tirs laser par cratère. Cela signifie que, lorsque l'efficacité d'ablation varie, les signaux LIBS et LA-ICP-AES évoluent de façon similaire. En effet, l'observation des cratères au profilomètre a montré une diminution de la quantité de matière ablatée au-delà de 10 tirs par cratère en raison de la défocalisation du laser et du confinement du plasma lorsque la profondeur augmente. Cette baisse d'efficacité d'ablation conduit à une diminution proportionnelle des signaux LIBS et ICP-AES.

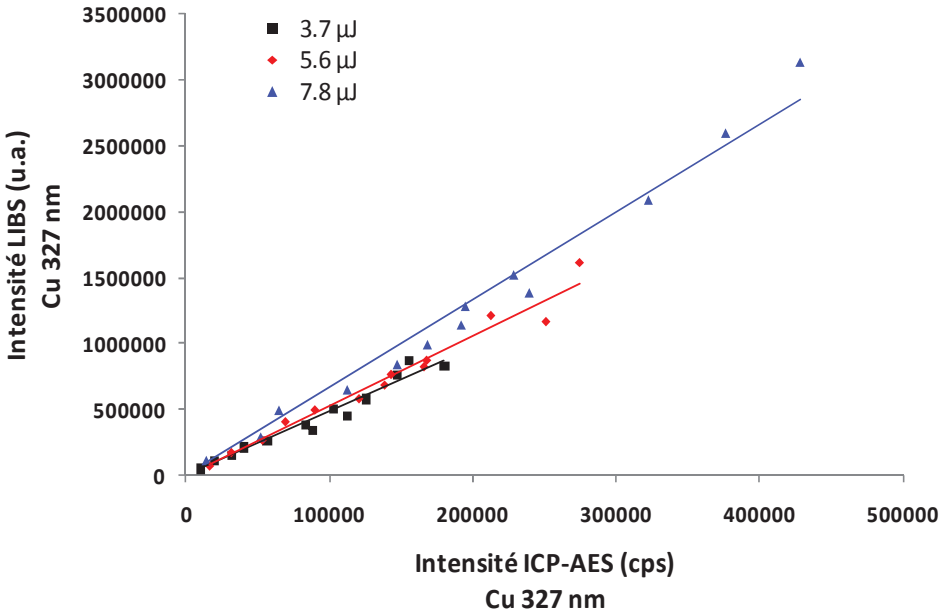


Figure 5.21 : Corrélation LIBS *vs.* ICP-AES.

Enfin, il faut noter que les signaux LIBS et ICP-AES sont corrélés pour les trois énergies testées mais la valeur du rapport varie selon l'énergie incidente du laser. Cependant, en théorie, la masse ablatée étant proportionnelle à l'énergie incidente, cette valeur devrait être constante. Or, pour l'énergie la plus élevée (7,8 µJ), le rapport du signal LIBS sur ICP-AES est plus élevé compte tenu du fait que le signal LIBS, pour cette énergie, est plus intense. Par conséquent, le rapport des signaux aux deux plus faibles valeurs d'énergie correspond directement à la mesure de la masse ablatée alors que le rapport à 7,8 µJ tient compte à la fois de la matière ablatée mais en plus, est influencé par l'augmentation probable du rendement d'excitation des atomes dans le plasma.

Ces résultats montrent l'intérêt du signal LIBS pour contrôler le processus d'ablation : une bonne corrélation du signal ICP-AES avec le signal LIBS est un indicateur de la représentativité de la mesure ICP-AES par ablation laser. Une variation de la focalisation va influencer les deux signaux de la même manière, par contre, une absence de corrélation révèlera un problème non pas au niveau de l'ablation mais plutôt au niveau du transport des particules et de leur atomisation dans le plasma ICP.

Les résultats obtenus dans ce travail sont difficilement comparables à ceux répertoriés dans la littérature : en effet, très peu de travaux combinant la détection simultanée par LIBS et par ICP en ablation laser ont été réalisés jusqu'à présent. Les études portent généralement sur la comparaison de résultats obtenus sur chacune des deux techniques optimisées séparément [31, 32]. La conclusion qui ressort de ces travaux est la complémentarité apportée par la technique LIBS à la mesure LA-ICP malgré une sensibilité plus faible.

Parmi les quelques travaux effectués en couplage simultané LIBS─LA-ICP, Latcokzy *et al.* ont développé un système permettant l'analyse de la distribution élémentaire à la fois des éléments majeurs et des traces contenus dans des alliages de magnésium [33]. Des cartographies qualitatives de la surface des échantillons ont pu être établies simultanément en LIBS pour les majeurs et en LA-ICP-MS pour les composants mineurs avec une résolution spatiale d'environ 75 µm. Une bonne corrélation des résultats LIBS et ICP-MS a été observée sur les distributions spatiales des éléments. Une procédure d'étalonnage utilisant le signal LA-ICP-MS de l'élément principal comme étalon interne pour les signaux LIBS a été établie mais la sensibilité du système développé apparaît moins bonne que celle obtenue sur d'autres montages LIBS selon les auteurs.

Ohata *et al.* ont comparé différentes méthodes de normalisation à partir des signaux acquis simultanément en LIBS et en LA-ICP-MS [34]. L'utilisation du signal LIBS du fer et LA-ICP-MS du fer et du nickel comme étalons internes sur des aciers permet d'améliorer la précision analytique mais finalement, la meilleure compensation des fluctuations sur les différents signaux est obtenue avec la normalisation par le signal LA-ICP-MS plutôt que le signal LIBS car cela permet de compenser l'ensemble des variations intervenant dans la cellule d'ablation, le système de transport et le spectromètre de masse. Les auteurs ont donc conclu que la normalisation par le signal LIBS n'apporte pas d'amélioration significative dans leur cas.

Enfin, Song *et al*. ont essayé de coupler directement un spectromètre de masse à temps de vol (TOF pour Time Of Flight) au niveau d'un système d'ablation avec détection de l'émission optique du plasma [35]. Dans cette configuration (LIMS : Laser Ionisation Mass Spectrometry), les ions sont extraits directement du plasma LIBS vers le cône d'entrée du détecteur de masse. La corrélation des deux mesures (LIBS et MS) est délicate et les auteurs ont constaté que les paramètres expérimentaux des deux techniques sont difficilement compatibles, étant donné qu'un fort éclairement laser est nécessaire pour observer une émission optique en LIBS mais entraîne une détérioration de la résolution du détecteur de masse du fait de la forte densité d'ions dans le plasma à fort éclairement.

Vadillo *et al.* ont également étudié les seuils de formation des ions et du plasma induits par laser à l'aide d'une détection simultanée des photons par émission optique (LIBS) et des ions par un spectromètre à temps de vol [36]. L'analyse simultanée au tir à tir a montré que les deux signaux ne sont pas corrélés. Ici aussi les auteurs montrent que les informations accessibles proviennent de mécanismes différents et sont complémentaires pour le même phénomène. Ainsi, les transitions de fluence entre la vaporisation de l'échantillon puis la formation du plasma ont pu être déterminées par la détection simultanée LIBS/LIMS.

En résumé, les techniques basées sur la détection simultanée des espèces ioniques et atomiques présentes dans le plasma induit par laser (LIBS/LIMS) sont difficilement compatibles en simultané du fait de conditions de fonctionnement antagonistes. L'ablation laser-ICP et la LIBS possèdent, à l'inverse, des conditions de fonctionnement compatibles grâce à la vaporisation des particules dans l'ICP séparée du plasma LIBS, ce qui permet de tirer avantage de la complémentarité des deux techniques.

IV.3.2 - Corrélation en fonction de la composition élémentaire des échantillons

Pour approfondir l'étude de la corrélation entre les signaux LIBS et ICP-AES, un étalonnage a été réalisé sur une série d'échantillons de **bronzes** et de **laitons** en simultané sur les deux détecteurs, par analyse en ablation continue pour réduire les effets d'éventuelles hétérogénéités de surface. Les réponses moyennes en LIBS (λ = 330 nm) et ICP-AES (λ = 213 nm) par échantillon ont été tracées à partir de la même série de tirs laser en fonction de la composition en zinc. Les résultats en LIBS (Figure 5.22) donnent deux courbes d'étalonnages différentes pour les laitons et pour les bronzes, le changement de pente indiquant un effet de matrice peu prononcé. Les bronzes présentent un coefficient de corrélation de 0,998 alors que, pour les laitons, le coefficient de corrélation n'est que de 0,972.

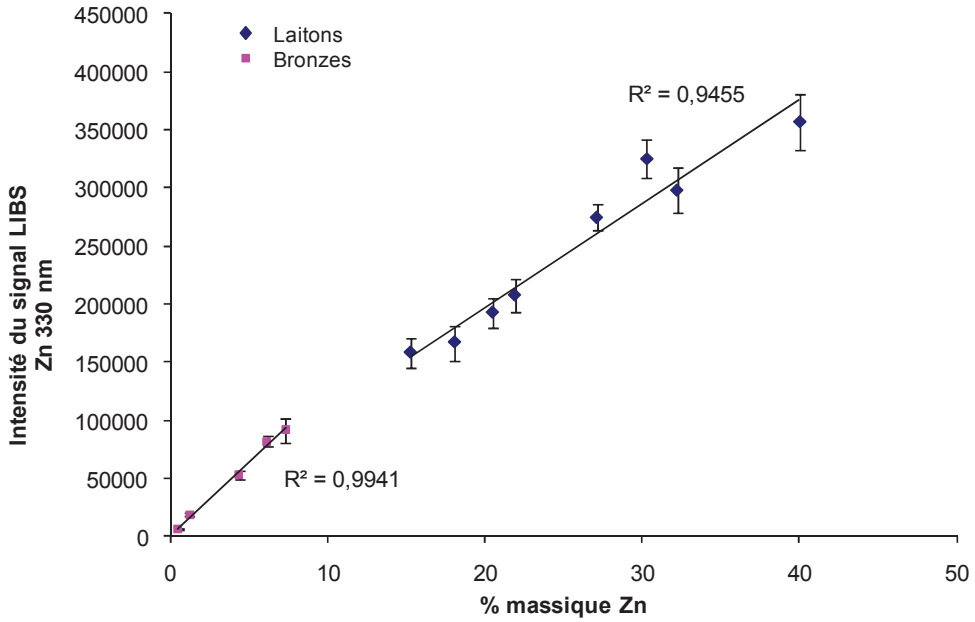


Figure 5.22 : Courbes d'étalonnage du zinc (λ = 330,258 nm) par LIBS sur deux matrices différentes : laitons (bleu) et bronzes (rose).

En ICP-AES (Figure 5.23), deux courbes différentes sont également obtenues par matrice mais avec une forte rupture de pente. Comme le montre la figure ci-dessous, l'intensité nette du zinc en fonction de la concentration donne des points parfaitement corrélés entre eux avec un coefficient de corrélation de 0,996 et 0,999 pour les laitons et les bronzes respectivement. Cependant, dans le cas des laitons, l'ordonnée à l'origine obtenue est fortement négative, ce qui est surprenant et que nous détaillerons plus loin.

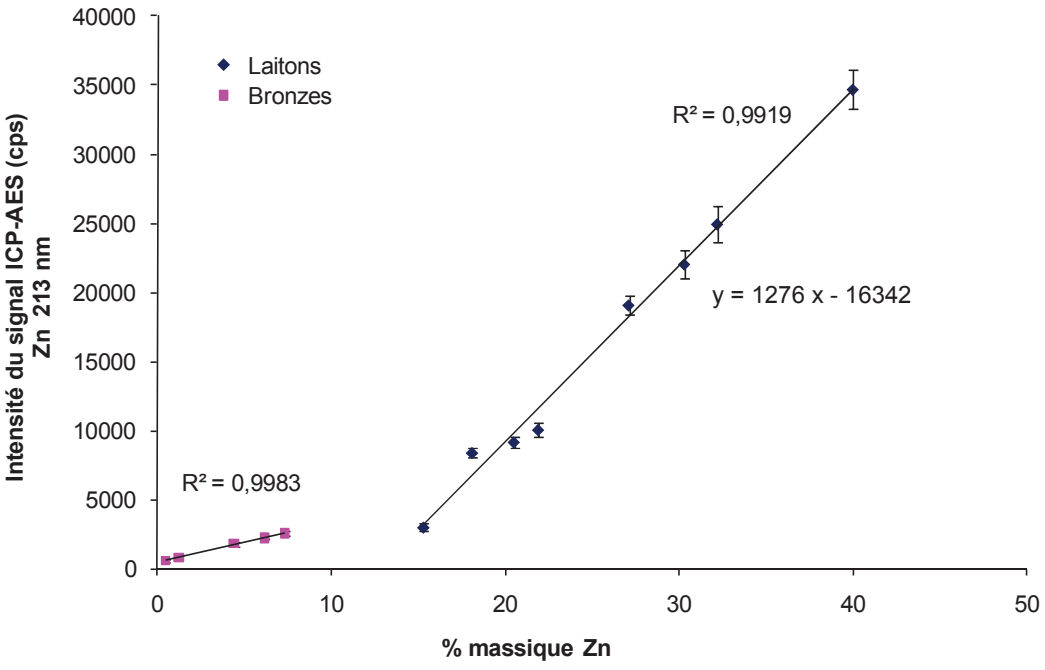


Figure 5.23 : Courbes d'étalonnage du zinc (λ = 213,857 nm) par ICP-AES sur deux matrices différentes : laitons (bleu) et bronzes (rose).

La corrélation des deux signaux (LIBS/ICP-AES) a ensuite été étudiée, elle est présentée sur la Figure 5.24. Les signaux obtenus sur les échantillons de bronzes donnent une très bonne corrélation (0,995) mais par contre, les laitons sont moins bien corrélés avec un coefficient de corrélation de 0,967.

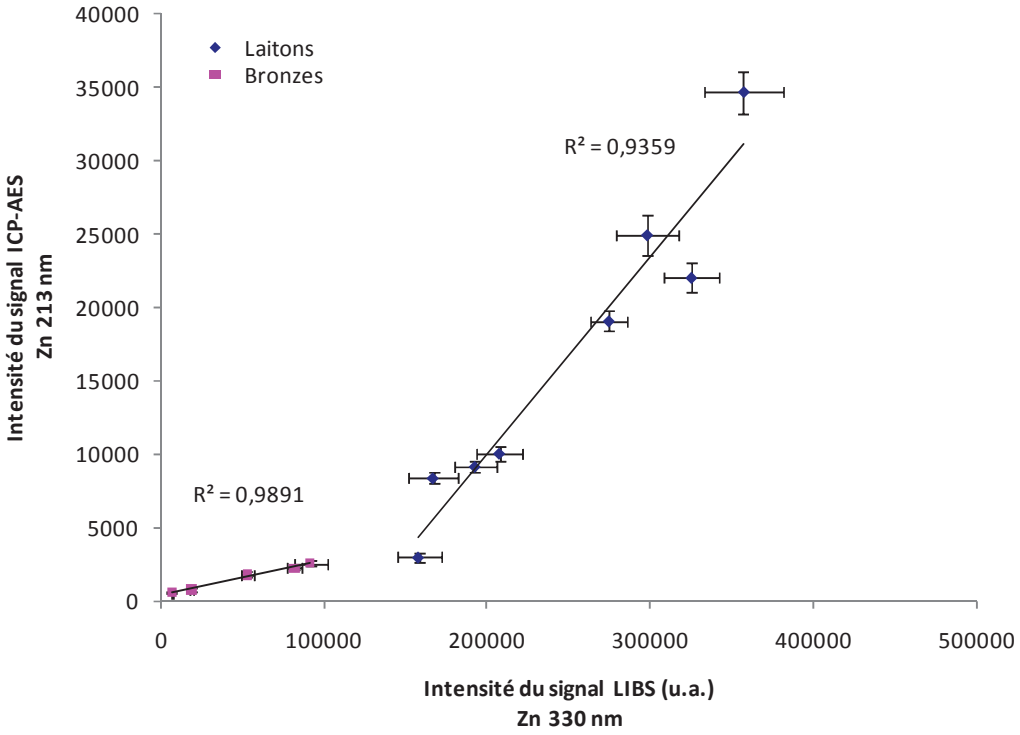


Figure 5.24 : Corrélation des signaux LIBS et ICP-AES du zinc mesurés simultanément sur deux matrices différentes : laitons (bleu) et bronzes (rose).

Le graphe de la Figure 5.24 indique que trois échantillons se détachent de la courbe de corrélation des signaux obtenus pour la majorité des laitons. En effet, si l'on s'intéresse à la courbe de corrélation pour les laitons uniquement et que l'on écarte les 3 points entourés sur la Figure 5.25, on obtient un coefficient de corrélation de 0,999 avec les points restants.

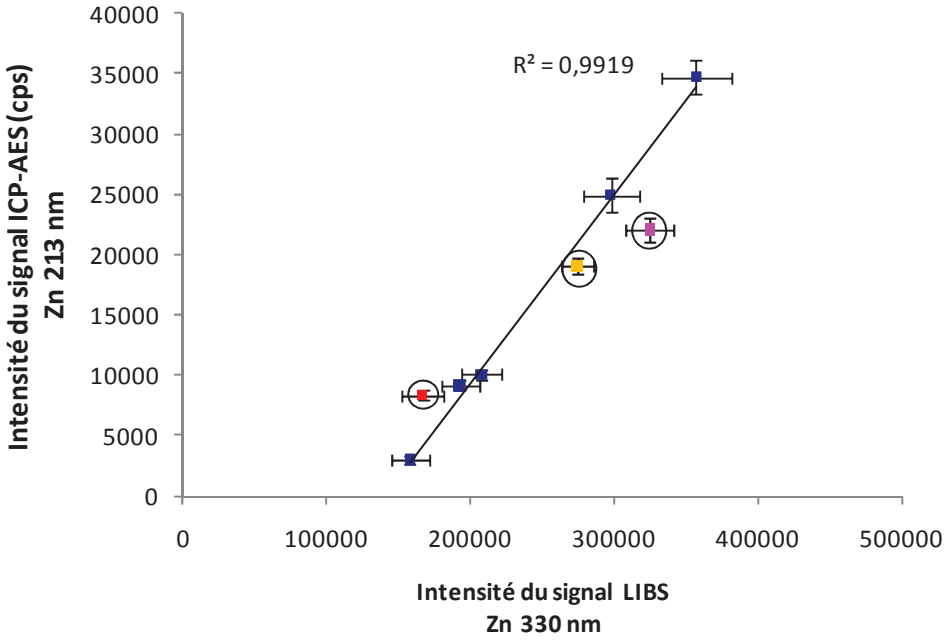


Figure 5.25 : Courbe de corrélation des signaux LIBS et ICP-AES mesurés simultanément pour Zn sur des laitons.

En examinant les étalonnages LIBS et ICP-AES, on constate que les points en-dessous de la courbe de corrélation de la Figure 5.25 correspondent aux points plus dispersés par rapport à la courbe LIBS et que le point au-dessus de la courbe de corrélation correspond lui à un point plus éloigné de la courbe ICP-AES comparé aux autres points. Si maintenant, les courbes LIBS et ICP-AES sont retracées en écartant les points mis en évidence par la courbe de corrélation, on obtient la Figure 5.26 et la Figure 5.27 avec un coefficient de corrélation de 0,998 pour les deux matrices. Il ne s'agit pas ici d'écarter définitivement des points de la courbe pour améliorer la régression linéaire mais plutôt d'utiliser la corrélation des deux signaux LIBS et ICP-AES pour essayer de comprendre l'origine de ces points divergents lors des mesures et si possible de les corriger.

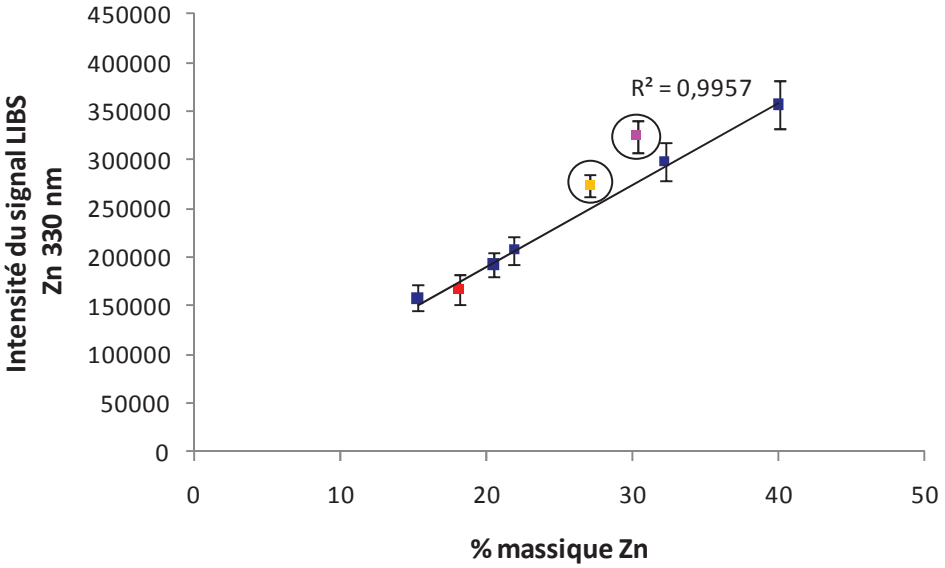


Figure 5.26 : Courbe d'étalonnage du zinc (λ = 330,258 nm) par LIBS pour les laitons après retrait des points non corrélés avec le signal ICP-AES (entourés en noir).

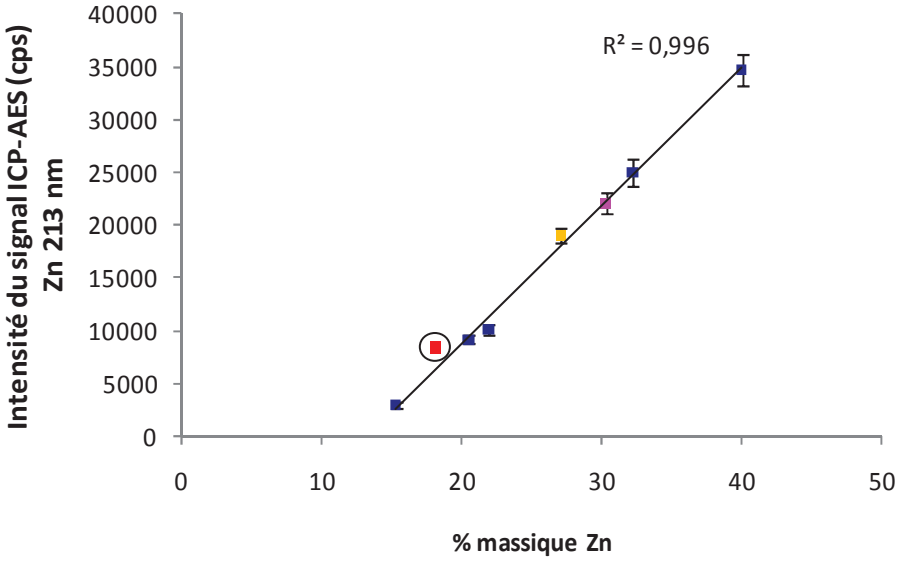


Figure 5.27 : Courbe d'étalonnage du zinc (λ = 330,258 nm) par ICP-AES pour les laitons après retrait du point non corrélé avec le signal LIBS (entouré en noir).

Par conséquent, l'acquisition simultanée des signaux LIBS et ICP-AES a mis en évidence une dégradation de la corrélation des signaux pour certains échantillons. Cela indique soit une variation d'un des paramètres de mesure pendant l'analyse de ces échantillons soit une caractéristique propre à l'échantillon (matrice différente, hétérogénéité, etc.). En effet, par exemple, dans le cas des deux matrices étudiées, laiton et bronze, on constate que, pour une même matrice, les signaux LIBS et ICP-AES sont corrélés entre eux mais que la corrélation diffère d'une matrice à l'autre. Dans notre cas, les trois points non corrélés sont peu dispersés par rapport à la courbe de corrélation (coefficient de corrélation de

0,967 sur tous les points de la courbe), ce qui élimine un phénomène lié directement à l'échantillon mais pointe plutôt l'accent sur une variation des conditions de mesure pour l'analyse de ces échantillons. Pour le vérifier, la courbe LIBS a été normalisée par le signal du cuivre pour s'affranchir des fluctuations éventuelles pendant la mesure (défocalisation, énergie laser, système de détection, etc.) qui affecteraient identiquement l'ensemble des raies de la plage spectrale du spectromètre. Les fluctuations de mesures sont ainsi compensées par le cuivre qui joue le rôle d'étalon interne et la courbe obtenue est présentée sur la Figure 5.28. Les points sont ainsi parfaitement alignés avec un coefficient de corrélation de 0,999.

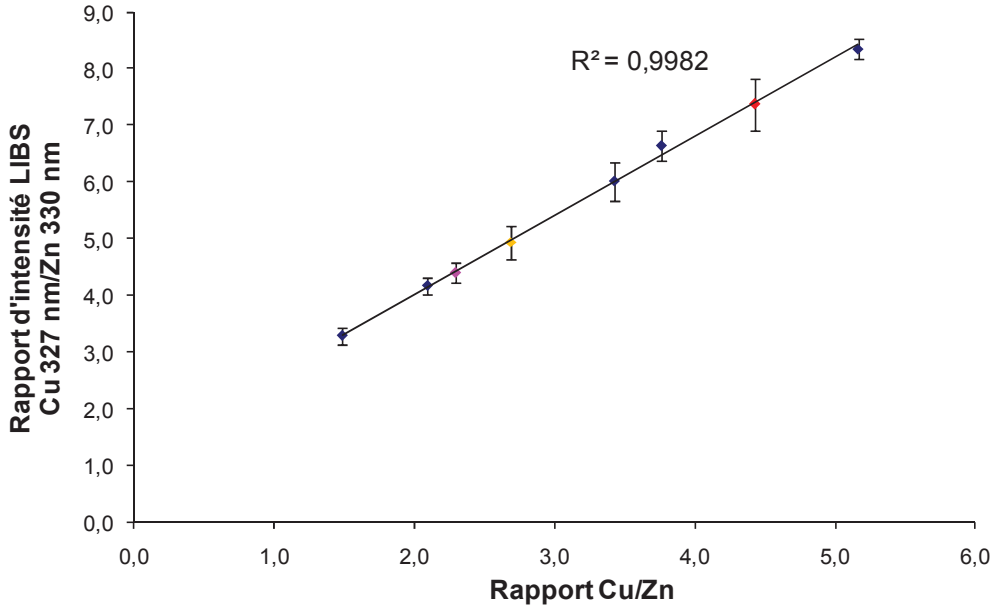


Figure 5.28 : Rapport Cu/Zn *vs.* Rapport d'intensité LIBS Cu 327 nm/Zn 330 nm.

Dans la littérature, la **normalisation** des intensités est souvent utilisée pour améliorer les courbes d'étalonnages par correction des fluctuations de mesures [37-39]. Le fait que les deux points soient par contre parfaitement alignés sur la courbe d'étalonnage ICP-AES indique qu'il ne s'agit pas d'un problème de focalisation ou d'énergie laser sinon le problème se répercuterait également sur le signal ICP-AES mais plutôt de fluctuations au niveau de la détection LIBS (positionnement du miroir, bruit de la caméra, etc.). Dans le cas de la détection par ICP-AES, le détecteur optique étant **séquentiel**, une seule longueur d'onde a été acquise pour ces mesures, la même opération de normalisation n'a donc pas pu être effectuée. Néanmoins, le point est très peu écarté de la courbe d'étalonnage. De façon similaire, le fait que ce point soit aligné sur la courbe LIBS élimine une variation de la focalisation ou de l'énergie laser et indique plutôt une légère variation au niveau du transport des particules ou de l'atomisation et la détection dans le plasma ICP pour cet échantillon.

D'autre part, il faut noter que si la normalisation des raies permet effectivement d'améliorer la linéarité des courbes d'étalonnage, elle nécessite de connaître les concentrations respectives de chaque élément, ce qui n'est pas toujours possible.

En conclusion, l'étude des signaux LIBS et ICP-AES acquis simultanément pour chaque échantillon a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Si les signaux sont **parfaitement corrélés** (coefficient > 0,99) : la détection par LIBS et le transport puis l'atomisation des particules en ICP ont été efficaces et répétables.
- Si les signaux sont **moyennement corrélés** (0,97 < coefficient < 0,99), il faut distinguer deux cas :

  1) L'un des signaux est parfaitement aligné sur une des deux courbes d'étalonnage : dans ce cas, il y a certainement eu des fluctuations au niveau de la détection de l'autre signal.

  2) Les deux signaux sont dispersés par rapport aux deux courbes d'étalonnage : la focalisation ou l'énergie laser ont dû varier au cours de cette mesure.

  Dans ces conditions, il est intéressant de trouver une méthode pour corriger ces fluctuations (normalisation par une autre raie dans le cas d'une variation de l'énergie laser) ou de refaire la mesure pour confirmer la réponse obtenue.
- Si les signaux sont **faiblement corrélés** : la matrice de l'échantillon ne doit pas correspondre à celle utilisée pour la courbe d'étalonnage. C'est le cas pour un bronze dont le rapport des intensités LIBS et ICP-AES est fortement différent de celui d'un laiton et ne présenterait qu'une très faible corrélation avec les points de la droite d'étalonnage des laitons.

IV.3.3 - Mise en évidence du fractionnement élémentaire par le couplage LIBS et ICP-AES

Lorsque l'on mesure la sensibilité du même élément dans deux matrices différentes, l'obtention de deux pentes distinctes, observée sur les courbes d'étalonnage ICP-AES (Figure 5.23), montre clairement la présence de fractionnement élémentaire. Effectivement, la courbe correspondant aux échantillons de laitons présente une pente nettement plus forte que celle des bronzes (d'un facteur ~ 4,3) et également une ordonnée à l'origine très négative.

Pour expliquer ces deux phénomènes, plusieurs hypothèses ont été établies :

- Une auto-absorption de la raie du zinc à 213 nm ou une atomisation différente suivant la nature de la matrice (laiton ou bronze), **phénomènes qui ont lieu dans le plasma ICP**,
- Une **efficacité d'extraction totale** différente entre les bronzes et les laitons, ce phénomène ayant pour origine, soit le micro-plasma produit par laser (ablation sélective), soit la cellule d'ablation, qui transfère plus ou moins de particules vers le plasma ICP.

La première hypothèse met en cause un artefact de mesure dans l'ICP. Il est connu que la raie du zinc à 213 nm est facilement auto-absorbée en ICP-AES liquide à forte concentration (environ 200 $mg.L^{-1}$) mais, dans notre cas, les quantités de matière envoyées dans la torche ICP en microablation sont particulièrement faibles comme démontré précédemment. De plus, le phénomène d'auto-absorption aurait eu l'effet opposé sur la courbe des laitons à savoir une rupture de pente dans le sens inverse. Un étalonnage a été réalisé en modifiant les conditions de plasma (puissance diminuée de 1300 à 900 Watts, Figure 5.29). En effet, si l'explication vient du plasma ICP (vaporisation différente suivant la matrice), une diminution de la puissance plasma devrait amplifier la variation de pente. Or, les résultats n'indiquent pas de changement significatif (facteur ~ 3,6 entre les bronzes et les laitons). L'efficacité des phénomènes de vaporisation/atomisation/excitation dans le plasma ICP n'est donc pas responsable de la forte pente observée, cette hypothèse est écartée.

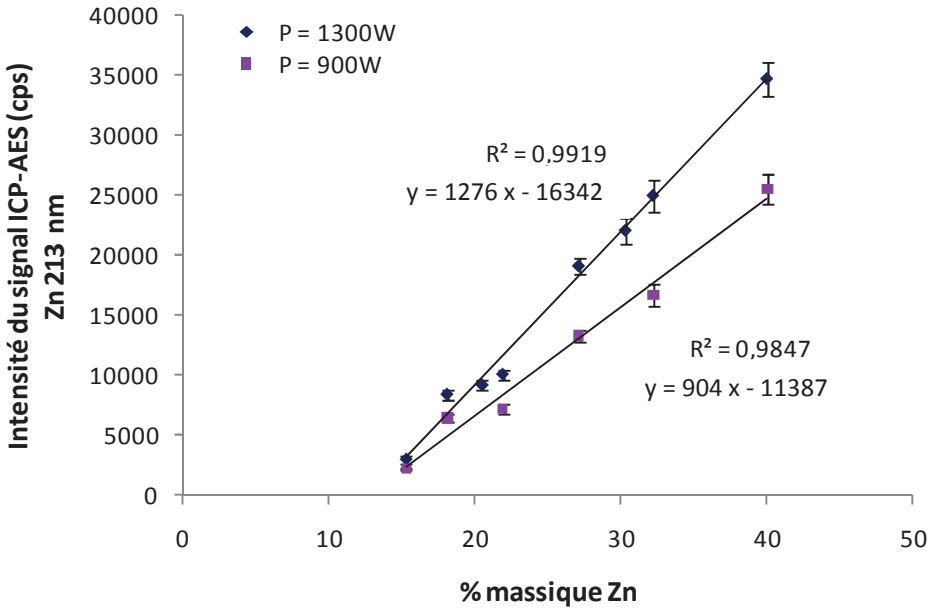


Figure 5.29 : Comparaison des courbes d'étalonnage sur laitons à puissance plasma différente, 1300W et 900W.

La deuxième hypothèse met en cause des phénomènes liés à la production du plasma induit par laser et au transfert des particules générées vers le plasma ICP. L'étalonnage réalisé simultanément en LIBS donnant deux pentes non significativement distinctes pour les laitons et les bronzes, un problème au niveau du processus d'ablation laser peut donc être aussi écarté. Par conséquent, ce comportement anormal doit être lié à la quantité de matière ablatée et envoyée dans la torche de l'ICP qui doit probablement varier entre les bronzes et les laitons.

Pour vérifier ce dernier point, l'**efficacité d'extraction totale** en zinc a été évaluée pour un échantillon de bronze à l'aide d'un filtre placé en sortie de cellule d'ablation pour collecter les particules et déterminer la quantité de zinc introduite dans le détecteur. L'analyse du filtre par ICP-AES liquide après dissolution (selon le même protocole opératoire que celui utilisé dans le chapitre précédent) et la mesure des cratères d'ablation au profilomètre a permis d'établir une efficacité d'extraction de 13 % de zinc pour un bronze contre 21% pour un laiton (Bilan de matière, chapitre 4, III.3). L'efficacité d'extraction totale a été évaluée sur d'autres échantillons de laiton et les résultats révèlent que le taux d'efficacité augmente avec la **quantité de zinc** contenue dans l'échantillon. La Figure 5.30 montre ainsi l'évolution du signal ICP en fonction de la quantité de zinc m envoyée dans la torche ICP, calculée à partir de l'efficacité totale d'extraction en zinc η, la densité d, le volume moyen des cratères V, le pourcentage massique de zinc x, et du nombre de tirs laser N effectués pendant le temps d'une analyse ICP-AES.

$$m_i = V_i * d_i * x_i * \eta_i * N$$

Ainsi, en prenant en compte η, l'efficacité totale d'extraction, la courbe obtenue (Figure 5.30) montre que les échantillons de bronzes et de laitons sont alignés sur une droite unique passant par l'origine avec un coefficient de corrélation de 0,998 sur l'ensemble des points de la droite d'étalonnage. L'évolution de η en fonction de la concentration en zinc des bronzes et des laitons explique l'ordonnée très négative observée initialement, car ce paramètre d'extraction a été supposé constant quelle que soit la matrice, or ce n'est pas le cas.

Par ailleurs, le fait que les deux matrices s'alignent sur une même droite indique que la séparation de la source d'excitation des atomes par rapport à la zone d'échantillonnage de matière par laser dans le cas de LA-ICP permet de s'affranchir des effets de matrice rencontrés en LIBS. En effet, les aérosols générés sur bronze ou laiton sont atomisés de la même façon dans la source à plasma ICP alors que dans le cas où le plasma est formé

directement au niveau de la zone de prélèvement de matière comme en LIBS, celui-ci dépend de la matrice. Le plasma produit sur la cible ainsi que les paramètres de température et de densité électronique dépendent de la nature même de cette cible. Le fond continu du plasma LIBS dépend de la matrice alors que le fond du plasma ICP ne dépend que des paramètres du plasma (débits et puissance principalement).

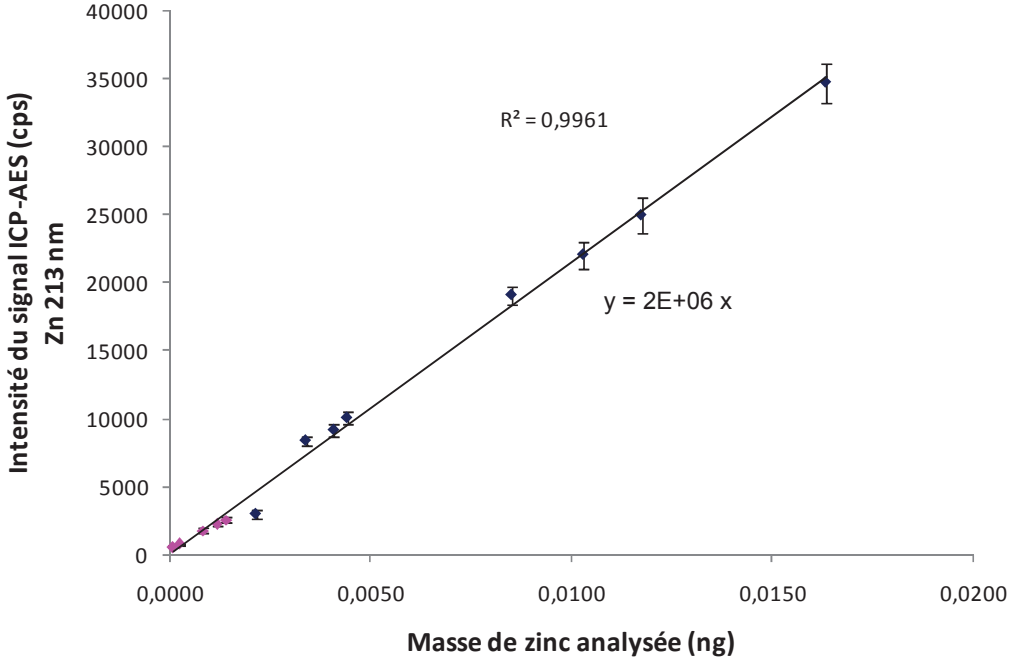


Figure 5.30 : Courbe d'étalonnage du zinc après correction de la quantité de zinc envoyée dans l'ICP-AES pour deux matrices différentes : bronzes (rose) et laitons (bleu).

Les résultats du couplage LA-ICP-AES montrent également que le fractionnement élémentaire n'est pas amplifié par l'atomisation des particules dans le plasma ICP puisque le signal du zinc est proportionnel à la masse de zinc introduite dans la torche.

Par contre, la quantité de particules extraites de la cellule d'ablation diffère entre les deux matrices et même selon les échantillons. L'origine de cette différence est directement liée au phénomène de fractionnement élémentaire décrit dans la première partie de ces travaux. L'étude a montré que le processus d'ablation est la cause principale de ce **fractionnement élémentaire**, le rôle de la cellule d'ablation et du transport des particules étant globalement minime sur ce phénomène. Pour vérifier l'influence de la cellule d'ablation, l'étalonnage a été réalisé de nouveau dans les mêmes conditions opératoires (puissance plasma = 1300W) mais en utilisant la cellule modifiée à partir des résultats de l'étude de modélisation présentée dans le chapitre précédent. Les résultats visibles sur la Figure 5.31 indiquent qu'un changement de géométrie n'influence pas les courbes d'étalonnage. En effet, le signal du zinc est amélioré pour chaque échantillon car les fines particules sont extraites

plus efficacement de la cellule avec la géométrie modifiée comme constaté précédemment, le signal étant même saturé pour l'échantillon le plus concentré de la gamme, mais la courbe du zinc présente toujours le même comportement anormal avec une ordonnée à l'origine très négative. Dans chaque cas, la pente est multipliée environ d'un facteur 4 entre bronze et laiton : 4,3 avec la cellule classique et 3,6 avec la cellule modifiée, la légère différence étant due probablement à l'amélioration de l'efficacité d'extraction des particules de zinc avec la nouvelle géométrie.

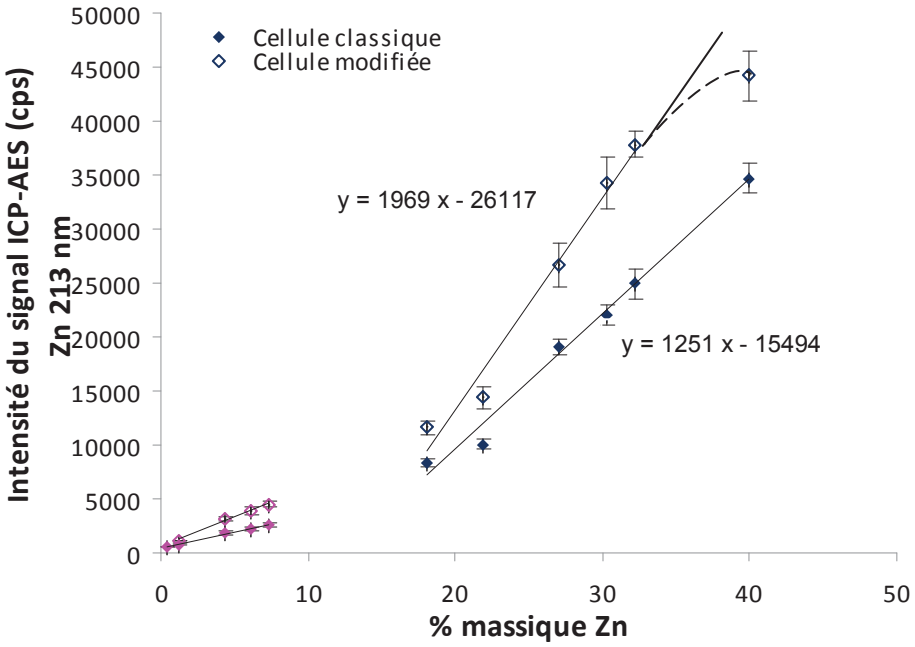


Figure 5.31 : Comparaison des courbes d'étalonnage obtenues avec la cellule d'ablation classique et la cellule modifiée. Le dernier point de la courbe pour la cellule modifiée (courbe en pointillé) n'a pas été utilisé pour effectuer la régression linéaire en raison de l'auto-absorption de la raie du zinc pour cet échantillon dans ces conditions.

Ce résultat confirme bien que le fractionnement élémentaire est généré principalement par le processus d'ablation et plus particulièrement par la proportion de matière redéposée sur la surface de l'échantillon. Cette quantité dépend de la composition élémentaire de l'échantillon ce qui explique le fait que l'efficacité d'extraction de la cellule varie avec la teneur en zinc contenue dans chaque échantillon.

V - Performances analytiques

Après avoir étudié la corrélation des signaux LIBS et ICP-AES, les performances analytiques de ce système de couplage vont être évaluées et comparées à celles existantes dans la littérature.

V.1 - Comparaison des performances ICP-AES en liquide et couplé à l'ablation

Dans un premier temps, il est intéressant d'évaluer les performances analytiques du système d'ablation laser couplé à l'ICP-AES par rapport à celles obtenues en analyse conventionnelle sur liquide avec le même instrument (Optima 2000 DV, Perkin Elmer) *i.e.* dans les conditions pour lesquelles l'appareil a été conçu. Pour pouvoir comparer les réponses dans les deux conditions, l'objectif est de rapporter l'intensité du signal ICP-AES d'une même raie à une masse donnée introduite dans le plasma. D'une part, une solution étalon à 1 ppm de cuivre a été analysée et d'autre part, les résultats obtenus en LA-ICP-AES pour 7 tirs laser au même endroit pour les trois éclairements testés ont été utilisés. La réponse de la raie à 327 nm a été comparée dans les deux cas.

En conditions classiques d'utilisation, une solution à 1 $mg.L^{-1}$ en cuivre est injectée avec un débit de 0,7 $mL.min^{-1}$. Le rendement de l'ensemble nébuliseur et chambre de nébulisation employé étant de 6,4 %, en utilisant un temps d'intégration de 2 secondes, on obtient un volume de solution servant à la mesure de 0,0015 mL soit une masse de cuivre de 1,5 ng. Le Tableau 5.9 présente une comparaison des signaux mesurés en ablation et en solution en précisant les masses introduites dans le plasma.

Couplage LA-ICP-AES	1	2	3	ICP-AES classique
Éclairement	5 $GW.cm^{-2}$	7 $GW.cm^{-2}$	10 $GW.cm^{-2}$	-
Masse de Cu ablatée (ng)	1,80	2,83	3,74	-
Masse de Cu introduite dans le plasma (ng)	0,75	1,18	1,55	1,5
Intensité mesurée de la raie Cu 327 nm (cps)	$1,1.10^5$	$1,2.10^5$	$1,9.10^5$	$2,2.10^5$
Sensibilité en cps/ng	$0,82.10^5$	$1,0.10^5$	$1,2.10^5$	$1,5.10^5$

Tableau 5.9 : Détermination de la quantité de Cu introduite dans le plasma en ICP-AES classique et en LA-ICP-AES.

Comme le montre le calcul de la sensibilité, les réponses sont du même ordre de grandeur, ce qui indique une bonne performance du couplage LA-ICP-AES, d'autant plus que l'appareil n'est initialement pas conçu pour travailler en plasma sec. La réponse en couplage est néanmoins 25% plus faible qu'en utilisation standard. Il faut noter qu'il est possible que des pertes supplémentaires au niveau de l'injecteur de l'ICP, qui n'ont pas été étudiées dans ces travaux, interviennent en ablation laser. Par conséquent, la masse introduite en ablation directe est peut-être surévaluée et donc l'intensité du signal sous-estimée. Néanmoins, ce résultat indique des performances proches en injection classique de solutions nébulisées et en injection directe d'aérosols générés par ablation laser sur un même appareil.

V.2 - Comparaison des performances du système LIBS

Le nombre élevé de paramètres expérimentaux influençant le processus d'ablation laser et la détection du microplasma par spectrométrie optique (énergie laser, durée d'impulsion, quantité de matière ablatée, collection du signal, paramètres du détecteur, etc.) rend difficile la comparaison stricte et directe des performances analytiques entre différents systèmes. Un exemple de comparaison des limites de détection (LDD) obtenues pour les éléments chrome, cuivre et magnésium présents dans une matrice d'aluminium, entre les systèmes de microsonde LIBS dans la littérature et celui développé dans nos travaux, est donné dans le Tableau 5.10.

		µLIBS développée		µLIBS dans la littérature		
Elément	λ	Gamme de concentration (%)	**LDD (%)**	Gamme de concentration (%)	**LDD (%)**	Réf.
Cr	425.4 nm	0,019 – 0,145	**0,006**	0,13*	**0,02**	[40]
Cu	324.8 nm	0,03 – 7,4	**0,13**	0,01*	**0,002**	[40]
	327.4 nm	0,03 – 7,4	**0,14**	0,00004 – 0,03	**0,0002**	[29]
Mg	285.2 nm	0,2 – 0,85	**0,09**	≤0,005*	**0,0002**	[40]
				<0,00005 – 0,005	**0,0003**	[29]

* LDD calculée à partir de 3σ du fond avec un échantillon

Tableau 5.10 : Comparaison de LDD sur des éléments mineurs contenus dans une matrice aluminium obtenues sur différents système de microsonde LIBS.

Les valeurs du tableau soulignent à quel point la comparaison des LDD d'un montage à un autre est complexe. Pour un même élément, une comparaison significative nécessite de travailler à longueur d'onde identique, sur une gamme de concentration proche et sur un type de matrice identique. Même la méthode de détermination des LDD influence les valeurs déterminées. Par exemple, dans le cas du chrome, le système développé dans nos travaux donne des performances analytiques meilleures que celles trouvées par Rieger *et al.* [40] mais la gamme de concentration couverte par les échantillons analysés est nettement plus basse dans notre cas, comparée à la teneur dans l'échantillon utilisé par les auteurs. De plus, les LDD de [40] ont été déterminées avec un seul point d'étalonnage, ce qui donne souvent des valeurs optimistes en termes de LDD.

Inversement, les valeurs de LDD de Rieger *et al.* [40] et Geertsen *et al.*[29] sont meilleures dans le cas du cuivre et du magnésium mais les teneurs des étalons utilisés par ces auteurs couvrent une gamme de concentration très basse expliquant cette différence.

Par conséquent, une comparaison des capacités analytiques du montage LIBS développé dans ces travaux par rapport à la microsonde LIBS existant au laboratoire dont les

performances analytiques sont bien connues [29, 41] a été effectuée pour une comparaison plus significative. Les mêmes échantillons de laitons et bronzes ont été analysés (Tableau 5.11) sur les deux montages pour couvrir une gamme de concentration identique et les mêmes longueurs d'onde ont été utilisées. La détermination des LDD a été réalisée à partir des courbes d'étalonnage par deux méthodes : la régression sans pondération et avec pondération par rapport à la variance de l'intensité d'après la méthode en $1/s^2$ décrite par Mermet [42, 43]. L'étalonnage avec une régression pondérée permet de prendre en compte le fait que la variance n'est pas constante sur la gamme de concentration et de le corriger en pondérant par le carré de la variance. Ainsi, la pondération réduit significativement l'incertitude apportée par la régression pour les faibles concentrations. Ce modèle d'étalonnage est, par conséquent, plus adaptée pour la gamme basse de la courbe d'étalonnage [42].

Echantillons	Zn (%)	Sn (%)	Pb (%)
Bronzes			
B4	1,22	11,05	2,5
B21	6,17	5,13	3,79
B22-1	4,40	3,85	6,12
HPb	7,30	4,7	4,0
LPb	0,47	9,78	0,79
Laitons			
US260	15,3	0,40	0,570
C1100	32,2	0,055	0,106
C1102	27,1	0,006	0,020
C3811	40,0	0,22	0,200

Tableau 5.11 : Composition massique des étalons utilisés.

La principale différence entre les deux systèmes de microablation, la microsonde LIBS couplée dans nos travaux et la microsonde LIBS classique, réside dans la configuration de la collection du signal. Dans le montage LIBS classique, l'échantillon n'est pas placé dans une enceinte close et le signal lumineux est collecté directement à l'aide d'une fibre optique [41].

Plusieurs configurations du montage classique (Tableau 5.12) mettant en jeu des énergies laser, des quantités de matière ablatée, un nombre de tirs laser par acquisition et un détecteur différents ont été également présentées à titre comparatif. L'ensemble des limites de détection (LDD) pour le zinc dans les bronzes, et pour l'étain et le plomb dans les laitons sont données dans le Tableau 5.13 pour les différentes configurations testées. Les courbes d'étalonnage, obtenues sur la microsonde couplée, sont présentées sur la Figure 5.32 pour le zinc et Figure 5.33 pour l'étain et le plomb, et celles correspondantes aux configurations 1 à 5 de la microsonde classique sont présentées en annexe 7.

Montage	Config.	Energie moyenne sur la cible (µJ)	Diamètre de cratère moyen (µm)	Volume de cratère moyen (µm^3)	Nombre de tirs laser accumulés	Ouverture du spectromètre	Largeur de fente (µm)
Microsonde LIBS classique	1	7,5	2	1	25	f/12	60
	2	2,4	4	20	150	f/10	50
	3	2,4	4	20	200	f/10	50
	4	20	5	60	30	f/10	50
	5	40	10	450	10	f/10	50
Microsonde LIBS couplée	6	5,6	5	35	25	f/4	20

Tableau 5.12 : Différentes configurations de microsonde LIBS testées.

Montage	Config.	Zn 330 nm		Zn 334 nm		Sn 326 nm		Pb 405 nm	
		Pondérée	Non pondérée	Pondérée	Non pondérée	Pondérée	Non pondérée	Pondérée	Non pondérée
Microsonde LIBS classique	1	0,16	0,48	-	-	0,09	0,11	0,15	0,11
	2	-	-	0,32	0,89	0,09	0,13	0,11	0,26
	3	-	-	0,14	0,39	0,04	0,06	0,07	0,08
	4	-	-	0,28	0,63	0,06	0,07	0,03	0,11
	5	-	-	0,06	0,22	0,01	0,02	0,01	0,07
Microsonde LIBS couplée	**6**	**0,27**	**0,57**	**0,32**	**0,73**	**0,001**	**0,007**	**0,006**	**0,010**

Tableau 5.13 : LDD (% massique) de Zn, Sn et Pb pour différentes configuration de microsonde LIBS.

Les résultats indiquent que le montage de microsonde LIBS développé dans ces travaux présente des performances analytiques proches de celles du montage LIBS classique établi au laboratoire avec des LDD du même ordre de grandeur. Il apparaît donc que la collection du signal de façon indirecte (par le hublot de la cellule, l'objectif de microscope, le miroir de renvoi et la lentille de focalisation) ne perturbe pas la détection par rapport à une détection directe à l'aide de la fibre optique.

Comme le montre le Tableau 5.13, les LDD obtenues pour l'étain et le plomb sont environ 10 fois plus basses dans le cas de notre montage et donc particulièrement intéressantes. Cela s'explique en partie par le fait que l'ouverture numérique de l'objectif du microscope offre un plus grand angle de collection de la lumière par rapport à une fibre optique (O.N. = 0,22) et que la conception du montage permet de transmettre le signal lumineux à la fibre optique sans pertes significatives. D'autre part, les spectromètres utilisés vont également jouer un rôle sur les LDD. Celui utilisé dans nos travaux (Andor™) est un spectromètre très lumineux, une grande quantité de lumière est transmise au détecteur alors que le spectromètre utilisé dans la configuration 1 est un polychromateur très peu ouvert et,

dans les configurations 2 à 5, le détecteur est placé sur un spectromètre de type Echelle également peu ouvert.

Les courbes d'étalonnage pour ces deux éléments sont présentées sur la figure ci-après.

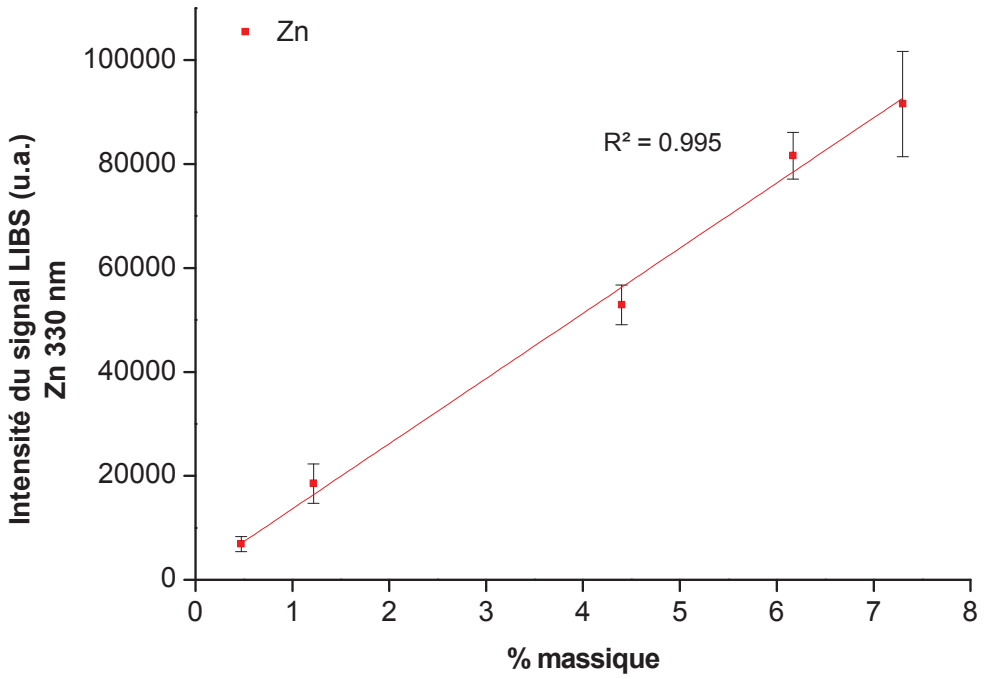


Figure 5.32 : Courbe d'étalonnage LIBS pour Zn dans une matrice bronze obtenue avec la microsonde LIBS couplée.

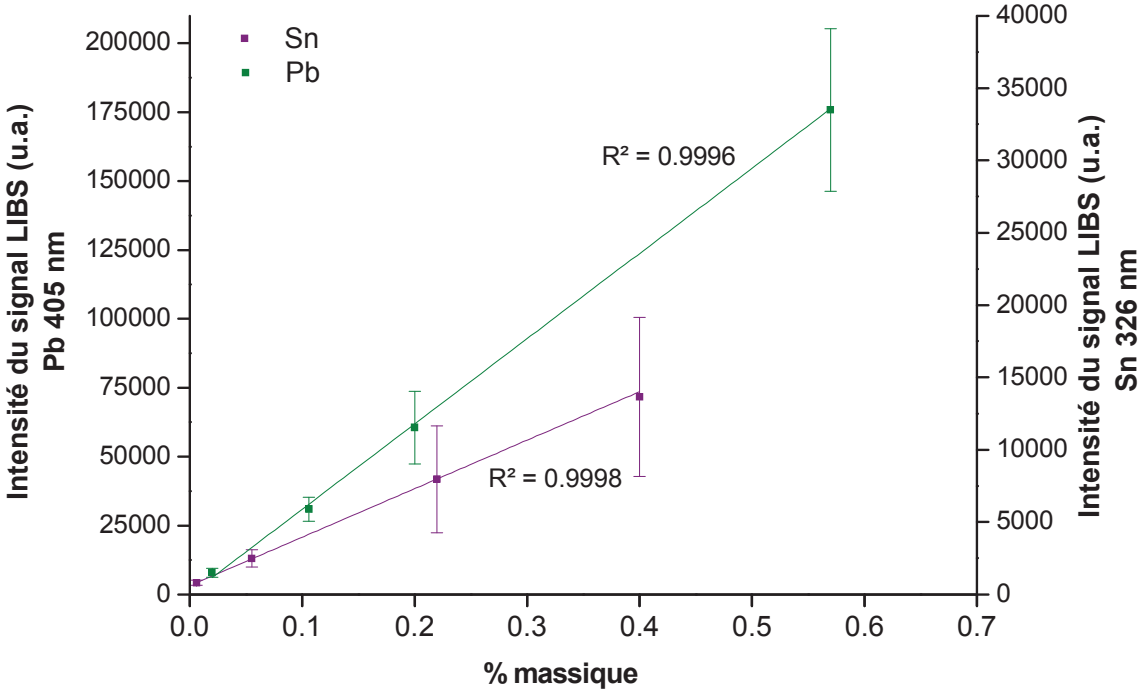


Figure 5.33 : Courbe d'étalonnage LIBS pour Sn et Pb dans une matrice laiton obtenue avec la microsonde LIBS couplée.

Comme le montre les courbes d'étalonnage de l'étain et du plomb pour les laitons (Figure 5.32) et pour les bronzes (Annexe 7), la linéarité du signal en fonction de la concentration est particulièrement satisfaisante avec des coefficients de corrélation *R* de 0,987 pour Sn et de 0,966 pour Pb dans les bronzes. Dans la littérature, certains auteurs rapportent pourtant une absence de linéarité (coefficients de corrélation de -0,062 et 0,663 pour l'étain et le plomb respectivement) pour des alliages quaternaires Cu-Sn-Zn-Pb [37] du même type que les bronzes analysés ici. D'autres auteurs emploient une configuration en double impulsion laser pour l'analyse LIBS de ce type d'échantillon [38] car l'efficacité du taux d'ablation laser est plus forte du fait de la diminution de l'effet d'écrantage du plasma.

Cette différence de résultats s'explique probablement par nos conditions expérimentales qui réduisent le fractionnement élémentaire, telles que la longueur d'onde du laser dans l'UV (Fornarini *et al.* [37] travaille dans l'infrarouge à 1064 nm) et l'écrantage du plasma réduit par l'utilisation de l'objectif de microscope de grande ouverture numérique pour une meilleure efficacité d'ablation. Le mode d'analyse par balayage de la surface permet également de moyenner les hétérogénéités de surface qui peuvent être importantes pour les éléments tels que le plomb comme les observations MEB de la surface des échantillons l'ont montré (Figure 5.2), par rapport à une analyse à position fixe.

V.3 - Discussion sur les limites de détection absolues

La quantité absolue de zinc détectable par les deux spectromètres LIBS et ICP-AES a été évaluée à partir d'un tir laser unique sur un échantillon de laiton. A l'aide du volume moyen des cratères pour l'énergie la plus faible utilisée et de la densité de l'échantillon, la masse ablatée a été déterminée à 0,22 ng, ce qui correspond à 0,15 ng de cuivre et 0,07 ng de zinc éjectés et détectés par le système LIBS. Cette valeur montre la capacité de la microsonde LIBS à détecter quelques dizaines à quelques centaines de picogrammes de matière. A titre de comparaison, le système LIBS développé par Latcokzy *et al.* [33] donne des limites de détection absolues, calculées de manière identique, de 0,33 ng pour le zinc avec une taille de cratère plus élevée (de l'ordre de 75 µm). Les performances du système développé ici sont donc comparables à celles trouvées dans la littérature. De plus, il faut noter que, dans le cas du couplage avec l'ICP-AES, la quantité de matière analysée par le détecteur est nettement inférieure. En effet, l'étude de l'efficacité totale d'extraction de la cellule d'ablation présentée dans le chapitre précédent a montré une perte non négligeable des aérosols dans la cellule

essentiellement due au redépôt des particules sur l'échantillon immédiatement après ablation. Compte-tenu des efficacités d'extraction déterminées pour chaque élément, les quantités de matière absolues détectées dans l'ICP-AES ont été évaluées respectivement à 0,06 ng et 0,015 ng pour Cu et Zn. Ainsi, le spectromètre optique de l'ICP est capable de détecter quelques dizaines de picogrammes de matière.

V.4 - Discussion sur les limites de détection relatives

Les limites de détection en ICP-AES couplée avec de la microablation ont été évaluées pour le zinc contenu dans une matrice bronze et une matrice aluminium dans des conditions opératoires proches. Les standards de bronzes sont ceux utilisés précédemment et la composition des échantillons d'aluminium est donnée dans le Tableau 5.14 ainsi que les conditions expérimentales employées (Tableau 5.15).

Echantillon	Zn (%)
7226	3,95
60765	0,18
60769	0,04
52541	1,46
52545	2,30

Tableau 5.14 : Composition massique en zinc des échantillons d'aluminium.

Paramètres laser	
Energie par impulsion	5,6 µJ
Diamètre du cratère	5 µm
Cadence de tir	5 Hz

Paramètres ICP	
Puissance RF	1300 W
Débits d'argon	
Plasma	15 L/min
Auxiliaire	0,2 L/min
Cellule d'ablation*	0,375 L/min

*: *cellule non modifiée*

Tableau 5.15 : Conditions expérimentales.

Les courbes d'étalonnage sont présentées sur la Figure 5.34. Les limites de détection évaluées à partir de la méthode pondérée décrite par Mermet *et al.* [42, 43] donne une limite de détection du zinc de 0,15 % dans un bronze et de 0,08 % dans un aluminium.

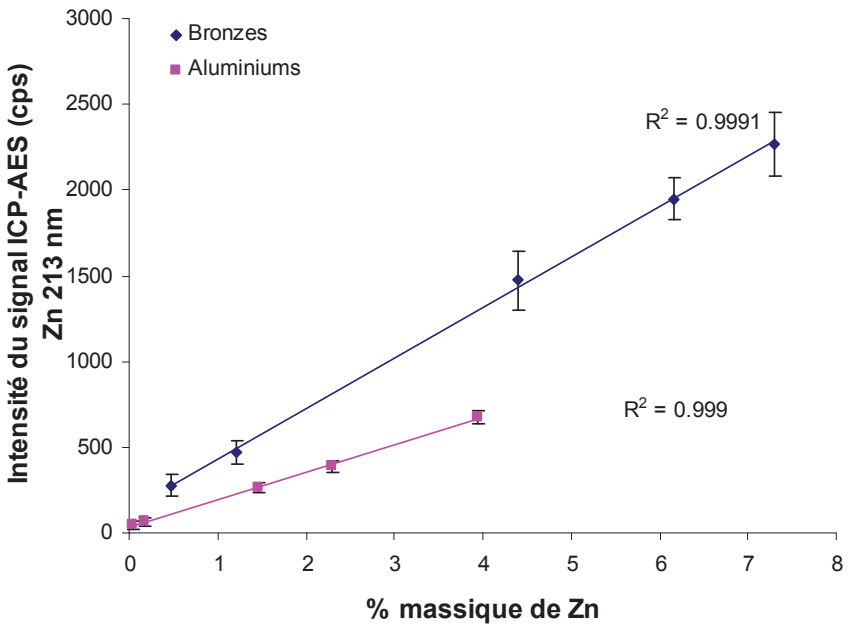


Figure 5.34 : Courbes d'étalonnage en zinc par LA-ICP-AES sur une matrice bronze et une matrice aluminium.

Le fait que la limite de détection du zinc dans l'aluminium soit inférieure à celle obtenu dans le bronze, alors que la droite d'étalonnage présente une pente plus faible dans le cas de l'aluminium, s'explique essentiellement par les faibles teneurs en zinc des standards utilisés comparées aux bronzes dont la concentration basse en zinc est de 0,47 %.

L'obtention de deux pentes différentes indique l'existence d'effets de matrice dans nos conditions expérimentales. Néanmoins, l'étude de l'étalonnage en zinc effectuée sur des bronzes et des laitons a montré que la même quantité de zinc, issue de chacune des deux matrices et introduite dans le plasma ICP, engendre une réponse identique de l'appareil puisque la correction de la masse de zinc analysée permet d'obtenir une droite d'étalonnage unique avec les deux matrices. Par conséquent, aucune différence d'atomisation des particules générées sur une matrice de bronze ou de laiton n'a été observée, indiquant qu'il n'y a pas, à proprement parler, d'effet de matrice dans l'ICP dans nos conditions expérimentales.

L'efficacité d'extraction totale du zinc sur les matrices bronze et laiton variant avec la teneur en zinc des échantillons (21 % pour un laiton et 13 % pour un bronze), il est également probable que cette efficacité d'extraction du zinc soit différente pour une matrice d'aluminium, plus faible que dans les bronzes compte tenu des plus faibles teneurs en zinc. Une correction par la quantité de matière extraite de la cellule d'ablation permettrait de

corriger la droite d'étalonnage du zinc sur différentes matrices et d'obtenir une droite unique indépendante de la matrice analysée.

VI - Extrapolation pour un système ICP-MS

L'objectif initial de ces travaux était d'effectuer l'ensemble du développement analytique sur un ICP-AES pour des raisons évidentes de simplicité d'utilisation. Or, d'un point de vue analytique, le couplage LIBS et ICP en simultané présente un avantage supplémentaire si le détecteur couplé à l'ICP est un spectromètre de masse plutôt qu'un spectromètre optique grâce à l'apport d'information isotopique et en raison de sa meilleure sensibilité. Néanmoins, les résultats obtenus sur un ICP-AES sont transposables sur un ICP-MS de façon relativement directe. En effet, le plasma ICP employé en ICP-AES est le même que celui employé en ICP-MS. De plus, les phénomènes de fractionnement élémentaire et la corrélation des signaux LIBS/ICP restent inchangés étant donné qu'ils dépendent principalement du processus d'ablation. Seuls les paramètres de fonctionnement du plasma de l'ICP devraient être optimisés en fonction de l'instrument employé. Il est ainsi possible que le débit d'argon optimal dans la cellule d'ablation diffère de celui déterminé dans nos conditions expérimentales. La valeur ne devrait pas être trop éloignée mais néanmoins, grâce à l'étude de modélisation des flux de gaz et de particules dans la cellule d'ablation, il est possible de comprendre l'influence du débit sur le signal ICP. Les paramètres de détection des ions eux sont propres à chaque instrument et devraient être étudiés.

En termes de performances analytiques, on peut s'attendre à un gain important entre un appareil ICP-AES et ICP-MS classiques. Les limites de détection de l'ICP-AES utilisé sont de l'ordre de quelques ppb pour des éléments tels que le cuivre et le zinc alors que les ICP-MS permettent de descendre à la ppt en analyse conventionnelle. Il y a donc généralement un facteur 1000 entre les deux types de détecteur. Il est raisonnable de penser qu'un tel gain est possible en couplage ablation laser-ICP-MS qui permettrait de descendre les limites de détection de notre système de microablation à quelques dizaines de femtogrammes en limites absolues et à la ppm en limites relatives.

De plus, l'ICP-MS est parfaitement adapté au couplage avec un système de microablation car la charge massique du plasma est faible, évitant ainsi d'éventuels blocages de cônes et par conséquent génère moins de problèmes de maintenance. La sensibilité du

détecteur de masse permettrait de compenser les limites de détection élevées, engendrées par les faibles quantités de matière caractéristiques de la microsonde laser.

Conclusion

Dans ce chapitre, le développement analytique du couplage LA-ICP-AES avec une microsonde LIBS a été abordé en détail. Dans une première partie, les **sources de bruit** sur les mesures ont été identifiées pour une bonne maîtrise des paramètres expérimentaux et pour réduire certaines fluctuations du signal notamment celles liées à l'introduction de l'échantillon (bruit de scintillation). Les conditions opératoires ont été optimisées pour les deux détecteurs séparément. L'argon a été sélectionné comme compromis pour la détection par LIBS et ICP-AES garantissant à la fois, la formation d'un microplasma local intense et un bon transport des particules induites par laser vers le détecteur ICP. Les conditions de fonctionnement communes aux deux systèmes de détection telles que l'énergie laser et le débit de gaz vecteur dans la cellule d'ablation ont été discutées spécifiquement. Il a été démontré que le débit d'argon optimisé pour la détection par ICP-AES n'a pas d'influence sur le signal LIBS. Par conséquent, des conditions expérimentales compatibles pour la détection simultanée LIBS/ICP-AES ont pu être déterminées.

Ensuite, la **stratégie analytique** adoptée a été évaluée en termes de stabilité des mesures sur différents intervalles de temps pour connaître la répétabilité et la reproductibilité du système développé. Une bonne reproductibilité en intensités nettes a été obtenue sur les deux détecteurs (RSD de 8 à 10 %) et la normalisation des signaux par une autre raie de la matrice permet de réduire les variations des signaux autour de 6 % en ICP-AES et de 4 % en LIBS. Les fluctuations de l'énergie laser représentent en fait le facteur limitant pour des mesures stables dans le temps. Cependant, la normalisation permet de compenser ces fluctuations, la meilleure correction en LIBS s'expliquant principalement par le fait que la détection des raies se fait en simultané alors que le spectromètre de l'ICP-AES est séquentiel.

L'étude de l'influence de l'énergie laser sur les deux signaux a montré que les intensités LIBS et ICP-AES sont proportionnelles au nombre de tirs laser appliqués et plus spécifiquement, à l'énergie laser totale délivrée sur la surface de l'échantillon. Pour l'énergie laser la plus élevée, une intensification du signal LIBS a été constatée pour une même masse ablatée, attribuée à une modification des caractéristiques du microplasma. La réponse ICP-

AES, elle, est directement proportionnelle à la quantité de matière ablatée indépendamment de l'énergie laser incidente. Ce résultat est intéressant à la fois, pour optimiser la détection en LIBS et pour la compréhension des phénomènes mis en jeu dans le processus d'ablation laser et dans la formation du microplasma. Il reste néanmoins à caractériser le plasma dans ces conditions pour mieux comprendre l'origine de cette augmentation d'intensité lumineuse.

L'étude de la **corrélation des deux informations LIBS et ICP-AES** a mis en évidence l'apport de l'information issue d'une détection simultanée. Une méthode de normalisation du signal LA-ICP-AES par le signal LIBS ne permet pas de corriger ces phénomènes mais plutôt de mettre en évidence l'origine des problèmes de mesures. Ainsi, une dégradation de la corrélation des mesures LIBS/ICP-AES lors de l'étalonnage a servi à désigner les points problématiques et à comprendre l'origine de ces variations de signal. D'autre part, les résultats des étalonnages en LA-ICP-AES ont conduit à la mise en évidence d'une variation de l'efficacité d'extraction totale des particules hors de la cellule d'ablation selon la matrice (plus forte pour un bronze que pour un laiton par exemple). Cette efficacité dépend en fait de la teneur en zinc dans l'échantillon à analyser. Ce fractionnement élémentaire, décrit dans le chapitre précédent, pose le problème de la quantification : en effet, des étalons certifiés de matrice identique à celle de l'échantillon à analyser sont nécessaires pour établir les courbes d'étalonnage, condition souvent difficile à satisfaire et par conséquent très limitante.

Par ailleurs, le système de microsonde LIBS développé dans ces travaux présente des **performances analytiques** proches du système de micro-ablation existant au laboratoire malgré une collection du signal lumineux indirecte par l'intermédiaire de différents composants optiques. Les limites de détection absolues sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de picogrammes en ICP-AES et en LIBS, performances correctes par rapport à la littérature. Par contre, les limites de détection relatives sont dégradées par rapport à celles rencontrées dans la littérature, en raison des faibles quantités de matière, inférieures à 1 ng, générées par la microablation. Néanmoins, cela ne représentera pas un facteur limitant si le détecteur ICP-AES est remplacé par un détecteur ICP-MS, qui pourrait raisonnablement améliorer les performances analytiques d'un facteur 1000 pour concurrencer les valeurs de limites de détection citées dans la littérature, de l'ordre de la ppm dans le solide.

REFERENCES

[1] Jeong S. H., Borisov O. V., Yoo J. H., Mao X. L., Russo R. E. *Effects of particle size distribution on inductively coupled plasma mass spectrometry signal intensity during laser ablation of glass samples*. Analytical Chemistry **1999,** 71, (22), 5123-5130.

[2] Leung A. P. K., Chan W. T., Mao X. L., Russo R. E. *Influence of gas environment on picosecond laser ablation sampling efficiency and ICP conditions*. Analytical Chemistry **1998,** 70, (22), 4709-4716.

[3] Miclea M., Garcia C. C., Exius I., Lindner H., Niemax K. *Emission spectroscopic monitoring of particle composition, size and transport in laser ablation inductively coupled plasma spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2006,** 61, (3), 361-367.

[4] DucreuxZappa M., Mermet J. M. *Analysis of glass by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry .1. Effects of the laser parameters on the amount of ablated material and the temporal behaviour of the signal for different types of laser*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1996,** 51, (3), 321-332.

[5] Mao X. L., Russo R. E. *Optimization and calibration of laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by measuring vertical spatial intensity profiles*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (2), 177-182.

[6] Gagean M., Mermet J. M. *Comparison of ultraviolet laser ablation and spark ablation of metals and alloys for analysis by axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (2), 189-193.

[7] Pecheyran C., Cany S., Donard O. F. X. *Femtosecond laser ablation operating at high repetition rate and low energy coupled in an ICPMS detection: Preliminary results*. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy **2005,** 50, (5), 228-239.

[8] Dubois C., Gilon N., Lienemann C. P., Morin S., Mermet J. M. *Analysis of alumina based catalysts by LA-ICP-AES using a Lina-Spark (TM) atomizer*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (9), 950-953.

[9] Novotny I., Farinas J. C., Wan J. L., Poussel E., Mermet J. M. *Effect of power and carrier gas flow rate on the tolerance to water loading in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1996,** 51, (12), 1517-1526.

[10] Claverie F., Fernandez B., Pecheyran C., Alexis J., Donard O. F. X. *Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2009,** 24, (7), 891-902.

[11] Connor C. O., Sharp B. L., Evans P. *On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2006,** 21, (6), 556-565.

[12] Jakubowski N., Feldmann I., Stuewer D. *Diagnostic Investigations of Aerosols with Varying Water-Content in Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1993,** 8, (7), 969-977.

[13] Gunther D., Jackson S. E., Longerich H. P. *Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1999,** 54, (3-4), 381-409.

[14] Liu C. *A study of particle generation during laser ablation with applications*. University of California, Berkeley, 2005.

[15] Dewalle P. *Caractérisation des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peintures par laser*. Université Paris Ouest, Nanterre La Défense, 2009.

[16] Bleiner D., Gunther D. *Theoretical description and experimental observation of aerosol transport processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2001,** 16, (5), 449-456.

[17] Cromwell E. F., Arrowsmith P. *Fractionation Effects in Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry*. Applied Spectroscopy **1995,** 49, (11), 1652-1660.

[18] Borisov O. V., Mao X. L., Fernandez A., Caetano M., Russo R. E. *Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn Alloys*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1999,** 54, (9), 1351-1365.

[19] Mao X. L., Ciocan A. C., Russo R. E. *Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*. Applied Spectroscopy **1998,** 52, (7), 913-918.

[20] Garcia C. C., Lindner H., von Bohlen A., Vadla C., Niemax K. *Elemental fractionation and stoichiometric sampling in femtosecond laser ablation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2008,** 23, (4), 470-478.

[21] Yoo J. H., Borisov O. V., Mao X. L., Russo R. E. *Existence of phase explosion during laser ablation and its effects on inductively coupled plasma-mass spectroscopy*. Analytical Chemistry **2001,** 73, (10), 2288-2293.

[22] Bian Q. Z., Koch J., Lindner H., Berndt H., Hergenroder R., Niemax K. *Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (8), 736-740.

[23] Kanicky V., Otruba V., Mermet J. M. *Characterization of acoustic signals produced by ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry **1999,** 363, (4), 339-346.

[24] Hemmerlin M., Somas D., Dubuisson C., Loisy F., Poussel E., Mermet J. M. *Bulk analysis by IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry **2000,** 368, (1), 31-36.

[25] Ohata M., Iwasaki Y., Furuta N., Brenner I. B. *Studies on laser defocusing effects on laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using emission signals from a laser-induced plasma*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2002,** 57, (11), 1713-1725.

[26] Gagean M., Mermet J. M. *Study of laser ablation of brass materials using inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1998,** 53, (4), 581-591.

[27] Sansonetti J. E., Martin W. C. *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*. Journal of Physical and Chemical Reference Data **2005,** 34, (4), 1559-2259.

[28] Smith P. L., Heise C., Esmond J. R., Kurucz, Kurucz Atomic Spectral Line Database. In 2003.

[29] Geertsen C., Lacour J. L., Mauchien P., Pierrard L. *Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1996,** 51, (11), 1403-1416.

[30] Mermet J. M., Mauchien P., Lacour J. L. *Processing of shot-to-shot raw data to improve precision in laser-induced breakdown spectrometry microprobe*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (10), 999-1005.

[31] Bridge C. M., Powell J., Steele K. L., Williams M., MacInnis J. M., Sigman M. E. *Characterization of automobile float glass with laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Applied Spectroscopy **2006,** 60, (10), 1181-1187.

[32] Meissner K., Lippert T., Wokaun A., Guenther D. *Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS*. Thin Solid Films **2004,** 453-54, 316-322.

[33] Latkoczy C., Ghislain T. *Simultaneous LIBS and LA-ICP-MS analysis of industrial samples*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2006,** 21, (11), 1152-1160.

[34] Ohata M., Yasuda H., Namai Y., Furuta N. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): Comparison of different internal standardization methods using laser-induced plasma (LIP) emission and LA-ICP-MS signals*. Analytical Sciences **2002,** 18, (10), 1105-1110.

[35] Song K., Kim D., Cha H. K., Kim Y., Jung E. C., Choi I., Yoo H. S., Oh S. *Characterization of laser-induced plasma in a vacuum using laser ablation mass spectrometry and laser-induced breakdown spectrometry*. Microchemical Journal **2004,** 76, (1-2), 95-103.

[36] Vadillo J. M., Garcia C. C., Alcantara J. F., Laserna J. J. *Thermal-to-plasma transitions and energy threshold in laser ablated metals monitored by atomic emission/mass spectrometry coincidence analysis*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2005,** 60, (7-8), 948-954.

[37] Fornarini L., Colao F., Fantoni R., Lazic V., Spizzicchino V. *Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2005,** 60, (7-8), 1186-1201.

[38] Caneve L., Colao F., Fantoni R., Spizzichino V. *Laser ablation of copper based alloys by single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy*. Applied Physics a-Materials Science & Processing **2006,** 85, (2), 151-157.

[39] Colao, R. F., L. C., Fornarini L., V. L., A. S., R. T., A. G. *Study of laser produced plasma in Cu-based alloys*. Proceedings of SPIE **2004**.

[40] Rieger G. W., Taschuk M., Tsui Y. Y., Fedosejevs R. *Laser-induced breakdown spectroscopy for microanalysis using submillijoule UV laser pulses*. Applied Spectroscopy **2002,** 56, (6), 689-698.

[41] Menut D., Fichet P., Lacour J. L., Rivoallan A., Mauchien P. *Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples*. Applied Optics **2003,** 42, (30), 6063-6071.

[42] Mermet J. M. *Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2010**, (65), 509-523.

[43] Mermet J. M., Bienvenu P., Amiel J., Birolleau J. C., Fuchs G., Granier G. *L'étalonnage en spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES): notions théoriques et exemples d'application pour une stratégie optimisée*; CEA/DEN/DRCP/CETAMA: 2010.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été de développer un couplage en simultané de la microsonde LIBS (spectroscopie sur plasma induit par laser) avec une détection par ICP (Inductively Coupled Plasma) de la matière vaporisée pour évaluer les capacités analytiques d'une telle méthode de détection pour l'analyse de majeurs et de traces dans des matériaux solides.

Pour mener à bien ce travail, il a été nécessaire d'étudier les différents processus mis en jeu lors d'une analyse par cette technique tels que la formation des particules vaporisées par ablation laser, leur transport et leur analyse dans le plasma ICP afin de proposer un instrument de microanalyse original dont les performances analytiques ont été qualifiées en termes de résolution spatiale (5 µm), reproductibilité (8-10% en intensités nettes et 3-6% par normalisation des intensités) et limites de détection (quelques femtogrammes en limites absolues et de l'ordre de la ppm dans le solide sont attendus dans le cas du couplage avec un détecteur ICP-MS).

L'étude approfondie de ce couplage de microablation LIBS/ICP a mis en évidence l'impact du processus d'ablation laser sur la mesure analytique. La caractérisation des aérosols a montré l'existence de fractionnement élémentaire au sein de l'aérosol produit avec une microsonde laser d'impulsion nanoseconde, phénomène rencontré également en macro-ablation. Malgré des caractéristiques temporelles[4], spatiales[5] et physiques[6] du plasma fortement différentes de la macro-ablation laser ainsi qu'une efficacité d'ablation proche de celle obtenue avec un laser femtoseconde[7], la microsonde LIBS rencontre les mêmes contraintes de fractionnement élémentaire en raison des effets thermiques du laser d'impulsion nanoseconde utilisé.

L'étude du bilan de matière et de la complémentarité des signaux LIBS et ICP en simultané a permis de comprendre l'origine de ce fractionnement élémentaire et de proposer une méthode de correction *a posteriori* des mesures quantitatives par la détermination de l'efficacité d'extraction de matière ablatée en sortie de cellule d'ablation dans le cas d'un fractionnement très prononcé, en l'occurrence sur une matrice critique, le laiton (Cu, Zn).

Dans ce travail, l'optimisation d'une cellule d'ablation adaptée à la technique de micro-analyse a également été décrite, ce qui permettra la réalisation de cartographies fines de la surface d'un matériau dans un temps d'analyse concurrentiel. Une détection simultanée par LIBS et par ICP est proposée. La géométrie de la cellule a été adaptée pour améliorer la sensibilité en ICP et réduire le temps de transfert des aérosols dans le détecteur sur la base des

[4] durée de vie du plasma de quelques microsecondes.
[5] développement 3D du plasma (sphère).
[6] densité électronique et température du plasma élevées, très faibles quantités de matière.
[7] Thèse B.Sallé.

résultats d'une étude de simulation numérique, ce qui offre un avantage supplémentaire pour réaliser des cartographies en LA-ICP dans un temps d'analyse raisonnable. En outre, les outils de modélisation assistée par ordinateur ont montré l'intérêt de comprendre la dynamique des flux pour optimiser la géométrie de la cellule d'ablation. Une étude approfondie de modélisation est envisageable pour concevoir une cellule complètement optimisée et même, à terme, pour une compréhension globale de la mesure analytique depuis le processus d'ablation jusqu'au processus d'atomisation et ionisation dans le plasma, voire jusqu'à l'extraction des ions du plasma dans le détecteur de masse.

Enfin, l'étude de la corrélation des signaux LIBS et ICP a montré l'intérêt d'implanter une détection LIBS au niveau du microplasma induit par l'ablation laser pour mettre en évidence d'éventuels problèmes ou artefacts de mesures. Ainsi, la technique LIBS peut donc servir d'outil de diagnostic supplémentaire pour une compréhension approfondie de l'interaction laser/matière.

Cette nouvelle technique de micro-cartographie possède plusieurs atouts en comparaison des techniques actuelles de cartographie de surface. Les techniques existantes restent limitées d'une part, par la gamme de concentration que peut couvrir le détecteur sur un même prélèvement de matière et d'autre part, par le nombre d'éléments suivis simultanément. L'originalité de la technique développée dans ce travail repose sur la large gamme de concentration et d'éléments que peut couvrir l'instrument en simultané grâce à l'utilisation de deux spectromètres complémentaires. En effet, la détection des éléments majeurs étant effectuée séparément de celle des éléments traces, il n'y a aucun risque de saturation du détecteur. De plus, la grande flexibilité du spectromètre optique utilisable en LIBS permet d'adapter le détecteur en fonction des éléments à suivre. L'utilisation d'un polychromateur, par exemple, offre un large choix d'éléments à suivre.

A partir du dispositif expérimental proposé, plusieurs applications sont possibles dans divers domaines tels que la géologie, la biologie, etc. Dans les perspectives futures, des modifications incontournables à apporter au couplage existant sont nécessaires pour accroître ses capacités analytiques. La transposition du détecteur optique de l'ICP vers un détecteur de masse, facilement envisageable à partir des études menées dans ce travail, permettrait de superposer une cartographie isotopique à la cartographie élémentaire obtenue en LIBS. Dans le cadre d'études sur le stockage des déchets nucléaires en couche géologique profonde, il sera possible de suivre un traceur isotopique enrichi d'un élément présent dans la matrice par ICP-MS tel que le ^{29}Si, tout en accédant à la minéralogie fine de la couche géologique d'argilite grâce à la cartographie élémentaire donnée par l'information en microsonde LIBS.

ANNEXES

ANNEXE 1: Détermination de la température du plasma LIBS par la méthode de la droite de Boltzmann **196**
ANNEXE 2 : Les lasers en ablation **197**
ANNEXE 3 : Les cellules en ablation laser, récents développements **202**
ANNEXE 4: ELPI **209**
ANNEXE 5: Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Cu, Cr, Mg, Zn dans une matrice aluminium..... **211**
ANNEXE 6 : Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Zn dans une matrice laiton pour différentes configurations de la microsonde LIBS classique..... **213**
ANNEXE 7: Courbes d'étalonnage en Sn et Pb obtenues sur des bronzes avec le système de microsonde LIBS développé dans les travaux présentés. **219**
ANNEXE 8 : Propriétés physiques des gaz rares **219**

ANNEXE 1: Détermination de la température du plasma LIBS par la méthode de la droite de Boltzmann

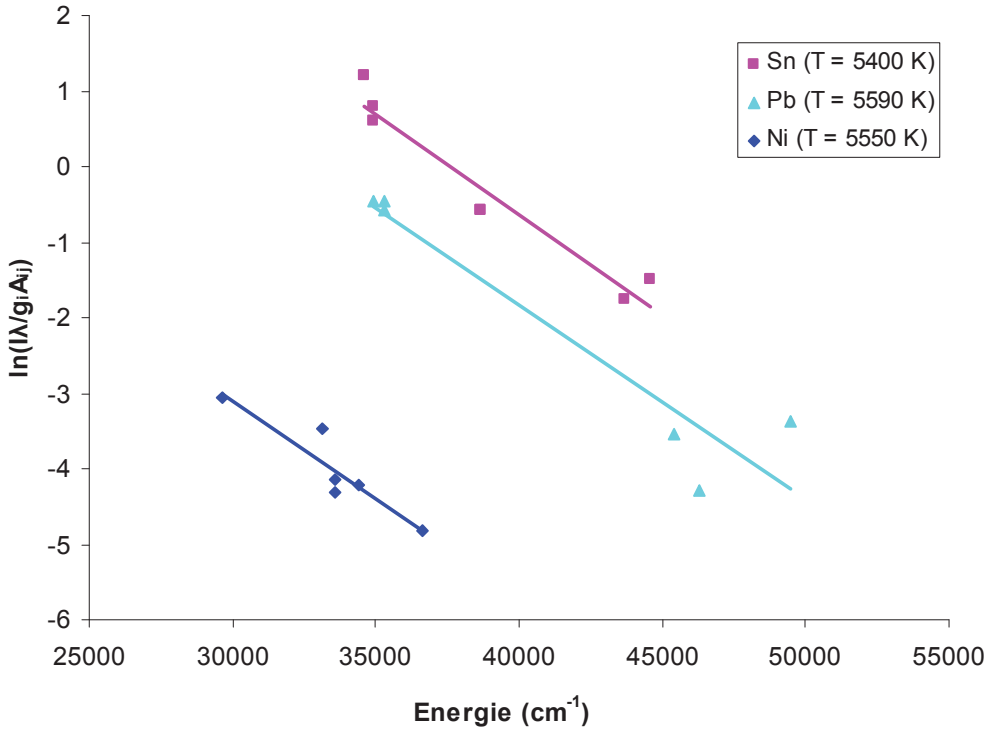


Figure 1: Droite de Boltzmann obtenue sur un échantillon de bronze avec la microsonde LIBS pour un délai de 100 ns après le tir laser.

Compte tenu des incertitudes élevées sur les données spectroscopiques (de 1 à 50 % selon les raies), il est possible de considérer que les trois températures obtenues sont identiques, soit une température unique du plasma de 5500 ± 100 K.

Species	λ (nm)	A_{ul} ($\times 10^8$ s^{-1})	E_u (cm^{-1})	g_u
Sn(I)	270.65	0.50	38633.74	5
	277.99	0.18	44602.21	7
	284.00	1.57	38633.74	5
	285.06	0.77	43715.01	5
	300.91	0.37	34923.61	3
	303.41	1.51	34600.99	1
	317.50	0.84	34923.61	3
Pb(I)	280.20	1.60	46295.97	7
	287.33	0.37	45408.76	5
	357.27	0.99	49441.51	5
	363.96	0.34	35326.89	3
	368.35	1.50	34923.61	1
	405.78	0.89	35326.89	3
Ni(I)	299.44	0.09	33590.13	9
	301.23	1.30	36600.79	5
	303.79	0.28	33112.00	7
	305.76	1.00	34408.00	3
	313.41	0.73	33611.00	5
	339.30	0.24	29669.00	7

Figure 2: Transitions électroniques de Sn, Pb et Ni utilisées pour établir les droites de Boltzmann [1].

[1] De Giacomo, A., et al., *ns- and fs-LIBS of copper-based-alloys: A different approach.* Applied Surface Science, 2007. **253**(19): p. 7677-7681

ANNEXE 2 : Les lasers en ablation

Les lasers utilisés en ablation sont généralement des **lasers impulsionnels à solide** tels que le laser à rubis ou le laser au néodyme. Les **lasers à rubis** sont les premiers utilisés pour l'ablation de matériaux solides introduits dans un ICP dans les années 80 [1] puis ont été supplantés par les **lasers à néodyme**, simples et d'un coût peu excessif car ils nécessitent une puissance de pompage plus faible. Ces lasers présentent une bonne stabilité et des faisceaux de qualité optique supérieure au laser à rubis. La longueur d'onde fondamentale d'un laser Nd:YAG est à 1064 nm mais la fréquence peut être doublée, triplée, quadruplée ou quintuplée pour émettre à 532, 355, 266 et 213 nm à l'aide de cristaux doubleurs de fréquence [2]. Il existe d'autres cristaux dopés au néodyme tel que le laser Nd:YVO_4 émettant à 1064 nm ou encore le laser Nd:KGW émettant à 1067 nm, plus stable par rapport aux variations de température mais encore peu utilisé en ablation laser.

Un autre type de laser commence à être fréquemment utilisé en LA-ICP, le **laser à excimères** (contraction de "excited dimer" en anglais). Il se compose d'une molécule diatomique A_2 avec un état fondamental dissociatif (*i.e.* l'espèce A n'existe que sous forme de monomère à l'état naturel) et un état excité présentant un minimum d'énergie tel que l'espèce A existe sous forme de dimère A_2 dans l'état excité A_2*. L'inversion de population est donc facile à réaliser. Les lasers généralement utilisés sont basés sur un dimère composé d'un gaz noble (A) et d'un halogène (B), soit (AB) par extension par rapport au premier laser à excimères basée sur A_2 (Figure 3).

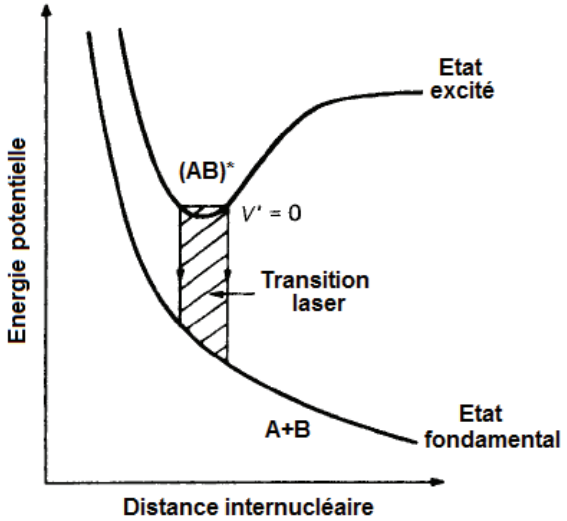


Figure 3 : Diagramme d'énergie pour une molécule excimère [3].

Les lasers excimères présentent l'avantage d'émettre dans l'UV pour une absorption efficace du faisceau par le matériau avec de fortes énergies et également une grande précision de tir grâce à un profil de faisceau laser homogène en énergie (type "top-hat") après mise en forme du faisceau [4]. Néanmoins, ils nécessitent une maintenance plus fréquente notamment pour remplir les cellules de gaz.

Des **lasers d'impulsion de durée femtoseconde** (fs) ont commencé à être utilisés régulièrement en ablation laser ces dernières années grâce au développement de lasers fs plus compacts et fiables qu'avant [5]. Le milieu amplificateur le plus utilisé pour générer des impulsions femtosecondes est un cristal de saphir dopé au titane qui possède un spectre

d'émission centré sur 800 nm. Ces lasers permettent d'atteindre des durées d'impulsion aussi courtes que 30 fs avec des énergies de l'ordre du joule [5]. Ces lasers peuvent également être doublés, triplés ou quadruplés en fréquence pour émettre dans l'UV (λ = 400, 266, 200 nm). Pécheyran *et al.* ont également utilisé un laser femtoseconde dont le milieu actif est un cristal de KGW dopé à l'Ytterbium émettant à 1030 nm et de durée d'impulsion de 360 fs, permettant de travailler à hautes cadences de tir (10 000 Hz) [6].

Le Tableau 1 récapitule les différents types de laser utilisés en LA-ICP.

Type de laser	Nature	λ (nm)	Durée d'impulsion	Energie	Réf.
Rubis	$Al_2O_3 + Cr_2O_3$	694	10 – 100 ns	0,3 – 20 J	[1]
Nd:YAG	$Y_3Al_5O_{12}$ + Nd	1064 532 355 266 213	4 – 8 ns	4 mJ – 10 J	[7] [8] [9] [10] [11]
Excimère	XeCl ArF KrF F_2	308 193 248 157	10 – 30 ns	200 mJ max	[12] [13] [14] [15]
Ti:Saphir	Ti + Al_2O_3	~800 400 266 200	30 – 200 fs	0.1 – 1 mJ	[16] [17] [18] [19]
Ytterbium:KGW	Yb:KGd$(WO_4)_2$	1030	360 fs	0.1 mJ	[6]

Tableau 1 : Type de lasers utilisés en ablation.

Les lasers émettant dans l'ultraviolet sont communément utilisés en ablation laser [20] du fait de la meilleure **absorption** du faisceau par différents types de matériaux comparés aux radiations infrarouges ou visibles [4]. Ils permettent également une meilleure **focalisation** du faisceau pour former des cratères de très petite taille comparé à des longueurs d'onde plus longues [4]. La forte énergie des photons incidents (4.66, 5.83 et 7.90 eV pour λ = 266, 213, 157 nm respectivement [2]) et les courtes longueurs d'onde UV permettent une pénétration efficace du plasma formé au dessus de la cible par le faisceau laser pour directement dissocier les liaisons dans l'échantillon, comparé à des longueurs d'onde dans l'IR pour lesquelles l'absorption du faisceau laser par effet Bremsstrahlung inverse augmente [21] (coefficient d'absorption proportionnel à λ^3 [22]). Ces conditions provoquent un **effet d'écrantage** du plasma réduit pour un meilleur taux d'ablation [22], un fond continu du plasma en LIBS moins intense et un seuil d'ablation plus bas en UV [23]. Le **fractionnement élémentaire** est également réduit [24, 25] probablement lié au fait que les particules avec un laser émettant dans l'UV sont plus fines que dans l'IR. Ainsi, un système d'ablation laser avec un laser émettant dans l'UV gagne en **reproductibilité**, **sensibilité** et **résolution spatiale** avec une meilleure **quantification** [26].

L'utilisation de lasers de courte durée d'impulsion, picoseconde et surtout femtoseconde, présente l'avantage de réduire le fractionnement élémentaire problématique en ablation laser-ICP d'après de nombreuses études effectuées dans le domaine de l'IR [27-29] et de l'UV [30-

32]. Dans ces conditions, la durée d'impulsion est inférieure au temps de relaxation thermique spécifique du matériau (de l'ordre de la centaine de femtosecondes pour les métaux). Ainsi, pratiquement aucun effet thermique n'affecte la zone analysée (ablation précise, cratères bien définis sans redépôts) minimisant l'évaporation préférentielle de certains éléments de l'échantillon et donc le fractionnement lors de l'ablation. La reproductibilité du processus d'ablation est accrue ainsi que la sensibilité en LIBS grâce à un fond continu du plasma bas dû à des températures plus faibles [23]. Les aérosols formés sont de petites tailles et représentatifs de la composition de l'échantillon [28, 29]. Enfin, une meilleure résolution spatiale peut être atteinte grâce à l'utilisation d'impulsions d'énergie plus faibles du fait de l'absence de dommages thermiques sur la surface de l'échantillon [5].

Néanmoins, à l'heure actuelle, les lasers femtoseconde présentent des inconvénients non négligeables comparés aux lasers nanoseconde tels que le prix d'achat plus élevé, l'utilisation moins aisée (optique non linéaire, complexité de fonctionnement) et des problèmes d'homogénéité du faisceau laser (résolus avec les lasers nanosecondes) et donc de reproductibilité. Le choix d'investir dans un système fs-LA-ICP repose donc essentiellement sur un compromis entre les moyens et les besoins en analyse du laboratoire (type de matrices à analyser, précision requise, fréquence des analyses, etc). Si l'utilisation du système ablation laser-ICP vise des applications sur une large gamme de matrice ou des analyses de routine (rentabilité du système), l'achat d'un laser femtoseconde se justifie. Par contre, si l'application du système LA-ICP vise l'analyse d'une petite gamme de matrice, l'utilisation d'un laser femtoseconde ne présente pas forcément d'avantages significatifs justifiant un tel investissement par rapport à un laser nanoseconde, notamment dans le cas de certaines matrices (oxydes, verres [33] pour des mesures de rapport Pb/U en géochronologie) pour lesquelles le processus d'ablation a une importance mineure par rapport à la masse introduite dans l'ICP et au risque de fractionnement élémentaire engendré par une surcharge massique du plasma. L'amélioration en précision et en sensibilité grâce à un laser femtoseconde peut alors être négligeable par rapport à un laser nanoseconde.

En conclusion, un laser Nd:YAG émettant à 266 nm paraît être un bon compromis entre qualité des mesures analytiques et rentabilité du système pour les raisons explicitées précédemment. D'autre part, avec une microsonde LIBS, l'efficacité d'ablation avec un laser ns est similaire à celle d'un laser fs du fait de la grande ouverture numérique de l'objectif du microscope permettant une très bonne interaction laser/matière avec une faible absorption du faisceau laser par le plasma [34].

REFERENCES

[1] Gray A. L. *Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source-Mass Spectrometry*. Analyst **1985,** 110, (5), 551-556.

[2] Russo R. E., Mao X. L., Liu H. C., Gonzalez J., Mao S. S. *Laser ablation in analytical chemistry - a review*. Talanta **2002,** 57, (3), 425-451.

[3] Durrant S. F. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1999,** 14, (9), 1385-1403.

[4] Gunther D., Jackson S. E., Longerich H. P. *Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1999,** 54, (3-4), 381-409.

[5] Fernandez B., Claverie F., Pecheyran C., Donard O. F. X. *Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS*. Trac-Trends in Analytical Chemistry **2007,** 26, (10), 951-966.

[6] Pecheyran C., Cany S., Donard O. F. X. *Femtosecond laser ablation operating at high repetition rate and low energy coupled in an ICPMS detection: Preliminary results*. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy **2005,** 50, (5), 228-239.

[7] Miclea M., Garcia C. C., Exius I., Lindner H., Niemax K. *Emission spectroscopic monitoring of particle composition, size and transport in laser ablation inductively coupled plasma spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2006,** 61, (3), 361-367.

[8] Figg D. J., Cross J. B., Brink C. *More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on glass samples*. Applied Surface Science **1998,** 127, 287-291.

[9] Gagean M., Mermet J. M. *Study of laser ablation of brass materials using inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1998,** 53, (4), 581-591.

[10] Gunther D., Heinrich C. A. *Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd : YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1999,** 14, (9), 1369-1374.

[11] Liu H. C., Borisov O. V., Mao X. L., Shuttleworth S., Russo R. E. *Pb/U fractionation during Nd : YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry*. Applied Spectroscopy **2000,** 54, (10), 1435-1442.

[12] DucreuxZappa M., Mermet J. M. *Analysis of glass by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry .1. Effects of the laser parameters on the amount of ablated material and the temporal behaviour of the signal for different types of laser*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1996,** 51, (3), 321-332.

[13] Gunther D., Frischknecht R., Heinrich C. A., Kahlert H. J. *Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (9), 939-944.

[14] Borisov O. V., Mao X. L., Fernandez A., Caetano M., Russo R. E. *Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn Alloys*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1999,** 54, (9), 1351-1365.

[15] Russo R. E., Mao X. L., Borisov O. V., Liu H. C. *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2000,** 15, (9), 1115-1120.

[16] Margetic V., Niemax K., Hergenroder R. *A study of non-linear calibration graphs for brass with femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2001,** 56, (6), 1003-1010.

[17] Semerok A., Salle B., Wagner J. F., Petite G. *Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: Laser plasma and crater investigation*. Laser and Particle Beams **2002,** 20, (1), 67-72.

[18] Poitrasson F., Mao X. L., Mao S. S., Freydier R., Russo R. E. *Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon*. Analytical Chemistry **2003,** 75, (22), 6184-6190.

[19] Koch J., Walle M., Pisonero J., Gunther D. *Performance characteristics of ultra-violet femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at similar to 265 and similar to 200 nm*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2006,** 21, (9), 932-940.

[20] Gunther D., Hattendorf B. *Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Trac-Trends in Analytical Chemistry **2005,** 24, (3), 255-265.

[21] Cabalin L. M., Laserna J. J. *Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1998,** 53, (5), 723-730.

[22] Mao X. L., Borisov O. V., Russo R. E. *Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1998,** 53, (5), 731-739.

[23] Pasquini C., Cortez J., Silva L. M. C., Gonzaga F. B. *Laser induced breakdown spectroscopy*. Journal of the Brazilian Chemical Society **2007,** 18, (3), 463-512.

[24] Figg D., Kahr M. S. *Elemental fractionation of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Applied Spectroscopy **1997,** 51, (8), 1185-1192.

[25] Mao X. L., Russo R. E. *Optimization and calibration of laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by measuring vertical spatial intensity profiles*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1997,** 12, (2), 177-182.

[26] Geertsen C., Briand A., Chartier F., Lacour J. L., Mauchien P., Sjostrom S., Mermet J. M. *Comparison between Infrared and Ultraviolet-Laser Ablation at Atmospheric-Pressure - Implications for Solid Sampling Inductively-Coupled Plasma Spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **1994,** 9, (1), 17-22.

[27] Bian Q. Z., Koch J., Lindner H., Berndt H., Hergenroder R., Niemax K. *Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (8), 736-740.

[28] Koch J., von Bohlen A., Hergenroder R., Niemax K. *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2004,** 19, (2), 267-272.

[29] Koch J., Lindner H., von Bohlen A., Hergenroder R., Niemax K. *Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (9), 901-906.

[30] Gonzalez J. J., Liu C., Wen S. B., Mao X., Russo R. E. *Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements*. Talanta **2007,** 73, (3), 577-582.

[31] Gonzalez J. J., Liu C. Y., Wen S. B., Mao X. L., Russo R. E. *Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements*. Talanta **2007,** 73, (3), 567-576.

[32] Garcia C. C., Walle M., Lindner H., Koch J., Niemax K., Gunther D. *Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Transport efficiencies of aerosols released under argon atmosphere and the importance of the focus position*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (2), 271-276.

[33] Kuhn H. R., Gunther D. *Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2004,** 19, (9), 1158-1164.

[34] Salle B. *Etude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides*. Université d'Orléans, Orléans, 1999.

ANNEXE 3 : Les cellules en ablation laser, développements récents

De nombreuses cellules d'ablation ont été conçues depuis les premiers développements de l'ablation laser-ICP dans les années 1970. La liste donnée dans [1] récapitule les différents types de cellule d'ablation et leurs principales caractéristiques rencontrées dans la littérature entre les années 1976 à 2002. Compte tenu du grand nombre de cellules existantes, seules les géométries les plus communément utilisées ou celles développées plus récemment sont présentées dans les paragraphes suivants de façon **non exhaustive**.

Cellules ouvertes vs. Cellules fermées

L'échantillon est généralement placé entièrement dans l'enceinte de la cellule d'ablation (cellule dite "**fermée**") pour éviter les pertes de particules et l'introduction de gaz ambiant. Sa taille, par conséquent, limite les dimensions de l'objet à analyser : une cellule de grand volume va permettre d'analyser de larges échantillons mais augmente la dispersion de la matière ablatée et le risque de pertes d'aérosols dans les volumes morts de la cellule [2]. Une solution est de positionner le corps de la cellule directement en contact avec la surface de l'échantillon (cellule dite "**ouverte**") pour s'affranchir des dimensions de l'objet et minimiser le volume mort au sein de l'enceinte [1] mais la difficulté consiste à assurer l'étanchéité au niveau de l'interface échantillon/parois de la cellule pour un bon entraînement des particules vers le détecteur ICP. Ainsi, les aspérités de la surface de l'échantillon doivent être réduites par polissage, une bonne étanchéité étant plus difficile à assurer si l'échantillon se déplace par rapport à la cellule pour un balayage de la surface par le faisceau laser. Ishida *et al.* ont employé une cellule ouverte qui se place en contact direct de l'échantillon à l'aide d'un joint torique mais dans leur cas, un système de miroirs permet au faisceau laser de balayer la surface sans déplacer le système cellule/échantillon [3].

Récemment, Asogan *et al.* ont décrit une cellule d'ablation ouverte qui permet de s'affranchir de ce problème car elle fonctionne sans contact avec l'échantillon [4]: la surface à analyser est placée à une distance comprise entre 50 et 200 µm du corps de la cellule, et un système de gaz concentriques ainsi qu'une pompe "micro-jet" permet d'une part, d'isoler la zone d'ablation de l'atmosphère et d'autre part, de garantir l'ablation dans une atmosphère inerte puis le transport des particules vers un ou deux analyseurs simultanément.

Ces types de systèmes ouverts voire sans contact présentent généralement une géométrie particulièrement complexe. A cause des différentes contraintes évoquées précédemment (problèmes d'étanchéité, complexité de conception), les cellules closes sont les plus largement répandues dans la littérature [1, 5-14] et également parmi les cellules d'ablation commerciales (*Cetac*®, SuperCell™ de *New Wave Research*®).

Incidence du faisceau laser

Le faisceau laser frappe généralement la surface de l'échantillon perpendiculairement excepté dans certaines configurations où l'échantillon est placé à 45° par rapport au faisceau incident pour réduire l'interaction du faisceau laser avec le plasma généré sur la cible [15, 16]. Dans la configuration classique (faisceau perpendiculaire à la surface) et pour des énergies laser élevées, le hublot d'entrée de la cellule est généralement incliné d'un petit angle par

rapport à la normale (de l'ordre de 30° [17]) pour éviter les réflexions du faisceau laser incident. Cependant, cette inclinaison n'est pas nécessaire pour les faibles énergies employées en microablation laser [18].

Balayage de la cellule d'ablation

Dans la plupart des systèmes d'ablation, la cellule est balayée en continu par le gaz vecteur, excepté dans certains modes d'utilisation où l'ablation laser s'effectue en enceinte close pendant une durée déterminée (de l'ordre de quelques dizaines de secondes) à la fin de laquelle la cellule est ouverte pour que les aérosols soient expulsés hors de la cellule et transportés vers le détecteur ("trapped mode" en anglais). Fliegel *et al.* ont choisi ce mode d'analyse pour travailler à pression réduite dans leur cellule d'ablation et produire des particules plus fines mais l'inconvénient majeur de ce mode de mesure est la perte importante de matière ablatée sur les parois de la cellule [8].

Géométrie et modélisation

Il n'existe pas vraiment de cellule d'ablation universelle mais la géométrie récurrente est de type **cylindrique** [9, 12, 19, 20], avec des variantes de hauteur sur largeur et par conséquent, de volume ainsi que des différences de positionnement des orifices d'entrée et de sortie de gaz. Un exemple de cellule cylindrique à partir de laquelle est inspirée notre cellule d'ablation est présenté sur la Figure 4.

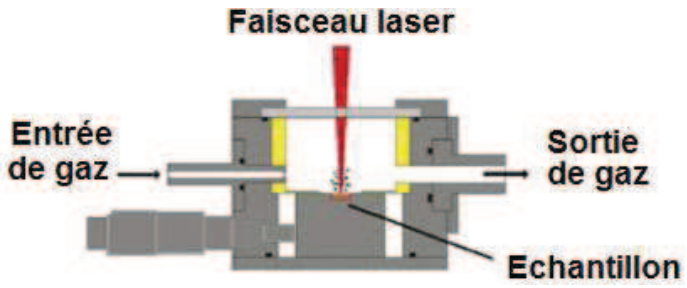


Figure 4 : Exemple de cellule d'ablation cylindrique [5].

Le choix d'une géométrie de cellule va se faire en fonction du type d'analyses requis. Par exemple, en **ablation continue** (*i.e.* pour une information globale sur la composition de l'échantillon), le volume de la cellule aura une influence restreinte sur le signal en ICP, alors que dans le cas de mesures **au tir à tir** (*i.e.* pour une information localisée à la surface de l'échantillon), une dispersion des aérosols minimale sera recherchée et par conséquent, les cellules de faible volume seront privilégiées. Il faut noter que les cellules de petites dimensions vont être plus sensibles aux problèmes de contamination des parois et donc d'effet mémoire d'un tir à l'autre et entre échantillons, elles sont donc plutôt défavorables pour une utilisation en ablation continue où une plus grande quantité de matière est générée.

Garcia *et al.* ont développé une cellule de forme **tubulaire** de faible volume (~ 0.6 cm^3) qui vient se placer directement sur la surface de l'échantillon (Figure 5) et dans laquelle le gaz vecteur est introduit par le bas de la cellule au niveau de l'échantillonnage laser [5]. Le

temps rapide de rinçage de la cellule présente un avantage significatif pour l'analyse au tir à tir mais par contre, la taille requise pour l'échantillon est limitée.

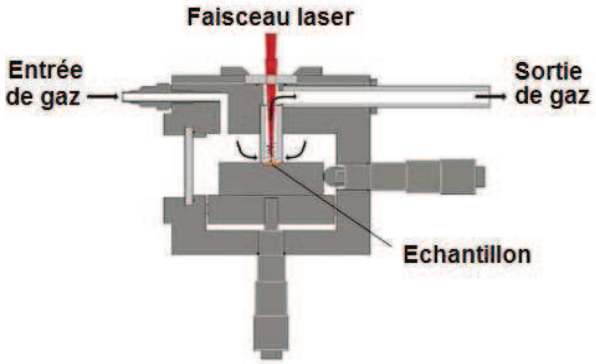


Figure 5 : Schéma de la cellule d'ablation tubulaire ($V \sim 0.6$ cm^3) développée par Garcia *et al.* [5].

Une cellule cylindrique standard a été modifiée par Bleiner *et al.* à l'aide d'un système d'**injecteur "turbo" rotatif** en entrée (Figure 6) qui permet de minimiser le volume mort dans l'enceinte et ainsi améliorer l'entraînement des particules vers l'ICP [17]. Avec une rapide rotation de l'embout d'entrée, la dispersion du signal et les pertes d'aérosols ont été minimisées, la stabilité et la sensibilité des signaux ICP ont été améliorées par rapport aux mesures effectuées en l'absence d'embout.

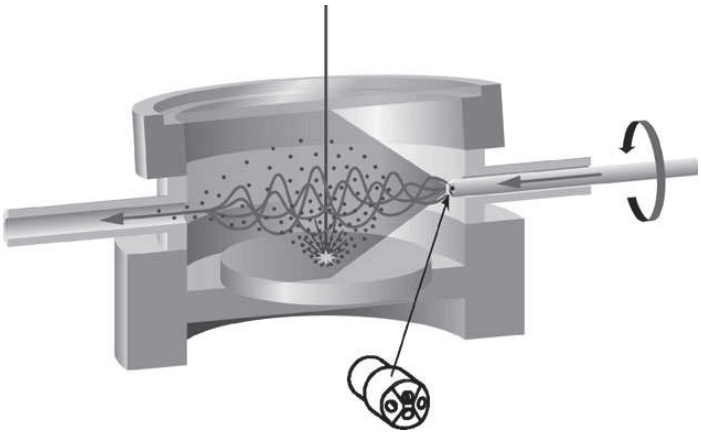


Figure 6: Schéma de la cellule d'ablation avec injecteur rotatif développé par Bleiner *et al* [17].

Feldmann *et al.* ont optimisé leur cellule d'ablation expérimentalement pour l'analyse de protéines transférées sur des membranes par LA-ICP-MS [7]: la cellule finale employée a une forme **cubique** à l'intérieur de laquelle se trouve un **cylindre rotatif** sur lequel est placée la membrane à analyser (Figure 7). Ce système permet d'accéder à la totalité de la surface de la membrane avec un volume relativement petit et une dispersion du signal en ICP très faible. Par contre, seuls des échantillons plats et flexibles (membranes gels, etc.) peuvent être utilisés avec cette cellule.

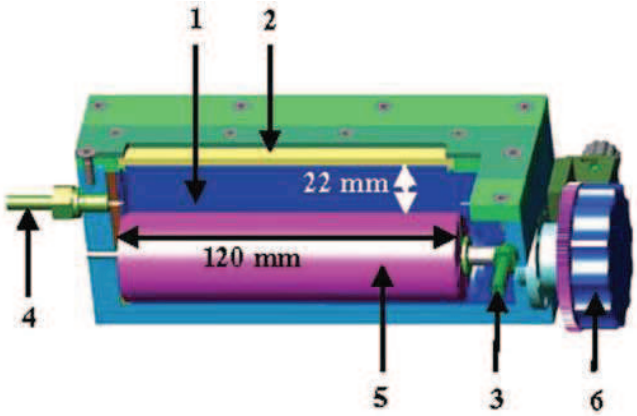


Figure 7: Coupe de la cellule optimisée par Feldmann *et al.* [7] avec 1) insert en PTFE; 2) hublot de quartz; 3) entrée de gaz; 4) sortie de gaz; 5) support de la membrane; 6) système rotatif.

Gurevich *et al.* ont montré l'importance du régime (laminaire ou turbulent) du flux de gaz vecteur dans la cellule et de la position de la zone d'ablation par rapport aux entrée et sortie de gaz en faisant varier la longueur de leur cellule d'ablation linéaire [10]. L'influence des turbulences sur le flux de particules est supprimée en augmentant la distance qui sépare l'arrivée de la sortie de gaz et en créant ainsi un régime laminaire au niveau de la zone d'ablation, placée proche de la sortie. Cette suppression des turbulences permet d'améliorer les performances analytiques du couplage LA-ICP-MS et notamment d'obtenir des temps de rinçage de la cellule très courts (< 100 ms), intéressants pour une analyse rapide à haute cadence de tirs.

Hu et *al*. ont développé une méthode d'extraction des aérosols générés par ablation laser à l'aide d'une pointe permettant le prélèvement local des aérosols (Figure 8), d'après des résultats obtenus par simulation numérique de la dynamique des fluides dans leur cellule cylindrique [11].

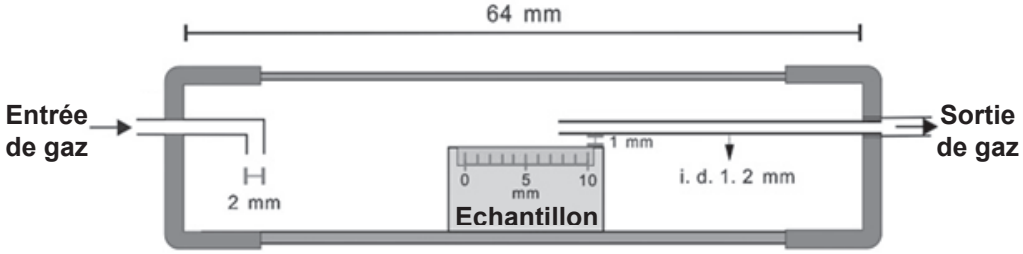


Figure 8 : Schéma de la méthode d'extraction locale des aérosols dans la cellule d'ablation développée par Hu et *al*. [11].

Cette stratégie d'**extraction locale** des aérosols s'est révélée efficace pour un entraînement rapide des particules vers le détecteur, sans quasiment de recirculation au sein de la cellule (pics en ICP intenses et fins) offrant ainsi des temps de rinçage très courts (approximativement 2s) avec en plus la possibilité d'effectuer une extraction sélective des aérosols contenus dans le panache de vapeur en fonction de la distance entre la zone d'ablation et la pointe de prélèvement en sortie de cellule. L'extraction par cette méthode étant indépendante du volume total de la cellule, celle-ci peut posséder des dimensions aussi grandes que nécessaires en fonction de l'échantillon à analyser. Par contre, le positionnement de la pointe étant critique, des développements supplémentaires sont à envisager pour que cette méthode puisse être utilisée en routine. De plus, dans le cas de l'analyse d'une large

surface de l'échantillon par balayage du laser, ce système n'est pas exploitable car la pointe étant fixe au cours d'une analyse, la zone d'ablation doit toujours se situer au centre de la cellule.

Une cellule relativement complexe a été mise au point par Pisonero *et al.* (Figure 9) pour améliorer l'efficacité d'extraction des aérosols directement au niveau du site d'ablation par **effet Venturi** [13]. Une amélioration de la stabilité et de la reproductibilité des signaux par rapport aux cellules standards ainsi qu'une réduction des phénomènes de fractionnement élémentaire a été observée due selon les auteurs à une diminution de l'agglomération des particules entre elles conduisant à une meilleure vaporisation dans le plasma ICP.

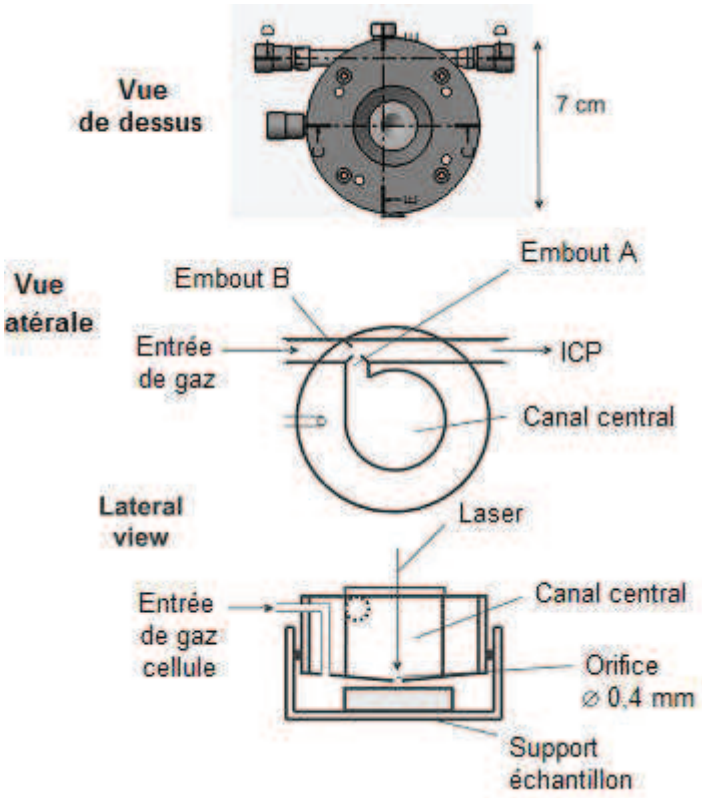


Figure 9 : Schéma de la cellule d'ablation développée par Pisonero *et al.*[13].
(HEAD cell = High Efficiency Aerosol Dispersion)

Une autre cellule basée également sur l'utilisation d'un entonnoir au niveau de la zone d'ablation a été développée récemment par Müller *et al.* pour l'analyse d'échantillons de grande taille (50 × 50 mm, 25 mm de profondeur) avec un temps de rinçage court (< 1s) [14].

D'autres géométries originales ont également été testées telles que des cellules de forme **elliptique** ou encore des cellules à plusieurs entrées de gaz mais l'efficacité d'extraction n'est pas améliorée par l'utilisation de telles cellules [1]. L'étude de simulation de la trajectoire des particules réalisée sur ces cellules par CFD (Computational Fluid Dynamics) conclut que les cellules dont la section n'est pas circulaire (ellipse) ou dont l'axe de symétrie principal n'est pas parallèle à la direction du gaz vecteur ne sont pas recommandées car elles présentent une efficacité d'extraction limitée à cause de recirculations au sein de la cellule [1].

L'utilisation de la **simulation numérique** pour modéliser la dynamique des fluides (Computer Fluid Dynamics) dans la cellule d'ablation [1, 6, 11, 12, 21] ou dans le tube de transport [22, 23] s'est largement répandue dans le domaine de l'ablation laser ces dernières années. Ces études ont permis de mieux comprendre les résultats expérimentaux observés dans la littérature, comme par exemple mettre en évidence la présence de zones de faible efficacité de transport dans la cellule, observées expérimentalement par l'injection de fines poudres et par des mesures ICP à différentes positions d'ablation dans les travaux de Bleiner et *al.* [2]. La modélisation assistée par ordinateur représente donc un outil de choix pour appréhender le comportement des aérosols dans la cellule d'ablation et le tube de transport mais surtout, offre des possibilités intéressantes pour **optimiser** la géométrie de la cellule et du tube de transport à partir de calculs basés sur la dynamique des fluides et non pas de façon empirique comme c'est le cas la plupart du temps en ablation laser. Par exemple, la cellule originale de Pisonero *et al*. [13] (HEAD cell) a été modifiée récemment à partir des résultats de simulation numérique pour supprimer certains éléments de la cellule (chambre Venturi) et en modifier d'autres (corps de la cellule) pour réduire davantage la dispersion du signal en ICP avec la nouvelle cellule [21].

REFERENCES

[1] Bleiner D., Bogaerts A. *Computer simulations of sample chambers for laser ablation-inductively coupled plasma spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2007,** 62, (2), 155-168.

[2] Bleiner D., Gunther D. *Theoretical description and experimental observation of aerosol transport processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2001,** 16, (5), 449-456.

[3] Ishida T., Akiyoshi T., Sakashita A., Kinoshiro S., Fujimoto K., Chino A. *A new laser ablation system for quantitative analysis of solid samples with ICP-MS*. Analytical Sciences **2008,** 24, (5), 563-569.

[4] Asogan D., Sharp B. L., O'Connor C. J. P., Green D. A., Hutchinson R. W. *An open, non-contact cell for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2009,** 24, (7), 917-923.

[5] Garcia C. C., Lindner H., Niemax K. *Transport efficiency in femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry applying ablation cells with short and long washout times*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2007,** 62, (1), 13-19.

[6] Autrique D., Bogaerts A., Lindner H., Garcia C. C., Niemax K. *Design analysis of a laser ablation cell for inductively coupled plasma mass spectrometry by numerical simulation*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2008,** 63, (2), 257-270.

[7] Feldmann I., Koehler C. U., Roos P. H., Jakubowski N. *Optimisation of a laser ablation cell for detection of hetero-elements in proteins blotted onto membranes by use of inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2006,** 21, (10), 1006-1015.

[8] Fliegel D., Gunther D. *Low pressure laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2006,** 61, (7), 841-849.

[9] Guillong M., Heimgartner P., Kopajtic Z., Gunther D., Gunther-Leopold I. *A laser ablation system for the analysis of radioactive samples using inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2007,** 22, (4), 399-402.

[10] Gurevich E. L., Hergenroder R. *A simple laser ICP-MS ablation cell with wash-out time less than 100 ms*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2007,** 22, (9), 1043-1050.

[11] Hu Z. C., Liu Y. S., Gao S., Hu S. H., Dietiker R., Gunther D. *A local aerosol extraction strategy for the determination of the aerosol composition in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2008,** 23, (9), 1192-1203.

[12] Koch J., We M., Dietiker R., Gunther D. *Analysis of laser-produced aerosols by inductively coupled plasma mass spectrometry: Transport phenomena and elemental fractionation*. Analytical Chemistry **2008,** 80, (4), 915-921.

[13] Pisonero J., Fliegel D., Gunther D. *High efficiency aerosol dispersion cell for laser ablation-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2006,** 21, (9), 922-931.

[14] Muller W., Shelley M., Miller P., Broude S. *Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2009,** 24, (2), 209-214.

[15] Chartier F. *Etude et caractérisation du couplage ablation laser/plasma HF (ICP) : application à l'analyse par spectrométrie d'émission atomique*. Université Claude Bernard - Lyon I, Lyon, 1991.

[16] DucreuxZappa M., Mermet J. M. *Analysis of glass by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry .1. Effects of the laser parameters on the amount of ablated material and the temporal behaviour of the signal for different types of laser*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1996,** 51, (3), 321-332.

[17] Bleiner D., Altorfer H. *A novel gas inlet system for improved aerosol entrainment in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2005,** 20, (8), 754-756.

[18] Gunther D., Jackson S. E., Longerich H. P. *Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **1999,** 54, (3-4), 381-409.

[19] Miclea M., Garcia C. C., Exius I., Lindner H., Niemax K. *Emission spectroscopic monitoring of particle composition, size and transport in laser ablation inductively coupled plasma spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy **2006,** 61, (3), 361-367.

[20] Lindner H., Koch J., Niemax K. *Production of ultrafine particles by nanosecond laser sampling using orthogonal prepulse laser breakdown*. Analytical Chemistry **2005,** 77, (23), 7528-7533.

[21] Lindner H., Autrique D., Pisonero J., Gunther D., Bogaerts A. *Numerical simulation analysis of flow patterns and particle transport in the HEAD laser ablation cell with respect to inductively coupled plasma spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2010,** 25, (3), 295-304.

[22] Garcia C. C., Lindner H., Niemax K. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2009,** 24, (1), 14-26.

[23] Bleiner D., Bogaerts A. *Computer simulations of laser ablation sample introduction for plasma-source elemental microanalysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2006,** 21, (11), 1161-1174.

ANNEXE 4: ELPI

Exemple de feuille de résultats obtenue avec la macro ELPIXLS4.02 fournie par le fabricant de l'ELPI (DEKATI).

DEKATI

ALL DISTRIBUTIONS

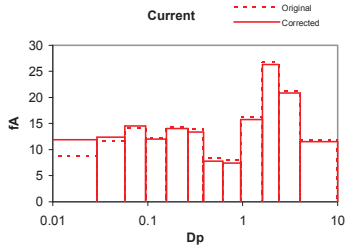
Date	19/03/2009	Filename	19.03.09_étagefiltration_2.da
Time	15:10:00	Note	C1100/Air+argon1L/min/Este

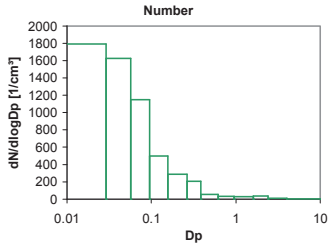
Distribution average		Sample	Time
	From	5447	16:40:46
	To	5685	16:44:44

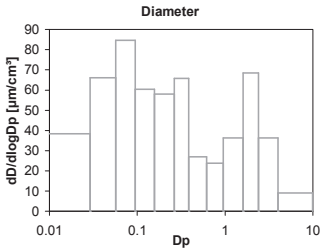
Dilution	1
Density	1

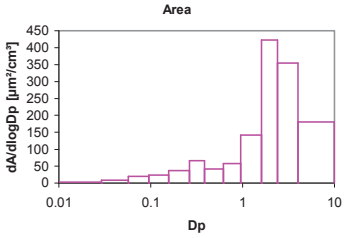
☑ Correction ☐ Stokes Dp

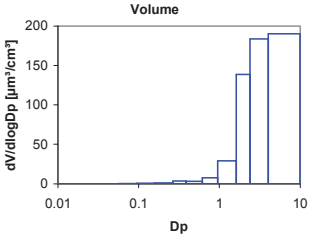
Stage n:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Dp	0.007	0.029	0.057	0.095	0.157	0.264	0.385	0.617	0.954	1.610	2.400	4.020	9.970

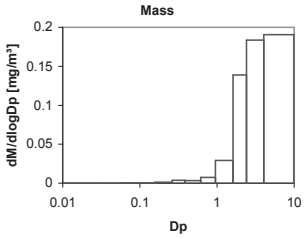








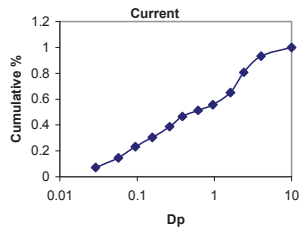


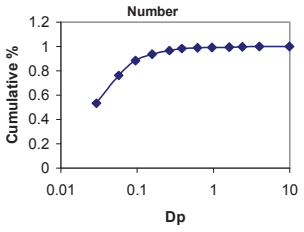


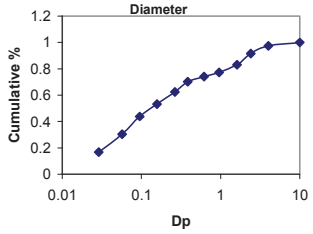
c	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Di	0.0214	0.04066	0.07359	0.12213	0.2035878	0.31881	0.48739	0.76721	1.23933	1.96571	3.10612	6.33083
Current	12	12	15	12	14	13	8	7	16	26	21	12
Number	1107	477	255	108	64	34	11	6	7	6	3	1
Diameter	24	19	19	13	13	11	6	5	8	12	8	4
Area	2	2	4	5	8	11	8	11	32	73	79	71
Volume	0	0	0	0	0	1	1	1	7	24	41	75
Mass	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dlogdp	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Current dI/dlogDp	19	42	66	55	62	81	38	39	69	152	93	29
Number dN/dlogDp	1793	1625	1151	495	285	206	55	31	29	35	12	1
Diameter dD/dlogDp	38	66	85	61	58	66	27	24	36	68	36	9
Area dA/dlogDp	3	8	20	23	37	66	41	58	141	423	354	180
Volume dV/dlogDp	0	0	0	0	1	4	3	7	29	139	183	190
Mass dM/dlogDp	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

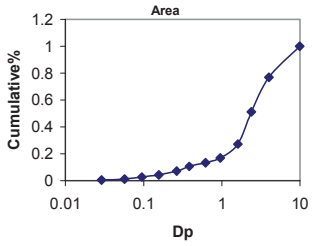
Total		
From Ch	1	
To	12	
167.97375	fA	
2078	1/cm³	
140.80927	µm/cm³	
308.00635	µm²/cm³	
149.9762	µm³/cm³	
0.1499762	mg/m³	

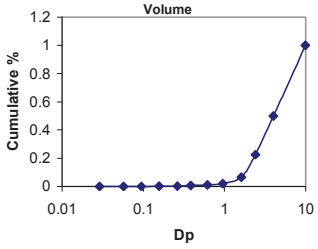
Cumulative distributions

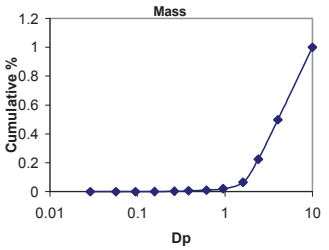




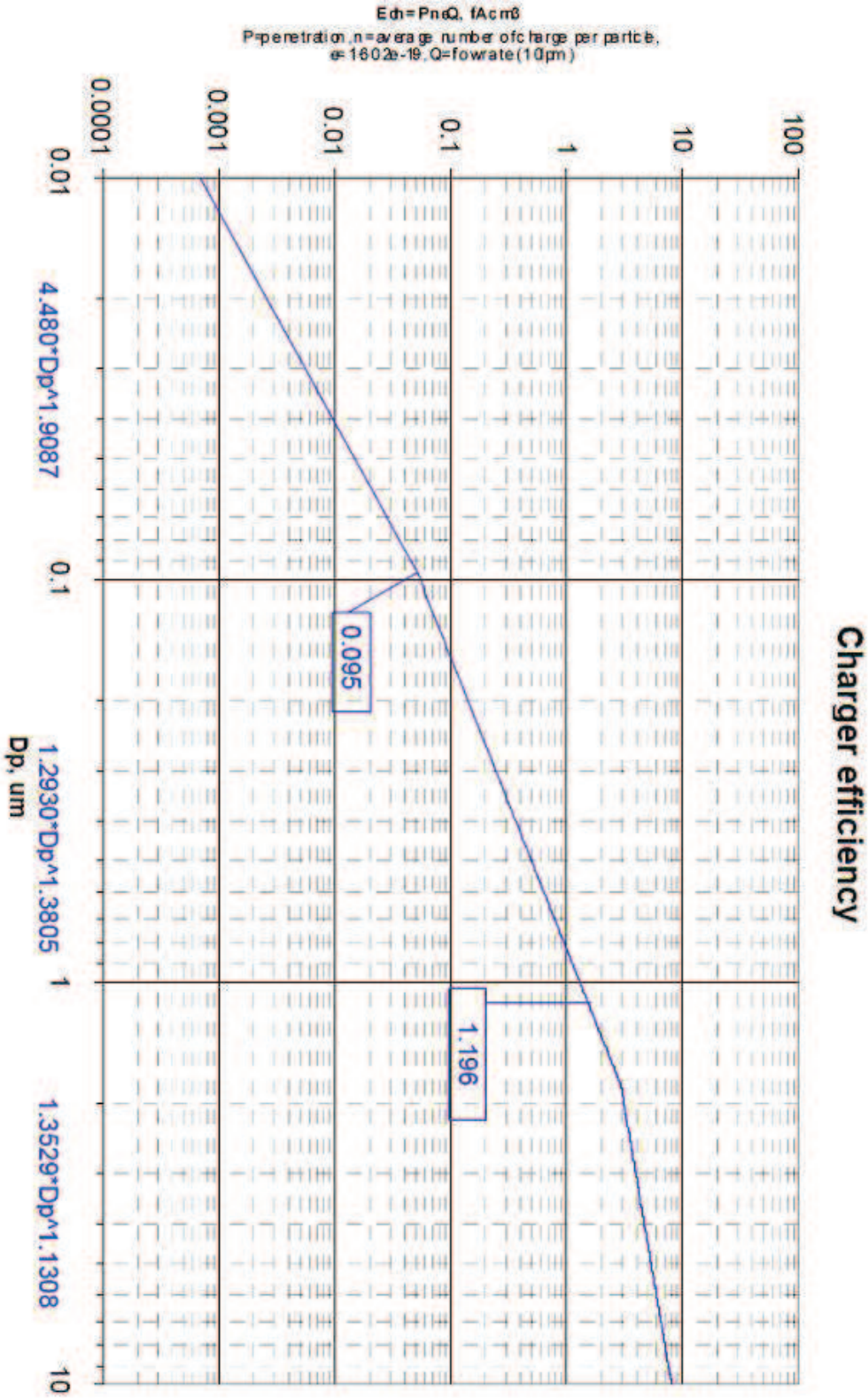








Courbe d'efficacité du chargeur de l'ELPI extrait de la documentation de l'appareil d'après les travaux de Marjamäki [1].



[1] Marjamäki, M., et al., *Performance evaluation of the Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI).* Journal of Aerosol Science, 1999. **31**(2): p. 249-261.

<u>ANNEXE 5</u>: Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Cu, Cr, Mg, Zn dans une matrice aluminium.

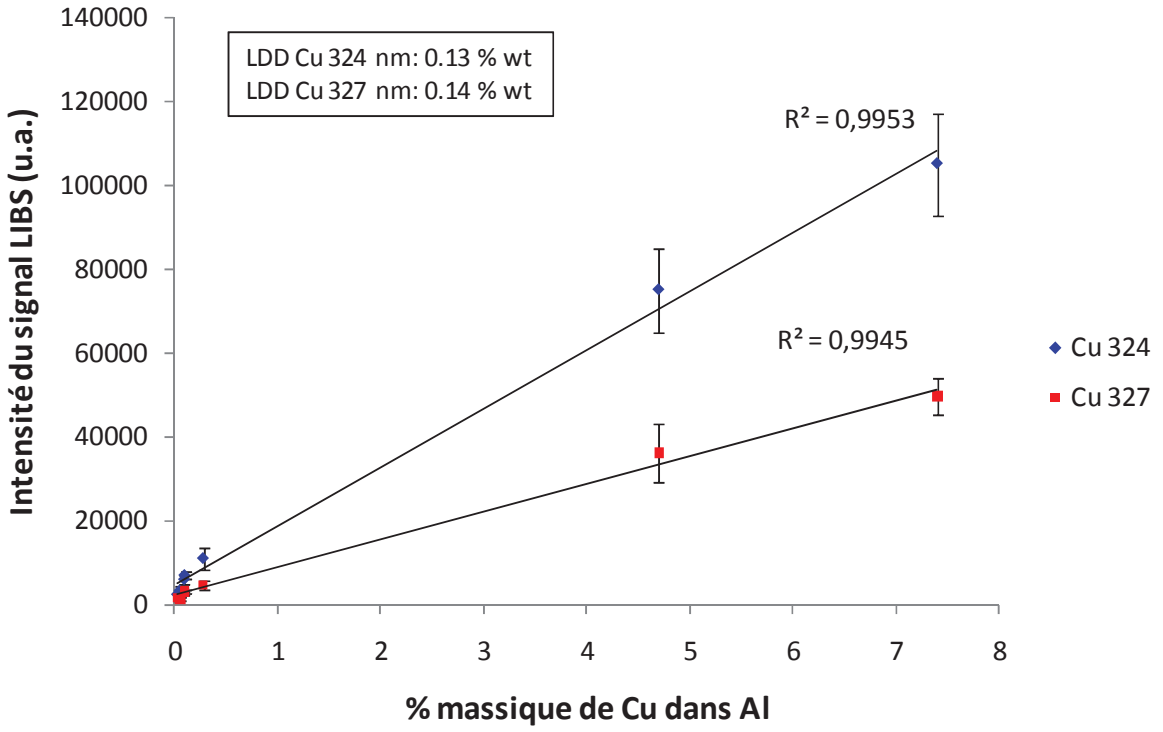


Figure 10: Courbes d'étalonnage LIBS pour Cu dans une matrice aluminium.

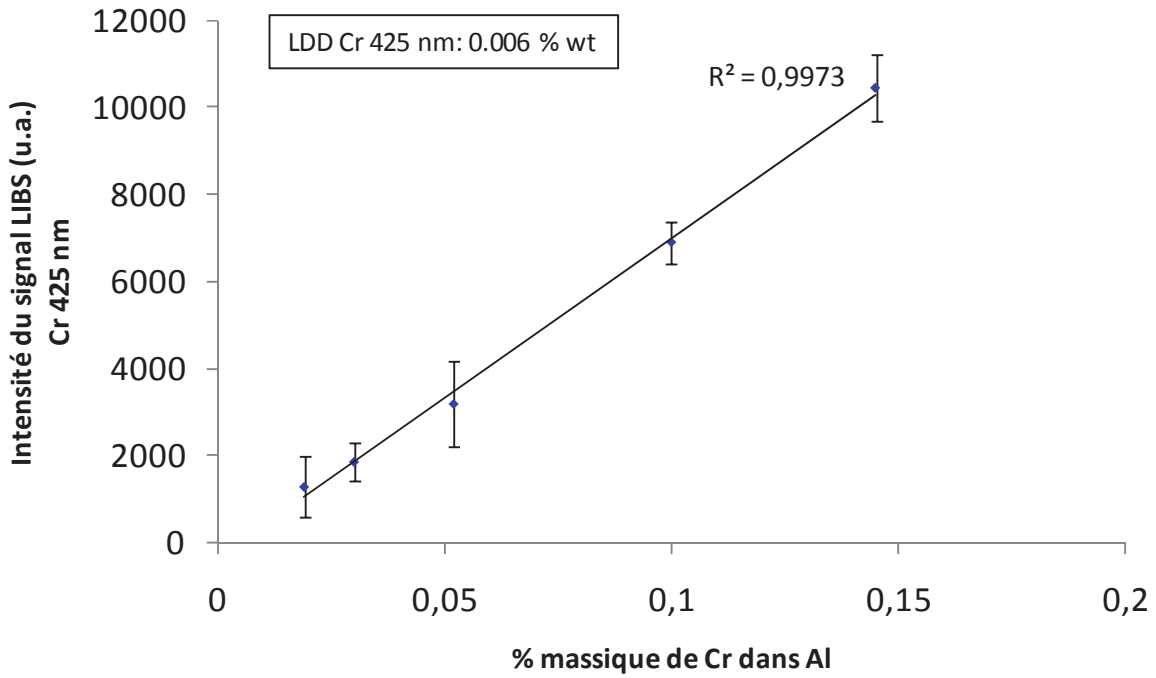


Figure 11: Courbe d'étalonnage LIBS pour Cr dans une matrice aluminium.

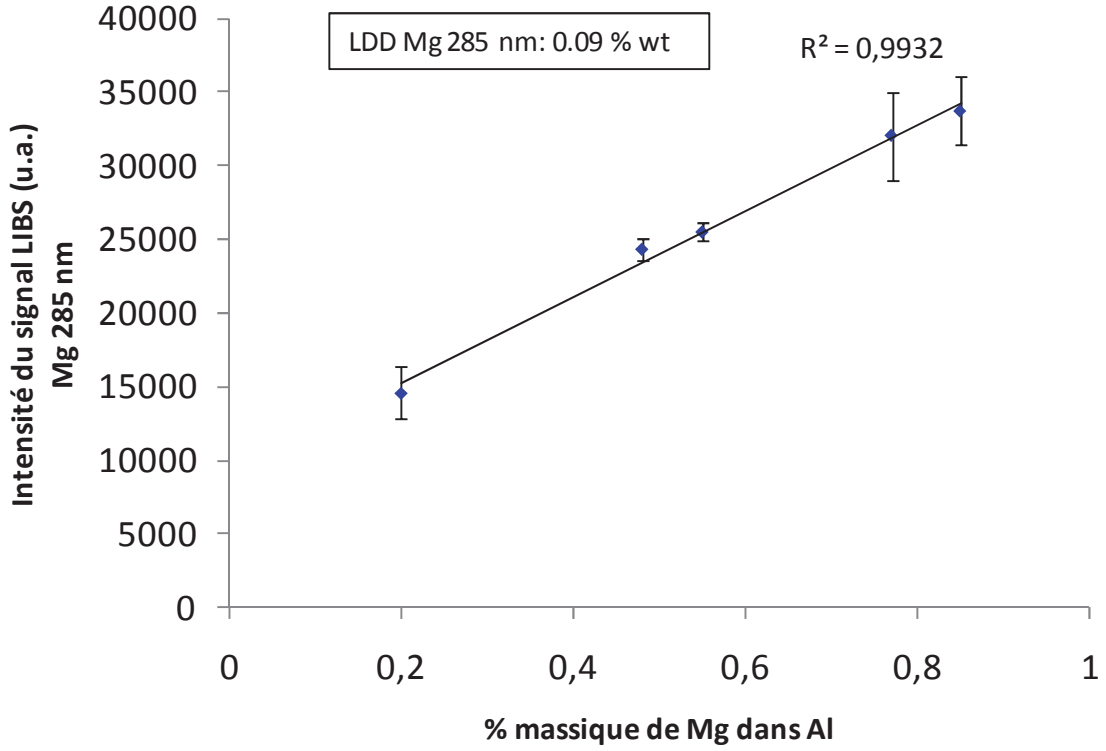


Figure 12: Courbe d'étalonnage LIBS pour Mg dans une matrice aluminium.

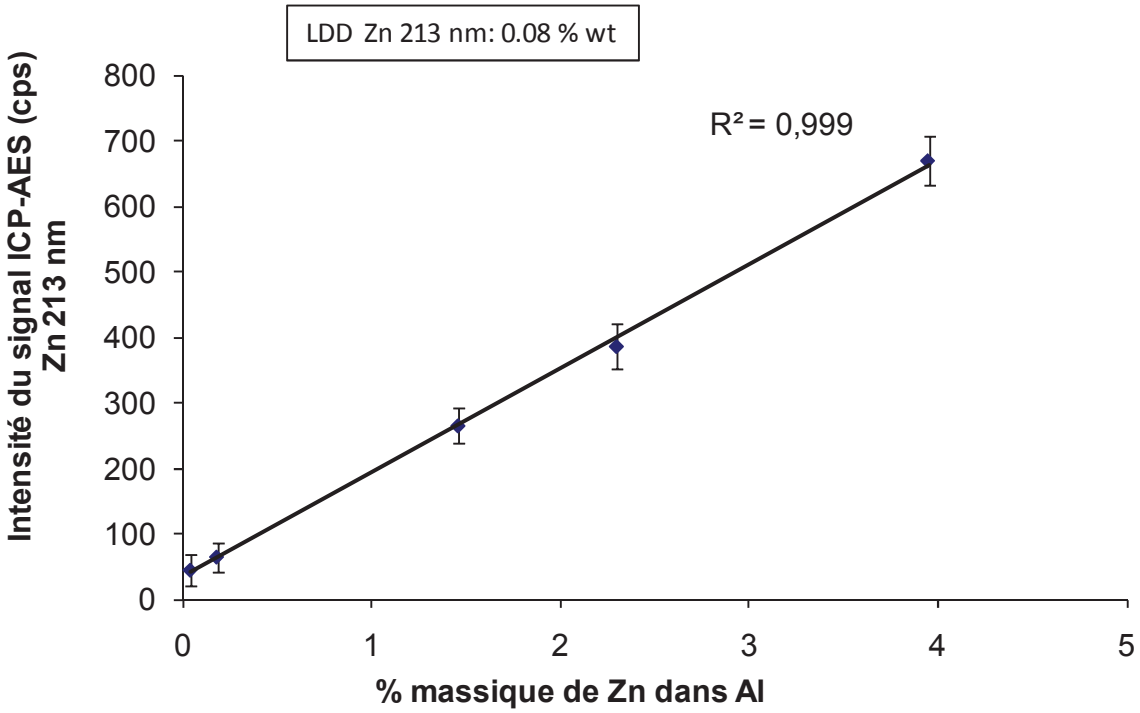


Figure 13: Courbe d'étalonnage LA-ICP-AES pour Zn dans une matrice aluminium.

<u>ANNEXE 6</u> : Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Zn dans une matrice laiton pour différentes configurations de la microsonde LIBS classique.

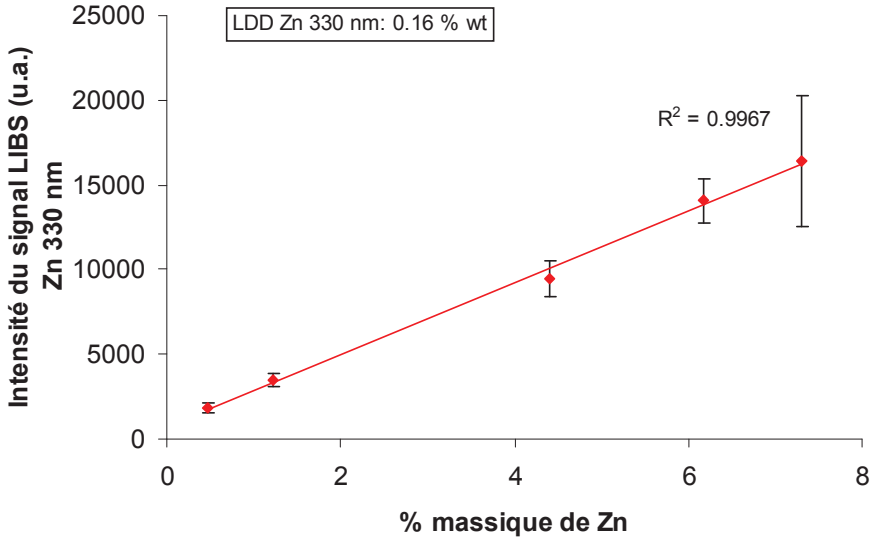


Figure 14: Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 1, énergie laser = 7.5 µJ, diamètre du spot = 3 µm, volume moyen de cratère = 20 µm^3)

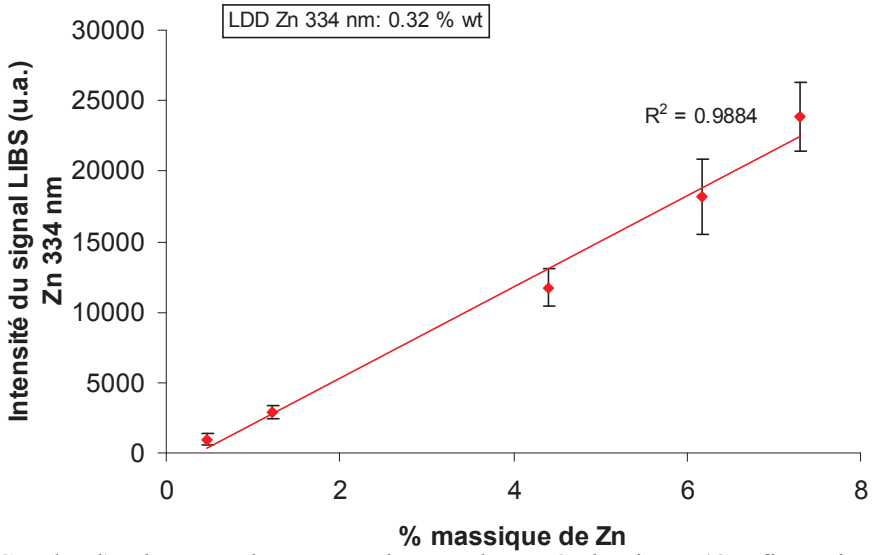


Figure 15: Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 2, énergie laser = 2.4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 µm^3)

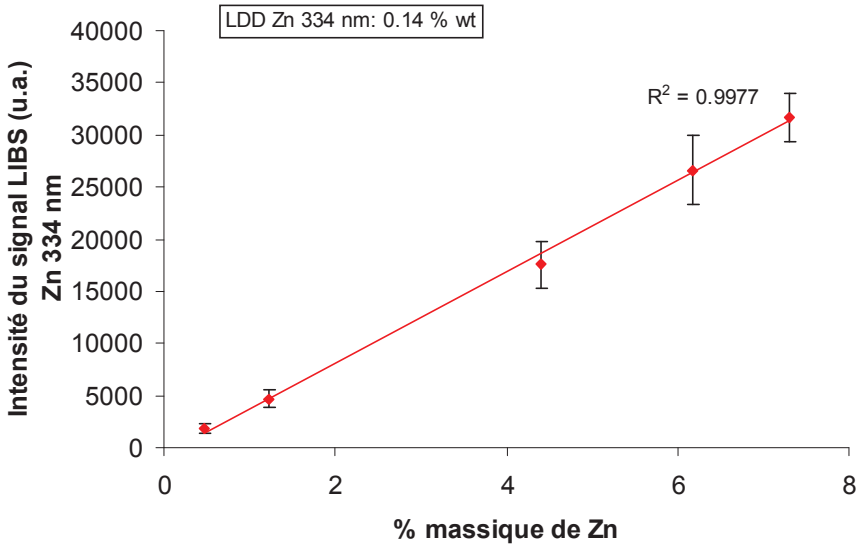


Figure 16: Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 3, énergie laser = 2.4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 µm^3)

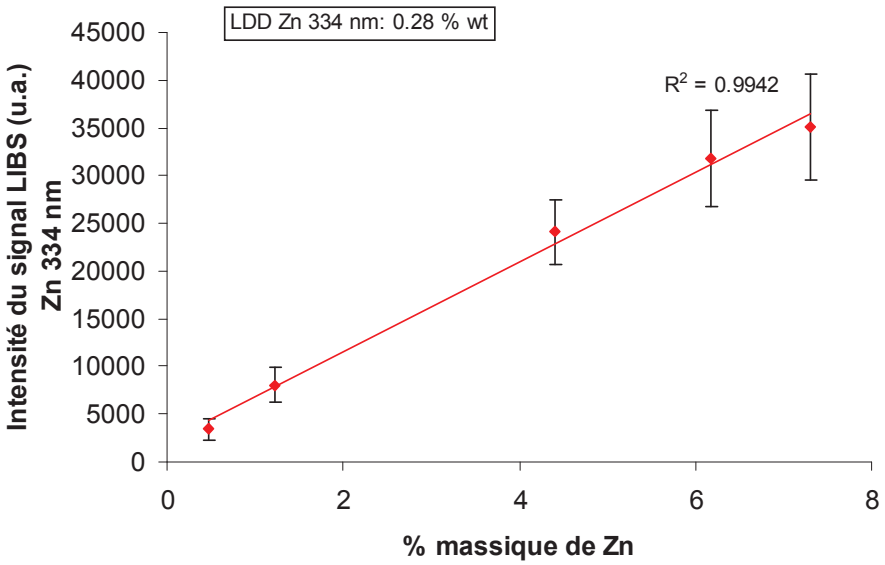


Figure 17: Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 4, énergie laser = 20 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 60 µm^3)

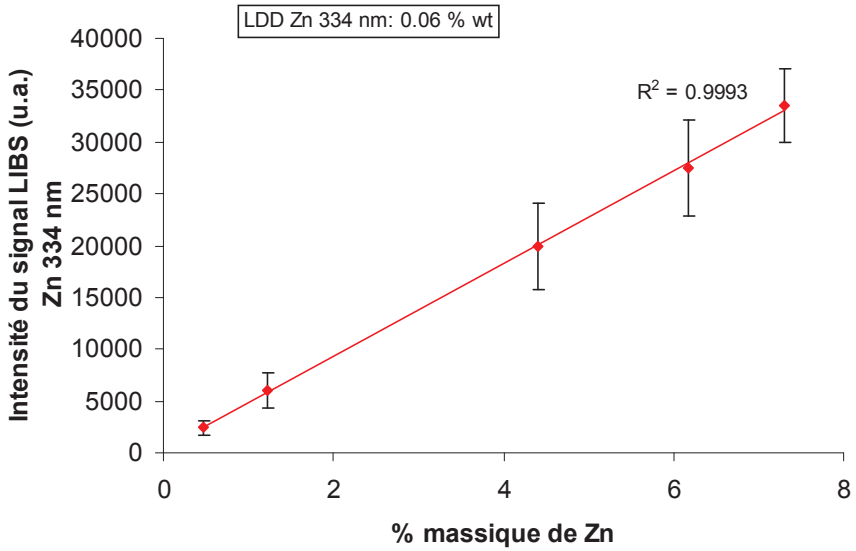


Figure 18: Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 5, énergie laser = 40 µJ, diamètre du spot = 10 µm, volume moyen de cratère = 450 µm^3)

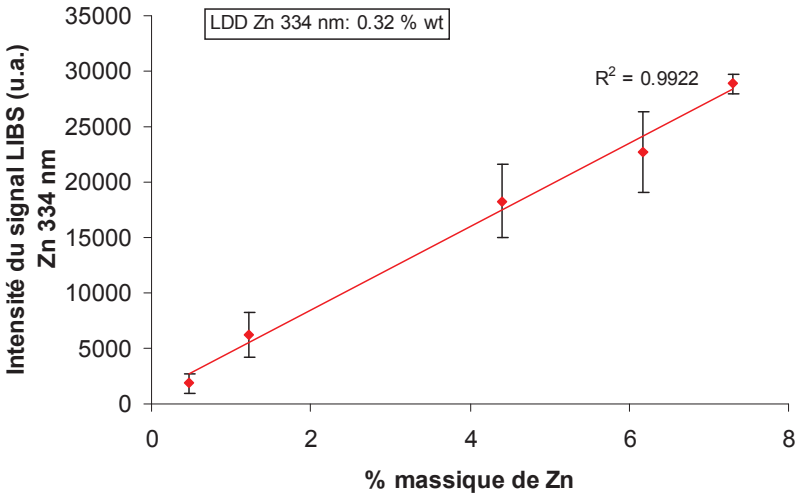


Figure 19: Courbe d'étalonnage de Zn par microsonde LIBS classique. (Configuration 6, énergie laser = 5.6 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 33 µm^3)

Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Sn dans une matrice laiton pour différentes configurations de la microsonde LIBS classique.

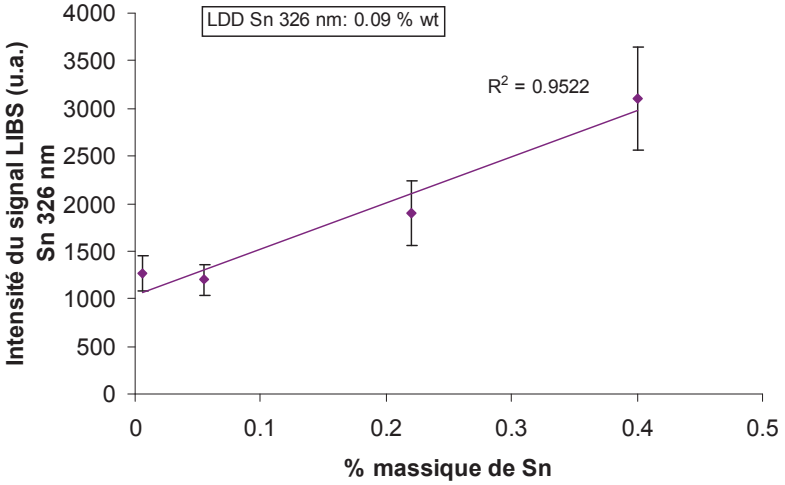


Figure 20: Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 1, énergie laser = 7.5 µJ, diamètre du spot = 3 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3)

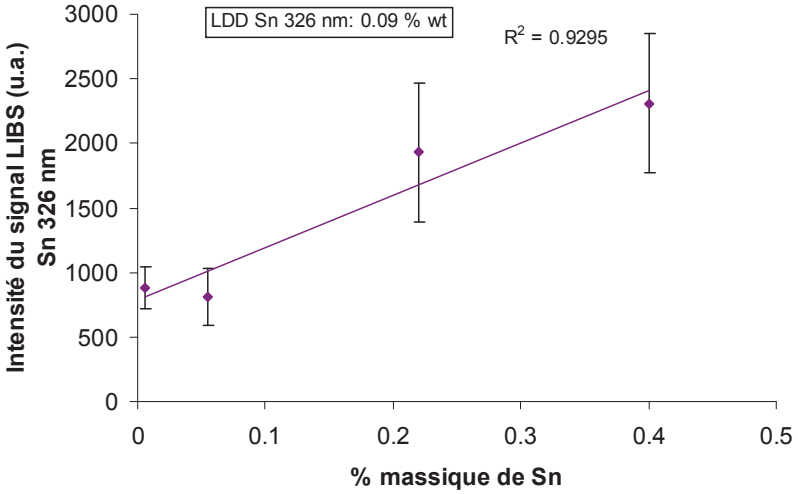


Figure 21: Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 2, énergie laser = 2.4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3)

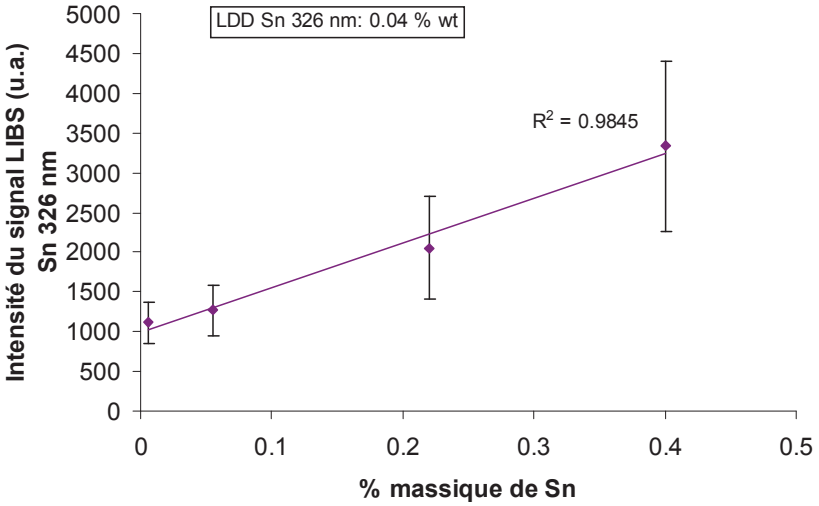


Figure 22: Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 3, énergie laser = 2.4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3)

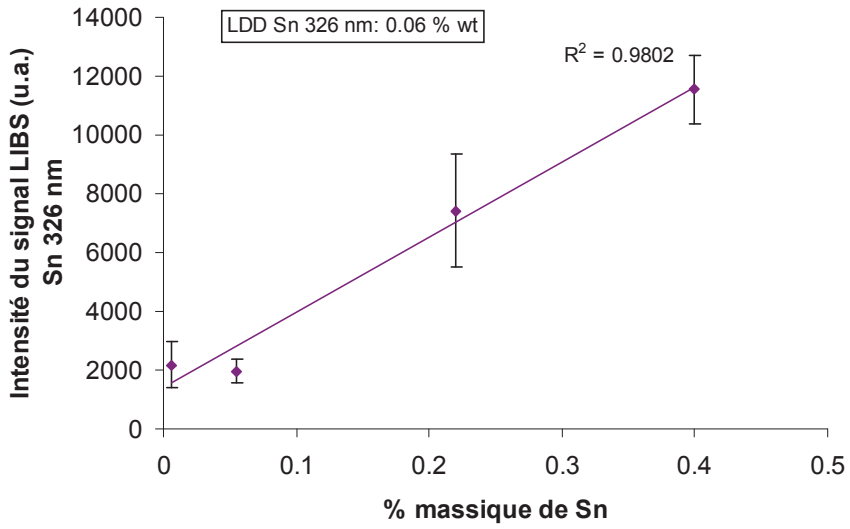


Figure 23: Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 4, énergie laser = 20 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 60 µm^3)

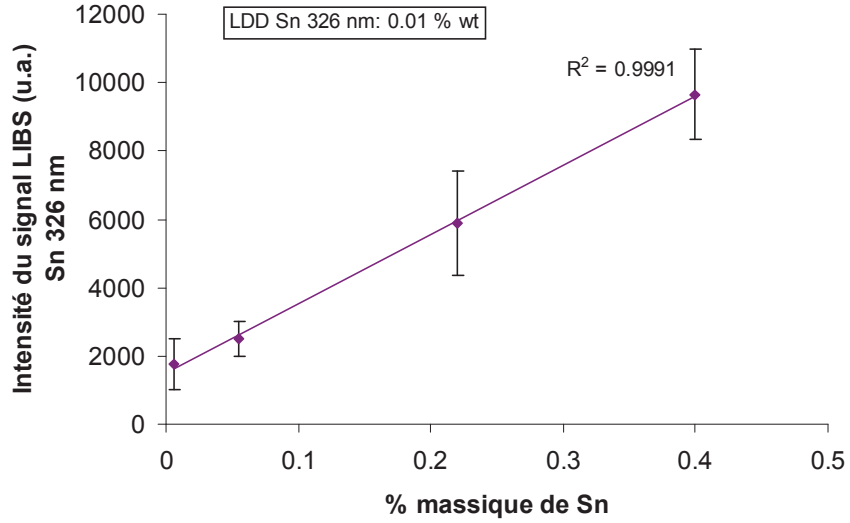


Figure 24: Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 5, énergie laser = 40 µJ, diamètre du spot = 10 µm, volume moyen de cratère = 450 µm^3)

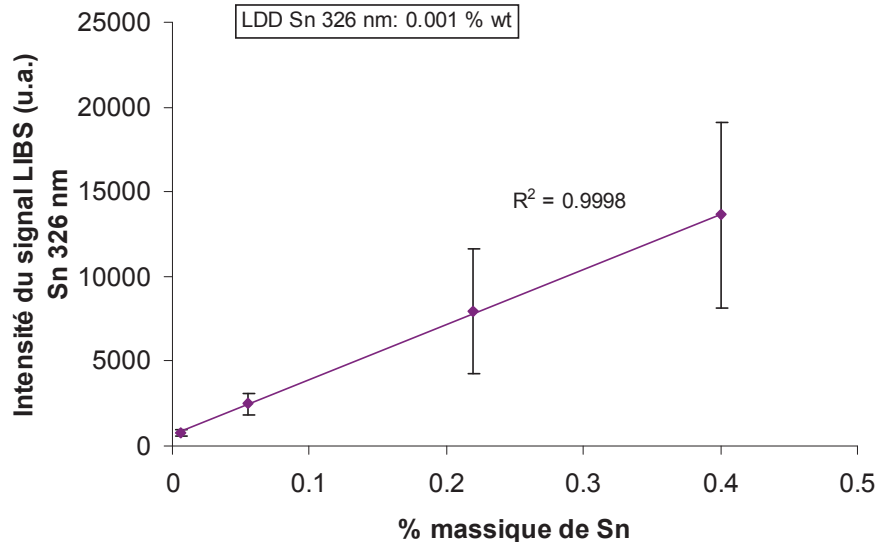


Figure 25: Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS classique. (Configuration 6, énergie laser = 5.6 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 33 µm^3)

Courbes d'étalonnage et limites de détection (LDD) de Pb dans une matrice laiton pour différentes configurations de la microsonde LIBS classique.

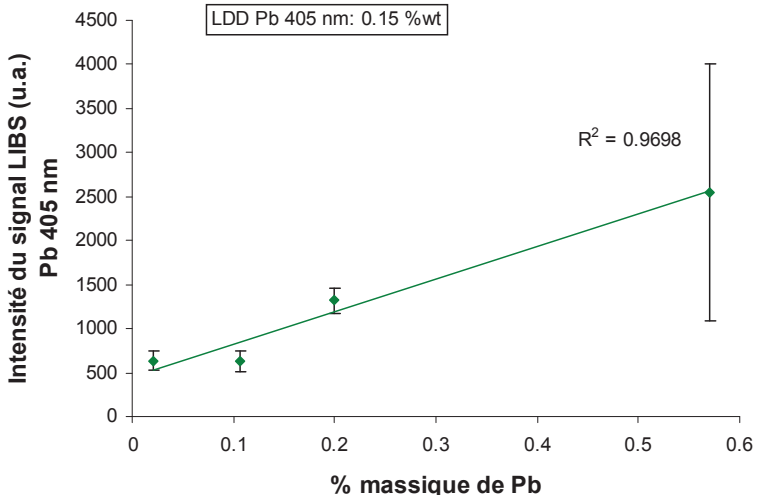


Figure 26: Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 1, énergie laser = 7.5 µJ, diamètre du spot = 3 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3)

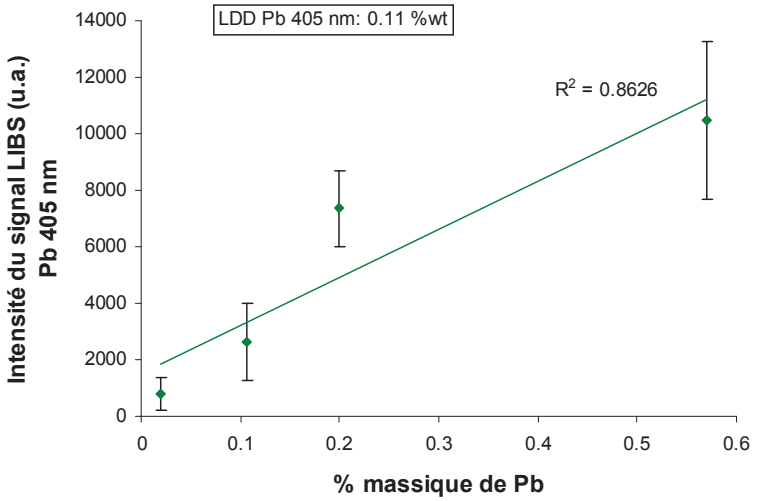


Figure 27: Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 2, énergie laser = 2.4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3)

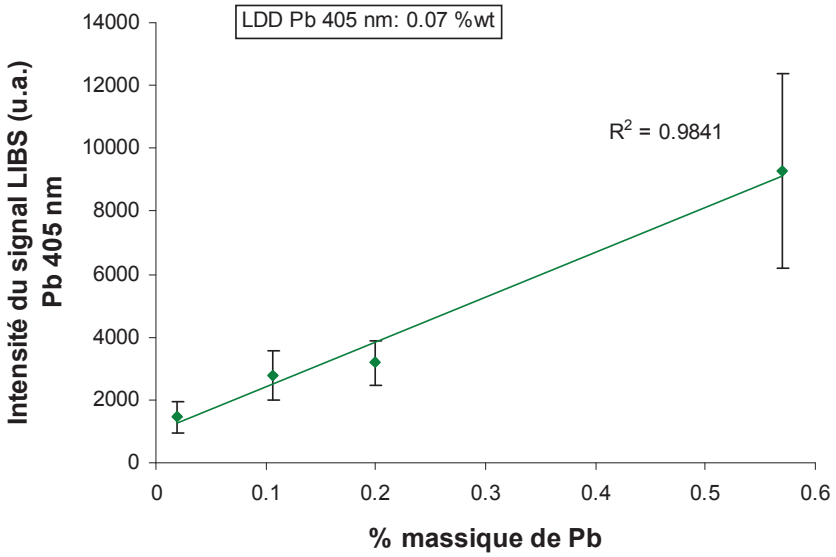


Figure 28: Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 3, énergie laser = 2.4 µJ, diamètre du spot = 4 µm, volume moyen de cratère = 20 μm^3)

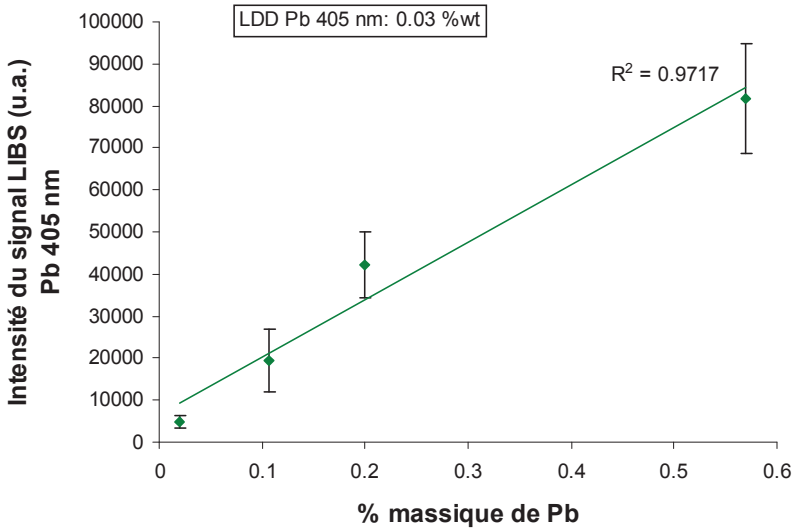


Figure 29: Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 4, énergie laser = 20 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 60 μm^3)

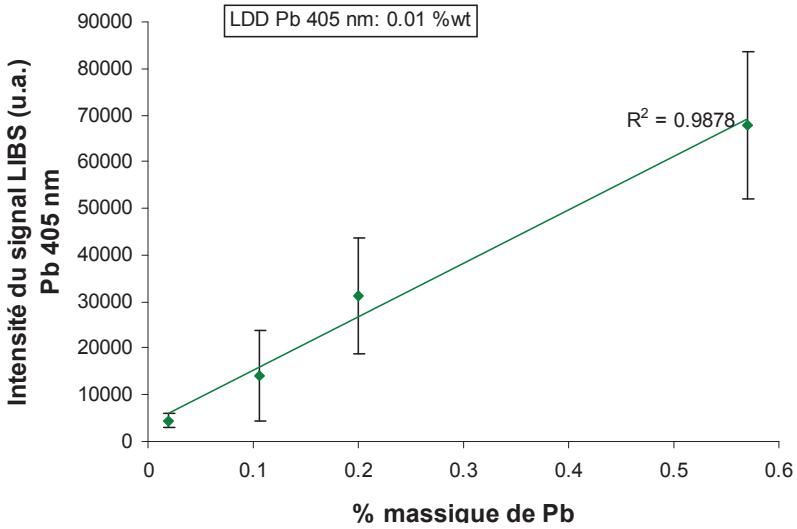


Figure 30: Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 5, énergie laser = 40 µJ, diamètre du spot = 10 µm, volume moyen de cratère = 450 μm^3)

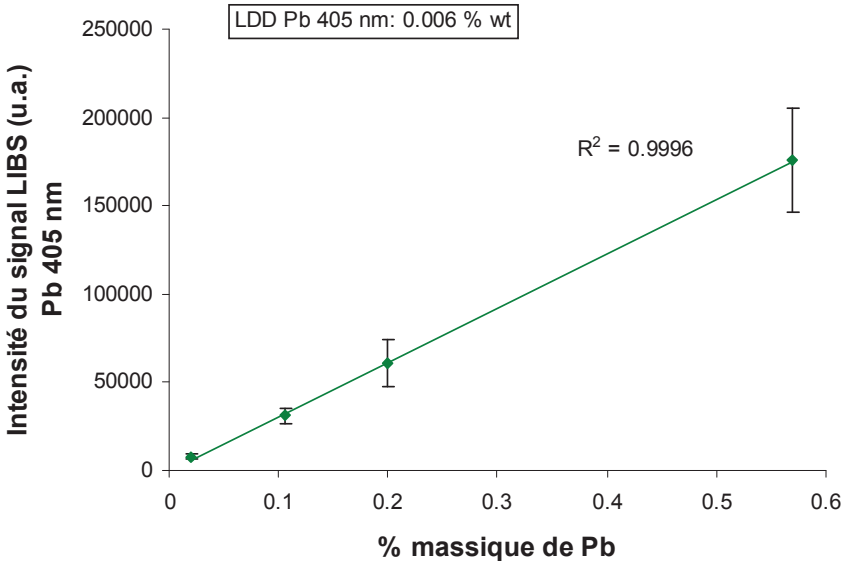


Figure 31: Courbe d'étalonnage de Pb par microsonde LIBS classique. (Configuration 6, énergie laser = 5.6 µJ, diamètre du spot = 5 µm, volume moyen de cratère = 33 μm^3)

ANNEXE 7: Courbes d'étalonnage en Sn et Pb obtenues sur des bronzes avec le système de microsonde LIBS développé dans les travaux présentés.

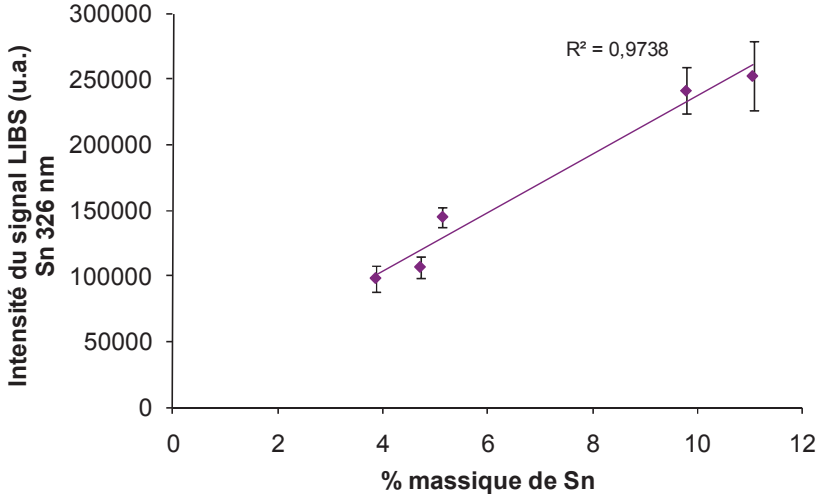


Figure 32: Courbe d'étalonnage de Sn par microsonde LIBS[1] sur une matrice bronze. (Fluence = 28 J.cm^{-2}, λ = 266 nm, 25 tirs laser accumulés par spectre, balayage de l'échantillon, 5 répétitions)

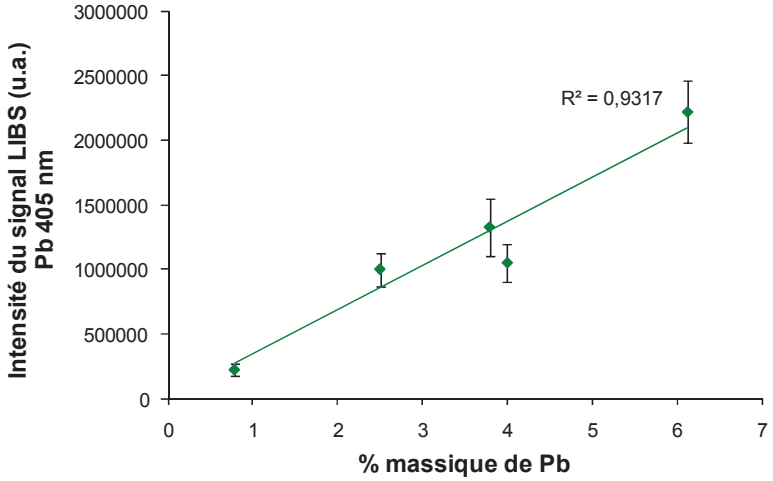


Figure 33: Courbe d'étalonnage de Pb avec la microsonde LIBS[1] sur une matrice bronze. (Fluence = 28 J.cm^{-2}, λ = 266 nm, 25 tirs laser accumulés par spectre, balayage de l'échantillon, 5 répétitions)

ANNEXE 8 : Propriétés physiques des gaz rares[2]

Gaz	Hélium	Néon	Argon	Krypton	Xénon
Masse (uma)	4,00	20,18	39,95	83,80	131,30
Potentiel d'ionisation (eV)	24,6	21,6	15,8	14,0	12,1
Viscosité @ 0°C (µPoise)	186,3	297,4	209,9	232,9	211,0
Masse volumique @ 15°C (kg.m^{-3})	0,169	0,853	1,67	3,55	5,58
Conductivité thermique @ 0°C (mW.m^{-1}. K^{-1})	142,640	45,803	16,360	8,834	5,192

[1] Système développé dans ce travail

[2] http://encyclopedia.airliquide.com

Etude expérimentale et modélisation des potentialités de la technique libs (ablation laser couplée à la spectroscopie) pour l'analyse directe des solides

Mots-clés: ablation laser; microanalyse; ICP-AES; ICP-MS; LIBS; aérosols; interaction laser/matière; plasma; analyse élémentaire.

L'utilisation de lasers est largement répandue dans le domaine de la microanalyse directe des solides. La matière vaporisée, en focalisant un faisceau laser de forte puissance sur la cible, peut être analysée soit par spectrométrie d'émission optique sur plasma induit (LIBS, acronyme anglais pour Laser Induced Breakdown Spectroscopy), soit par une source à plasma induit par haute fréquence couplée à la spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) ou à la spectrométrie de masse (ICP-MS). Avec une résolution spatiale à l'échelle microscopique, les techniques d'ablation laser permettent ainsi d'accéder à la composition élémentaire locale de la surface d'un matériau. Néanmoins, les performances analytiques de ces techniques pourraient être améliorées par l'utilisation combinée des informations LIBS et ICP afin également de comprendre et maîtriser davantage l'interaction laser/matière.
Dans ce but, ce travail a consisté à développer une technique de microanalyse par ablation laser couplée avec une détection en simultané par ICP et par LIBS afin d'étudier les potentialités analytiques de cet instrument pour cartographier la surface des matériaux. Les performances et les limitations de ce système ont été évaluées d'une part, en caractérisant les aérosols produits par ablation laser et d'autre part, en étudiant les signaux LIBS et ICP obtenus à partir d'un même prélèvement de matière. Le phénomène de fractionnement élémentaire rencontré sur des matrices critiques telles que le laiton a été mis en évidence en microablation malgré des caractéristiques de l'interaction laser/matière différente de la macroablation. Une méthode de correction, a posteriori, par l'efficacité d'extraction de la cellule d'ablation a été proposée afin de pallier ces effets limitatifs pour l'analyse quantitative. Une cellule d'ablation, optimisée à partir d'une étude de simulation numérique, a été développée afin de s'adapter aux applications de cartographies de surface. Les performances analytiques du système ont été évaluées en termes de stabilité (8-10%), de résolution spatiale (5 µm) et de limites de détection (de l'ordre de la ppm dans le solide avec un détecteur de masse). La complémentarité des mesures LIBS et ICP représente à la fois un outil de diagnostic de l'interaction laser/matière et un instrument d'analyse très complet grâce à la double détection qui permet de suivre simultanément des traces et des majeurs sur une large gamme d'éléments de la classification périodique.

Experimental study and modeling of LIBS potentialities (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) for direct solid sample analysis

Keywords: laser ablation; microanalysis; ICP-AES; ICP-MS; LIBS; aerosols; laser/matter interaction; plasma; elemental analysis.

Laser ablation is widely spread for solid sample microanalysis. A tightly focused laser beam allows direct sampling of matter, the ablated mass can then be analysed either with LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) or with an inductively coupled plasma source combined with an optical emission spectrometer (ICP-AES) or a mass spectrometer (ICP-MS). With spatial resolution down to the micron scale, laser ablation techniques permit local elemental analysis of sample surface. Nevertheless, analytical performances of such techniques could be improved by combining LIBS and ICP information to understand and control laser/matter interaction.
For this purpose, this work aimed to develop a microanalytical technique based on laser ablation coupled to simultaneous detection with LIBS and ICP to study analytical potentialities of such technique for elemental mapping of material surface. Performances and limitations of the system were studied on one hand, by characterizing laser-induced aerosols and on the other hand, by studying simultaneous LIBS and ICP signals. Elemental fractionation on critical matrices such as brass was evidenced in microablation despite a different laser/matter interaction compared with macroablation. A correction procedure a posteriori using the total extraction efficiency of the ablation cell was proposed to overcome this problem for quantitative analysis. An ablation cell, optimized from a numerical simulation study, was developed for mapping applications. Analytical performances were evaluated in terms of stability (8-10 %), spatial resolution (5 µm) and detection limits (in the ppm range with ICP-MS). The LIBS and ICP complementarity makes the double detection system a diagnostic tool for laser/matter interaction and an analytical instrument allowing simultaneous monitoring of traces and majors from a large element range of the periodic classification.