



HAL
open science

Analyse d'aérosols par méthodes LIBS sans étalonnage et LIBS couplée à une cellule radiofréquence utilisée comme piège à particules

Mohamed Boudhib

► **To cite this version:**

Mohamed Boudhib. Analyse d'aérosols par méthodes LIBS sans étalonnage et LIBS couplée à une cellule radiofréquence utilisée comme piège à particules. Autre [cond-mat.other]. Université d'Orléans, 2017. Français. NNT : 2017ORLE2011 . tel-01713110

HAL Id: tel-01713110

<https://theses.hal.science/tel-01713110>

Submitted on 20 Feb 2018

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.

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

GREMI - INERIS

THÈSE présentée par :
Mohamed BOUDHIB

soutenue le : **31 mars 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique des plasmas et Optique

**Analyse d'aérosols par méthodes LIBS sans
étalonnage et LIBS couplée à une cellule radio-
fréquence utilisée comme piège à particules**

THÈSE dirigée par :

Pr. Laïfa BOUFENDI

Professeur, Université d'Orléans, GREMI

RAPPORTEURS :

Pr. Khaled HASSOUNI

Professeur, Université Paris XIII, LSPM

Dr. Tatiana ITINA

Directeur de recherche, CNRS, L. Hubert
Curien

JURY :

Dr. Stéphane MAZOUFFRE (Président)

Directeur de recherche, CNRS, ICARE

Dr. Jörg HERMANN

Directeur de recherche, CNRS, LP3

Dr. Christophe DUTOUQUET

Ingénieur de recherche, INERIS

Dr. Jean-Pascal BORRA

Directeur de recherche, CNRS, LPGP

Dr. Olivier SUBLEMONTIER

Ingénieur de recherche, CEA

Remerciements

Me voilà enfin à la dernière page rédigée de ma thèse malgré qu'elle présente le premier contenu du manuscrit. Aujourd'hui, elle marque l'aboutissement de plus de trois années de travail à l'INERIS et je vais essayer d'adresser à travers elle mes remerciements aux personnes avec qui j'ai interagi durant ma thèse.

Mes remerciements les plus sincères vont tout d'abord à Christophe Dutouquet qui a encadré ce travail et qui m'a guidé tout au long de cette aventure. Christophe, je te suis reconnaissant de m'avoir soutenu tout le temps, lorsque ça fonctionnait, lorsque ça fonctionnait moins et surtout lorsque tout tombait en panne. Je te remercie pour ton honnêteté et pour ta persévérance, surtout quand tout ne se déroulait pas comme on le prévoyait. Je te remercie aussi pour tout ce qui ne fait pas partie de notre travail scientifique ; particulièrement toutes nos « geekeries », tous nos points, presque quotidiens, sur l'actualité des jeux-vidéo, du cinéma et High-Tech. Je pense que la dernière étape de la rédaction était très lourde, alors je te remercie pour tout le temps que tu as passé à réfléchir, lire, corriger, relire, ... mon manuscrit, et même sur ton temps personnel. Je te dois une immense reconnaissance et j'espère *que la force soit avec toi*.

Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Laïfa El Hadi Boufendi, sans qui cette thèse n'aurait pas eu lieu. Merci El Hadi pour m'avoir fait confiance en me permettant de participer aux travaux que tu as entamés depuis plusieurs années sur les réacteurs radiofréquence. Merci de m'avoir conseillé durant toutes ces années, merci d'avoir été toujours disponible pour répondre à mes requêtes et résoudre toutes sortes de problèmes que je rencontrais. Je te suis reconnaissant pour tout le temps que tu as passé à m'aider pour la relecture et la correction du manuscrit et même après tu continues toujours à être très disponible. Je remercie également Marie Hénault pour les discussions intéressantes qu'on a échangées, ainsi que pour ta disponibilité et tes déplacements à l'INERIS, pour nos expériences durant ma thèse. Merci pour tes conseils et ton aide lors des différentes étapes de ce travail de thèse.

Puis, je remercie également Jörg Hermann de m'avoir permis d'utiliser son modèle pour les besoins de la première partie de la thèse. Merci Jörg pour ta disponibilité et ta patience lors de nos conversations téléphoniques. Je te remercie aussi pour tous tes conseils sur les communications scientifiques que j'ai effectuées et pour ton attention et tes remarques à la lecture du manuscrit en tant que membre du jury.

Ce travail de thèse a été effectué à l'INERIS, je remercie Olivier Aguerre-Chariol responsable de l'unité NOVA, sans qui plusieurs situations n'auraient jamais pu se débloquer. Merci Olivier pour ta disponibilité et pour tes conseils. Je remercie aussi toutes les personnes du GREMI qui ont assisté à ma soutenance, et que je n'ai pas eu le temps de croiser avant.

J'adresse mes sincères remerciements à Khaled Hassouni et Tatiana Itina d'avoir accepté d'être rapporteurs et pour l'avoir réalisé avec rigueur et attention. Je remercie également chaleureusement Stéphane Mazouffre, Jean-Pascal Borra et Olivier Sublemontier d'avoir accepté de faire partie du jury et pour leur attention, leurs remarques et conseils judicieux à la lecture de ce manuscrit.

L'équipe LIBS à l'INERIS ne comptait que deux personnes, Christophe Dutouquet et moi-même, et ce travail de thèse était fortement expérimental. Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long de ces années. Merci à Olivier Le Bihan pour tes nombreuses contributions, pour le matériel et pour toutes les discussions très intéressantes que nous avons échangées. Ensuite, Christophe Bressot, l'encyclopédie vivante ! Merci Christophe pour toutes les discussions et les réflexions que nous avons eues. Merci pour ta disponibilité et pour ta bonne humeur. Je tiens aussi à remercier sincèrement Morgane Dalle et Laurent Meunier, tous les deux vous avez rempli un rôle unique au sein de l'INERIS, j'ai eu la chance de croiser des personnes telles que vous à NOVA. Merci Morgane pour ta disponibilité que ce soit sur le plan professionnel ou personnel et humain. Merci pour toutes les discussions que nous avons échangées, merci pour toutes les fois où tu m'as aidé à débloquer des situations compliquées. Sans oublier Laurent Meunier, et toutes les discussions que nous avons échangées au resto et au bureau. Je te suis reconnaissant pour toutes les réflexions expérimentales et théoriques que nous avons partagées, tes conseils et ta disponibilité m'ont été d'une grande aide. Je remercie aussi Patrice Delalain pour les discussions intéressantes et sa bonne humeur quotidienne. Merci aussi Patrice pour tes visites au labo qui me stimulaient en période de pannes. Puis je remercie Claudine Doucet pour ton aide et ta disponibilité. Merci pour ta bonne humeur et ta compréhension quotidiennes. Enfin, un grand merci à Emeric Fréjafon, Jacques Bouillard, Tanguy Amodéo, Christine Couverchel, Olivier Delmas, toutes les équipes de l'unité NOVA, tous les doctorants de l'INERIS et à toutes personnes de l'INERIS avec qui j'ai eu des interactions durant ma thèse.

Les choses auraient sans doute été plus difficiles sans l'aide de mes proches qui m'ont soutenu jour après jour, dès le début et jusqu'à la fin. Je remercie mes Parents sans qui je n'aurai jamais pu réussir ce travail. Un grand merci à mes chers Ikram et Idris qui partagent ma vie, qui m'ont encouragé tout au long de ce travail et qui m'ont épaulé chaque jour pour me motiver et m'encourager à donner le meilleur de moi-même. Merci à vous pour votre soutien sans faille, vos aides, vos encouragements, et votre patience ... Merci pour tous les sacrifices...

Sommaire

Introduction	15
Chapitre 1 Généralités sur les aérosols et les nanoparticules.....	19
1.1 Les aérosols.....	19
1.2 Les nanoparticules	20
1.2.1 Intérêt et spécificité des nanoparticules	20
1.2.2 Propriétés des particules nanométriques.....	22
1.3 Impact sanitaire : toxicologie des aérosols et des nanoparticules	24
1.4 Caractérisation et métrologie des particules	25
1.4.1 Concentration	25
1.4.2 Granulométrie	26
1.4.3 Composition chimique	27
Chapitre 2 Application de la technique LIBS à l'analyse des aérosols	29
2.1 Principe.....	29
2.2 Le plasma induit par laser.....	30
2.3 Paramètres du plasma	30
2.4 Spectrométrie d'émission du plasma induit par laser	33
2.5 Analyse LIBS des aérosols et des particules	35
2.5.1 Analyse élémentaire des particules et des aérosols par LIBS.....	35
2.5.2 Analyse quantitative des particules par LIBS sans étalonnage.....	38
2.5.3 Piégeage et pré-concentration des particules	39
2.6 Piégeage des particules dans un plasma radio-fréquence basse pression.....	41
2.6.1 Les plasmas basse pression	41

2.6.2	Les plasmas poudreux.....	42
2.6.3	Comportement d'une particule dans un plasma	43
2.6.4	Mécanismes de piégeage des particules dans un plasma	47
Chapitre 3 Matériel et dispositifs expérimentaux.....		53
3.1	Matériel LIBS	53
3.1.1	Laser	53
3.1.2	Spectromètres	54
3.1.3	Caméra CCD intensifiée	56
3.2	Matériel d'aérosolisation et de caractérisation des particules	57
3.2.1	Agitateur vortex.....	57
3.2.2	Générateur de nanoparticules par arc électrique « Spark Generator ».....	58
3.2.3	L'analyseur SMPS.....	60
3.2.4	Analyseur APS.....	63
3.3	Dispositifs expérimentaux	64
3.3.1	Banc dédié aux mesures LIBS sans étalonnage	64
3.3.2	Dispositif dédié au couplage de la technique LIBS et du plasma RF	70
Chapitre 4 Détermination de la composition relative via LIBS sans étalonnage		75
4.1	Choix du gaz du fond	76
4.2	Procédure de simulation de l'émission du plasma	79
4.2.1	Initiation d'un plasma dans un gaz	79
4.2.2	Modèle de radiation	80
4.2.3	Algorithme de calcul	82
4.3	Résultats de l'analyse d'alumine par CF-LIBS.....	86
4.3.1	Composition du plasma à l'ETL	86
4.3.2	Comparaison des spectres mesurés et des spectres calculés	88
4.3.3	Densité électronique et température.....	91
4.3.4	Composition chimique relative de l'aérosol.....	93
4.4	Conclusion.....	94

Chapitre 5	Analyse des particules par LIBS couplée à une cellule plasma radio-fréquence basse pression	97
5.1	Étude paramétrique du signal LIBS.....	99
5.1.1	Influence de la fréquence de répétition du laser sur le signal.....	99
5.1.2	Influence de la pression et de la nature du gaz sur l'évolution temporelle du signal	103
5.2	Continuum du plasma LIBS.....	109
5.3	Évaluation du volume d'échantillonnage.....	112
5.4	Limites de détection	113
5.5	Conclusion.....	115
	Conclusion et perspectives.....	117
	Bibliographie.....	121

Table des figures

Figure 1.1 - Schéma de principe d'un compteur à noyau de condensation	25
Figure 1.2 - Schéma d'un analyseur de mobilité électrique différentiel	27
Figure 2.1 - Illustration du caractère transitoire du plasma LIBS. t_g représente le délai entre l'impulsion laser et l'ouverture de la fenêtre d'acquisition, Δt_g est la durée d'acquisition du signal.	34
Figure 2.2 - Rapport signal sur fond (peak to base) de la raie Cu I 324.7 nm en fonction du diamètre au cube des particules. Chaque point correspond à la moyenne d'émission des particules détectées individuellement [61]	37
Figure 2.3 - Image d'un plasma poudreux naturel (a) : les anneaux de Saturne, et industriel (b) : réacteur plasma radiofréquence.....	43
Figure 2.4- Illustration d'une particule plongée dans un plasma	44
Figure 2.5 -Illustration d'une particule sphérique immergée dans un plasma soumis aux charges négatives et positives.	45
Figure 2.6 - Comparaison des différentes forces agissant sur une particule sphérique en fonction de son rayon d'après K. De Bleecker [97]	51
Figure 2.7 - Illustration des différentes forces agissant sur des particules dans une décharge capacitive.....	52
Figure 3.1 - Schéma du système optique du spectromètre à échelle Mechelle 5000 [98].....	55
Figure 3.2 - Monochromateur iHR 320 et schéma de la configuration Czerny-Turner	56
Figure 3.3 - Schéma de la caméra CCD intensifiée Andor iStar [99]	57
Figure 3.4 - Schéma de principe de la mise en suspension par agitation [100].....	58
Figure 3.5 - Schéma de principe d'un générateur par arc électrique	59
Figure 3.6 - Photo du générateur par arc électrique (Palas, GFG 1000)	59
Figure 3.7 - Photographie d'un SMPS [102].....	60
Figure 3.8 - Schéma de fonctionnement d'un spectromètre SMPS [102]	61
Figure 3.9 - Principe de fonctionnement de l'analyseur de mobilité électrique [102]	62
Figure 3.10 - Photographie du compteur de particule à noyaux de condensation TSI, modèle CPC 3775 [105].....	63
Figure 3.11 - Photographie de l'analyseur APS TSI [106]	63
Figure 3.12 - Schéma de fonctionnement d'un APS [106].....	64
Figure 3.13 Schéma du dispositif expérimental CF-LIBS.....	65

Figure 3.14 - Cellule d'analyse du banc LIBS sans étalonnage. L'aérosol circule selon l'axe vertical. Le laser arrive sur l'axe horizontal, de gauche, pour être focalisé au centre de la cellule.	67
Figure 3.15 - Exemple d'une fonction de transfert.....	68
Figure 3.16 - Exemple d'une calibration en intensité	69
Figure 3.17 - Schéma du dispositif expérimental LIBS-RF.....	70
Figure 3.18 - Photographie (a) et représentation 3D (b) de la cellule radiofréquence basse pression.....	71
Figure 3.19 - Illustration du principe de l'injecteur.....	72
Figure 3.20 - Photographie de l'injecteur adapté au prélèvement des particules d'aérosols .	73
Figure 4.1 - Évolution temporelle du rapport signal sur bruit des raies d'émission des particules d'alumine analysées sous argon.....	78
Figure 4.2 - Évolution temporelle du rapport signal sur bruit des raies d'émission des particules d'alumine analysées sous hélium	79
Figure 4.3 - Illustration du modèle à deux zones. (a) Schéma d'un plasma sphérique composé de deux zones. (b) Distribution spatiale des paramètres du plasma sur les deux zones. (adaptée de [5])	81
Figure 4.4 - Schéma de la boucle itérative de calcul principale (a), chaque paramètre du plasma est calculé à l'aide de la boucle (b) en variant uniquement le paramètre à calculer [117]	84
Figure 4.5 - Densités des espèces présentes dans le plasma à l'ETL à pression atmosphérique, en fonction de la température [5].....	87
Figure 4.6 - Spectre d'émission d'un plasma d'aérosol d'alumine-hélium enregistré 1.25 μ s après l'impulsion laser [5].....	88
Figure 4.7 - Comparaison des raies mesurées (en noir, acquisition à $t = 1.25 \pm 0.25 \mu$ s) et des raies calculées (en rouge) pour des raies Al (a), Al + (b et c) et O (d)	89
Figure 4.8 - Spectre mesuré (en noir, à $t = 0.6 \mu$ s) et spectre calculé (en rouge) pour un plasma non uniforme et hors équilibre de la raie He I 587 nm	90
Figure 4.9 - Raie d'émission He I 667.8 nm mesurée à différents délais (symboles) et la raie calculée correspondante (lignes continues).....	91
Figure 4.10 - Graphique de Saha-Boltzmann de l'aluminium pour des spectres enregistrés à différents délais	92
Figure 4.11 - Densité électronique (cercles remplis) et température (carré vidé) en fonction du temps d'enregistrement.....	93
Figure 4.12 - Composition d'un aérosol d'alumine déduit de l'analyse CF-LIBS à différents délais d'enregistrement.....	94

Figure 5.1 - Illustration schématique du principe du couplage de la technique LIBS à une cellule plasma RF basse pression et comparaison avec une analyse LIBS en flux.....	98
Figure 5.2 - Raies d'émission du zinc Zn d'une poudre d'oxyde de zinc ZnO (a et b) et raies d'émission de l'hydrogène H d'une poudre de mélamine formaldéhyde C ₃ H ₆ N ₆ (c et d) enregistrées à des fréquences de répétition laser de 20 Hz (a et c) et 0,5 Hz (b et d).....	100
Figure 5.3 - Série d'images illustrant la perturbation d'un nuage de particules de mélamine formaldéhyde par un tir laser.....	102
Figure 5.4 - Évolution du rapport signal sur bruit des raies C I 247.8 nm et H I 656.28 des particules de mélamine formaldéhyde en fonction de la pression d'argon (Ar), à une fenêtre d'intégration $t_g=10 \mu s$	104
Figure 5.5 - Évolution temporelle des raies C I 247.8 nm (a), H I 656 nm (b) et Zn I 481 nm en fonction de la pression dans un plasma RF d'argon. Acquisition effectuée à une fenêtre d'intégration de 1 μs	106
Figure 5.6 - Évolution temporelle des raies C I 247.8 nm (a) et H I 656 nm (b) en fonction de la pression dans un plasma RF d'hélium. Acquisition effectuée à une fenêtre d'intégration de 1 μs	108
Figure 5.7 - Synchronisation du signal de la photodiode (jaune, haut) détectant l'impulsion laser avant la focalisation, et du signal Q-Switch OUT (bleu, bas) servant de déclencheur de l'acquisition.....	110
Figure 5.8 - Intensité des raies de zinc Zn I 481 nm, Zn I 472.2 nm et Zn I 468 nm, et l'intensité du fond continu moyen du plasma à différents délais d'acquisition. La fenêtre d'intégration a été fixée à 100 ns et les points correspondent à l'accumulation de 20 tirs laser (voir Figure 5.9).....	111
Figure 5.9 - Spectres de l'évolution temporelle pour des délais 0-900 ns, intégrés sur une fenêtre de 100 ns. Chaque spectre correspond à une accumulation de 20 tirs laser.....	111
Figure 5.10 - Granulométrie (SMPS) d'un aérosol de TiO ₂ généré par arc électrique.....	114

ABRÉVIATIONS

APS : Aerodynamic Particle Sizer	63
AToF-MS : Aerosol Time of Flight Mass Spectrometry	28
CF-LIBS : Calibration-Free LIBS	38, 39, 75
CNC : Compteur à Noyaux de Condensation	25, 60
CPC : Condensation Particle Counter	25
DMA : Differential Mobility Analyzer	26, 60
ELPI : Electrical Low Pressure Impactor	26
GC-MS : Gas Chromatography Mass Spectrometry	28
GREMI : Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés	16
ICP-AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry	28
ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	28
INERIS : Institut National de l'Environnement industriel et des RISques	16
LIBS : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy	passim
LP3 : Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques	16, 17
LPI : Low Pressure Impactor	26
MEB : Microscope Électronique à Balayage	27
MET : Microscope Électronique à Transmission	27
NOVA : Innovation pour la mesure	16
SMPS : Scanning Mobility Particle Size	60
ToF-MS : Time of Flight Mass Spectrometry	28
XRF : X-Ray Fluorescence	28

Introduction

Les nanotechnologies et la production des nanoparticules sont en plein essor depuis plusieurs années. Cet essor de l'activité industrielle des « nano » est essentiellement dû aux nouvelles propriétés physico-chimiques qui se manifestent à l'échelle nanoscopique. En effet, les objets nanostructurés ne se comportent pas comme les phases classiques de la matière. Ils peuvent être un atout majeur mais aussi un danger potentiel, car leurs nouvelles propriétés s'accompagnent de nouveaux risques de par leur toxicité ou leur capacité d'inflammation. Ainsi, des nouveaux défis de détection et caractérisation des particules liés à des problématiques de contrôle de procédés, de sécurité des espaces de travail et de surveillance de l'environnement sont apparus.

Des techniques existantes permettent de répondre aux nouveaux besoins de détection et de caractérisation des particules. Parmi ces techniques, certaines permettent de déterminer la densité des particules en temps réel, comme par exemple les compteurs à noyaux de condensation. D'autres permettent de déterminer la granulométrie des particules en continu, comme par exemple l'analyseur de mobilité électrique ou l'impacteur en cascade. Pour certaines propriétés, telles que la composition chimique et la concentration, les techniques actuelles nécessitent un prélèvement d'échantillons pour effectuer des analyses différées en laboratoire, ce qui implique une durée d'analyse importante pouvant atteindre quelques jours. Il est ainsi nécessaire de développer des nouvelles techniques d'analyse directe, *in-situ* et en continu, permettant le suivi des propriétés des particules telles que la composition chimique et la concentration.

Depuis le début des années 80, des études ont démontré le potentiel de la technique de spectroscopie de l'émission du plasma induit par laser – LIBS (acronyme anglais de Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) pour analyser les aérosols. Il s'agit d'une technique d'analyse élémentaire, consistant à focaliser un faisceau laser impulsionnel sur un échantillon en vue de déterminer sa composition chimique. L'éclairement obtenu au point focal peut atteindre plusieurs $GW.cm^{-2}$. À cet ordre de grandeur, l'interaction de l'impulsion laser avec la matière permet d'initier un plasma. L'analyse de la signature spectrale du plasma permet d'une part l'analyse

qualitative de la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon en se référant aux positions des raies d'émissions atomiques sur le spectre. D'autre part, elle permet de déterminer la concentration des éléments chimiques présents dans l'échantillon via les intensités des raies d'émissions. La technique LIBS ne nécessite pas de préparation d'échantillon, analyse des aérosols *in-situ* et en temps réel. La LIBS est donc une technique adaptée à l'analyse chimique élémentaire de la composition et de la concentration des particules *in-situ* et en continu.

Dans ce contexte, l'unité NOVA (inNOVAtion pour la mesure) de la Direction des Risques Chronique de l'Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS) a mis en place un système de caractérisation basé sur la technique LIBS . Depuis 2005, la méthode d'analyse LIBS a fait l'objet de plusieurs études à l'INERIS pour la détermination de la chimie élémentaire et la concentration en masse des particules. Citons par exemple des travaux. sur le contrôle des procédés [1], le suivi des métaux lourds en fonderie [2] et dans des liquides [3], et pour le contrôle des ambiances de travail [4] en collaboration avec différents partenaires tels que le CEA, le CNRS, CILAS, IVEA, et autres. Ces travaux ont démontré les capacités de la technique LIBS pour l'analyse des particules dans des matrices gazeuses et liquides.

Cependant, les différents travaux de l'unité NOVA sur l'analyse des particules par la technique LIBS ont montré que les performances analytiques de cette technique sont limitées par des aspects propres aux aérosols et aux particules.

Afin d'améliorer les performances analytiques de la technique LIBS pour le contrôle des procédés et la surveillance des espaces de travail, des partenariats avec le laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (LP3) et le Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI) ont vu le jour. En effet, des limitations telles que les effets de matrice et la variation de la densité et de la taille rendent difficile la calibration de la technique LIBS pour une analyse quantitative. L'analyse LIBS sans étalonnage, Calibration-Free (CF) LIBS est une solution potentielle pour résoudre ces limitations. D'autres aspects tels que le faible taux d'échantillonnage des particules et le rapport signal sur bruit des raies d'émission dans le signal LIBS limitent les performances actuelles de l'analyse LIBS sur des particules. Le couplage de la technique LIBS avec une cellule plasma radio-fréquence agissant en tant que piège à particules permet d'améliorer le taux d'échantillonnage et le rapport signal sur bruit de la technique LIBS.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche. Les objectifs de cette thèse sont les suivants :

1. Analyse de la composition chimique relative d'un aérosol par la méthode LIBS sans étalonnage en utilisant le modèle de simulation développé au laboratoire LP3.

2. Amélioration de la limite de détection via un couplage entre un système d'analyse LIBS et une cellule radiofréquence à basse pression mise au point par le laboratoire GREMI

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

Tout d'abord, un premier chapitre présente quelques notions de physique des aérosols utiles pour notre étude. Il présente aussi l'intérêt industriel des nanoparticules ainsi que leur impact sanitaire. Une étude bibliographique sur les techniques de caractérisation des particules et des aérosols est présentée à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre présente dans un premier lieu les principes généraux de la technique LIBS. Puis, l'état de l'art de la détection des particules par LIBS est présenté dans une étude bibliographique. Ensuite, des généralités sur les plasmas poudreux à basse pression sont présentées, ensuite les mécanismes du piégeage des particules par le plasma radiofréquence à basse pression sont présentés.

Le troisième chapitre présente les différents matériels et dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail. Premièrement, le dispositif d'analyse LIBS est décrit. Ensuite, le matériel de génération et de caractérisation des aérosols est présenté. Enfin, les deux dispositifs expérimentaux mis au point dans notre étude sont décrits : l'un est dédié à l'analyse des aérosols par LIBS sans étalonnage, et le second à l'analyse des particules piégées par LIBS couplée à un plasma RF.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus au cours des expériences de détermination de la composition relative d'un aérosol par LIBS sans étalonnage. Tout d'abord, quelques paramètres d'optimisation sont présentés. Puis la procédure de calcul des spectres théoriques est détaillée. Enfin, les résultats de cette étude sont présentés et discutés. Cette étude a fait l'objet d'un article scientifique intitulé « *Compositional Analysis of Aerosols Using Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* » [5] publié par la revue *Analytical Chemistry*. Les résultats de cette étude ont été également présentés lors du congrès EMSLIBS 2015 ainsi que 9th *International Conference on LIBS 2016*.

Enfin, le cinquième chapitre présente les résultats des expériences du couplage de la technique LIBS avec un plasma radiofréquence jouant le rôle d'un piège à particules. Dans un premier temps, une étude paramétrique du signal LIBS expose des nouveaux aspects induits par ce couplage. Ensuite, une estimation du volume d'échantillonnage de ce système est exposée. Enfin, une évaluation de la limite de détection de l'instrument est présentée. Ces travaux ont été présentés lors du congrès européen EMSLIBS 2015 et reconnue au niveau international par

l'obtention d'un prix lors de la 9th *International Conference on LIBS 2016* à Chamonix (premier prix du meilleur poster).

Chapitre 1

Généralités sur les aérosols et les nanoparticules

1.1 Les aérosols

Lorsque des particules, solides ou liquides ou les deux, sont en suspension dans un milieu gazeux, le terme générique « Aérosol » est alors utilisé pour désigner l'ensemble des particules et du gaz dans lequel elles sont suspendues. Cela correspond dans l'air à des particules de dimensions comprises entre quelques $10^{-9} m$ et $10^{-6} m$ [6]. Les aérosols peuvent avoir différentes natures : minérale, biologique, carbonée ou aqueuse, et des origines naturelles ou anthropiques liées à l'activité humaine. Les aérosols naturels peuvent être le résultat de la mise en suspensions des particules biologiques telles que les pollens, l'érosion éolienne des sols, les poussières issues des éruptions volcaniques, et les sels marins. Les origines anthropiques sont essentiellement liées à la combustion des énergies fossiles et de la biomasse. Elles proviennent aussi des rejets minéraux générés par l'industrie et l'agriculture.

Les aérosols jouent un rôle majeur dans divers domaines tels que le climat, l'environnement ou encore l'industrie. D'un point de vue climatique, les aérosols de l'atmosphère interviennent dans de nombreux phénomènes naturels. C'est par exemple le cas des processus participant au bilan radiatif terrestre [7], tels que la formation des nuages et les précipitations, et l'interaction avec le rayonnement solaire. L'arc-en-ciel, les halos de lumière, les brouillards et les épisodes de pollution aux particules fines, que connaissent les grandes villes, sont également des phénomènes où les aérosols sont les principaux acteurs.

Ils peuvent avoir des effets toxiques, et des études épidémiologiques ont confirmé les relations entre les maladies respiratoires et les concentrations totales en particules [8], leurs propriétés chimiques [9] et leur taille.

Enfin, l'utilisation des aérosols dans l'industrie connaît un essor de plus-en-plus important. Leurs propriétés physico-chimiques sont utilisées dans un grand nombre d'applications telles que la fabrication de matériaux, les procédés chimiques et les nanotechnologies. Cette utilisation croissante constitue un vecteur important de risque sanitaire.

1.2 Les nanoparticules

Dans le système international, la division d'une unité de mesure par un milliard (10^{-9}) est le sous-multiple « nano » noté *n* de l'unité. Ainsi, 1 nanomètre noté 1 *nm* est égal à 10^{-9} m.

Dans l'ISO/TS 8000d-2 :2015 [10], le terme « échelle nanométrique » désigne « échelle de longueur s'étendant approximativement de 1 *nm* à 100 *nm* ». Le « nano-objet » désigne tout objet dont au moins l'une des trois dimensions externes est à l'échelle nanométrique. Parmi les nano-objets, nous distinguons les objets « dont toutes les dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et dont les longueurs du plus grand et du plus petit axes ne diffèrent pas de façon significative » [10], ce sont les « nanoparticules ».

Le comportement des nano-objets est très différent des objets macroscopiques. Les lois de l'échelle macroscopique ne décrivent plus le comportement des nano-objets, et leurs propriétés physico-chimiques sont gouvernées par des phénomènes relevant de la physique quantique.

1.2.1 Intérêt et spécificité des nanoparticules

À l'échelle nanométrique, le nombre faible de molécules contenu dans une nanoparticule conduit à des nouvelles propriétés qui correspondent au domaine de transition entre la phase moléculaire et la phase macroscopique [11]. Ce changement de propriétés est essentiellement dû à l'augmentation du nombre de molécules situées à la surface de la nanoparticule lorsque la taille devient nanométrique, comme illustré dans le Tableau 1.1. Lorsqu'on considère des agrégats sphériques composés de molécules de 0.5 nm [12], l'augmentation de la taille de 1 à 10 nm est accompagnée d'une augmentation de la section efficace d'un facteur 100 et du nombre de molécules dans l'agrégat d'un facteur

1000. Cependant, la fraction des molécules à la surface chute de 100% à 25%, pour atteindre 12% pour une taille de 20 nm. L'augmentation de la réactivité physico-chimique surfacique des nanoparticules est le premier effet engendré par ce phénomène.

Tableau 1.1- Fraction de molécules à la surface d'une nanoparticule [12]

Taille (nm)	Section efficace ($10^{-18} m^2$)	Nombre de molécules	Fraction des molécules à la surface (%)
0.5	0.2	1	
1	0.8	8	100
2	3.2	64	90
5	20	1000	50
10	80	8000	25
20	320	64000	12

À cette échelle, les propriétés électriques s'apparentent à celles des atomes, et la quantification des niveaux d'énergie des électrons devient analogue à celle des structures atomiques [13]. De plus, les propriétés électriques et optiques de ces structures peuvent changer avec leur taille et l'agencement des molécules qui les composent, ainsi que leur réactivité.

D'un point de vue thermodynamique, ces agglomérats de molécules ne peuvent pas être considérés comme étant dans un état solide ou liquide [12]. Ceci se traduit par une différence de comportement et des propriétés physiques et chimiques des nanoparticules de celles du matériau constitutif. Les nanoparticules doivent être alors considérées à l'aide de nouvelles théories, à la frontière entre la mécanique quantique et la physique classique.

Ces nouvelles propriétés des nanoparticules ont suscité l'intérêt des industriels et des scientifiques depuis plusieurs années. Ces propriétés évoluent avec la taille et l'agencement moléculaire et atomique dans les nanoparticules, et peuvent être totalement différentes des propriétés des éléments constituant.

L'intérêt s'est aussi porté sur la fabrication de nanoparticules dont la taille et l'agencement moléculaire ou atomique sont contrôlés de façon à exploiter ou créer des propriétés propres à ces nanoparticules dans le cadre d'applications très variées.

1.2.2 Propriétés des particules nanométriques

Comme nous l'avons vu, les propriétés des particules à l'échelle nanométrique peuvent être très différentes du matériau constituant.

Propriétés mécaniques

Plusieurs propriétés mécaniques dépendent de la taille des grains du matériau. Des céramiques créées à partir des nanopoudres sont plus denses et présentent des propriétés de rupture et de dureté très intéressantes [14]. La limite d'élasticité des matériaux cristallins dépend également fortement de la taille des grains, ainsi des matériaux nanostructurés peuvent présenter des phénomènes de superélasticité où des déformations de plus de 1000% peuvent avoir lieu [15].

Propriétés électriques

Certaines nanoparticules possèdent des propriétés électriques très intéressantes. Les nanotubes de carbone, par exemple, offre une faible résistance au courant lorsque celui-ci circule dans le sens de sa longueur. Ils peuvent être alors utilisés pour modifier les propriétés électriques de certains matériaux réputés isolants. Par exemple, l'introduction des nanotubes de carbone à la place de noir de carbone dans l'alumine (Al_2O_3) permet un gain de deux ordres de grandeur de la conductivité [16].

Propriétés optiques

Dans certains matériaux, le changement des propriétés électrique des nanoparticules induit des changements sur ses propriétés spectrales [17]. Lorsque la taille des nanoparticules baisse, l'énergie des transitions optiques augment entraînant un décalage dans les UV des bades d'interaction de fluorescence et absorption (quantum dots) [18, 19]. C'est par exemple le cas de la bande d'absorption du dioxyde de titane (TiO_2) à une taille de 20 nm qui est décalée de 350 nm à 300 nm [20]. La couleur d'un matériau peut être modifiée par l'ajout des nanoparticules qui modifient les propriétés de diffusion de l'ensemble.

Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des nanoparticules diffèrent de celles des matériaux massifs. Ceci provient essentiellement de l'accroissement de la surface active. Ces propriétés réactives sont beaucoup utilisées pour la catalyse. L'or massif, par exemple, ne possède pas de propriétés catalytiques particulières. Cependant, M. Haruta *et al.* [21] ont montré en 1987 l'intérêt des propriétés catalytiques des nanoparticules d'or lors de l'oxydation du monoxyde de carbone [21].

Propriétés morphologiques

En fonction du nombre des dimensions externes à l'échelle nanométriques, les nano-objets peuvent avoir des morphologies différentes permettant d'accéder à différentes applications.

On distingue, par exemple, les nanopoudres, les nanocapsules et la molécule de fullerène. Les nanopoudres sont utilisées pour la fabrication de matériaux et la catalyse. Quant aux nanocapsules, ce sont des structures creuses à l'intérieure desquelles des substances (enzyme, catalyseur) peuvent être injectées [22] pour des applications médicales, telles que l'administration de médicaments [23], cosmétiques ou en agrochimie. Enfin, les fullerènes sont une forme de carbone constituée de pentagones et hexagones. La molécule de fullerène C_{60} est la forme la plus courante. Elle fait intervenir 60 atomes de carbone et représente une forme quasi-sphérique d'un diamètre de 1 nm. Les fullerènes sont oxydantes, résistantes, tolérées par les systèmes biologiques, éliminables par les corps et possèdent des propriétés de superconducteur à basse température. Elles sont utilisées dans des applications telles que la catalyse, le stockage de l'hydrogène, les batteries Li-ion longue vie et dans des applications médicales [24-27].

Les nanotubes ou les nanofils sont une autre forme de nano-objet. Citons par exemple les nanotubes de carbone ; ils sont constitués de réseaux hexagonaux sous forme cylindrique d'un diamètre de quelques nanomètres et d'une longueur très variable. Leur forme en tube leur confère des propriétés très intéressantes [28] ; ils sont par exemple, flexibles, très résistants et possèdent une grande force de tension et de compression. Leur surface active est très importante, ce qui les rend intéressants en catalyse et en filtrage des polluants. Ils sont également très conducteurs thermiquement et électriquement. Ils ont diverses applications comme la fabrication de polymères et d'électrodes de batterie, le stockage de l'hydrogène, le transport de médicaments dans le corps et les systèmes de freinage.

Enfin, les couches minces et les revêtements d'épaisseur nanométriques constituent des nano-objets aux propriétés très intéressantes. Il s'agit de des couches d'épaisseur nanométrique déposées sur des surfaces afin de leur doter des propriétés particulières mécaniques, hydrophobes, thermiques, chimiques.

1.3 Impact sanitaire : toxicologie des aérosols et des nanoparticules

Lorsqu'elles sont en suspensions dans un gaz, les nanoparticules ont un impact toxique chez l'homme se manifestant notamment lors de l'inhalation de l'aérosol et la déposition des nanoparticules dans différentes parties des voies respiratoires (trachée, bronches, bronchioles et alvéoles). La toxicité des particules dépend de la zone où elles se déposent, de leur composition chimique et de leur taille [9]. C'est ce dernier paramètre qui définit la zone de dépôt. En effet, plus la taille de la particule est faible, plus elle pénètre profondément dans l'appareil respiratoire.

Les nanoparticules de tailles supérieures à 10 nm ont plus tendance à se déposer profondément dans l'appareil respiratoire [29]. Depuis seulement quelques années, des travaux sur des rats ont établi qu'à masse égale, les effets inflammatoires sur les poumons induits par des nanoparticules sont plus importants que ceux induits par des particules plus grosses [30, 31]. De plus, il a été montré que des nanoparticules peuvent traverser les barrières biologiques très rapidement [31] et passer rapidement dans la circulation sanguine [32] pour atteindre tous l'organisme, comme le système cardiovasculaire [33] et le cerveau [34].

Comme nous l'avons vu, les nano-objets présentent différentes morphologies. Des études toxicologiques ont prouvé que la forme fibreuse est plus toxique que la forme sphérique [35, 36]. De plus, à masse égale, les nanoparticules ont une surface effective, appelée surface spécifique, plusieurs centaines de fois supérieure à la surface d'une microparticule. C'est phénomène, acteur principal de l'augmentation de la réactivité chimique des nanoparticules, joue un rôle essentiel dans leur toxicité.

La sécurité et la prévention face aux nanomatériaux sont des problématiques de plus en plus actuelles. L'avènement de la nanotechnologie expose dès à présent des millions d'utilisateurs, tant des chercheurs, que des consommateurs à ces substances de façon quotidienne. Il paraît donc nécessaire de définir clairement des normes permettant un usage sécurisé de ces nanoparticules. Malgré les nombreuses études et recherches sur la toxicité des nanoparticules, la toxicologie des nanoparticules connaît un retard handicapant face à la progression des nanotechnologies et ses applications industrielles. Il y a donc un besoin urgent de développer des méthodes de caractérisation des nanoparticules et de leurs différentes propriétés. Afin de mettre en place des normes de fabrication et d'utilisation des nanomatériaux.

1.4 Caractérisation et métrologie des particules

Pour caractériser les nanoparticules, des techniques de métrologie sont essentielles afin de déterminer leurs différentes propriétés telles que la granulométrie (distribution en taille), la morphologie, mais aussi la concentration en volume d'aérosol et la composition chimique. D'autres paramètres peuvent être pertinents tels que la charge électrique et d'autres propriétés physiques, chimiques et optiques. Nous allons donc présenter quelques techniques de métrologie des paramètres les plus pertinents dans l'étude des aérosols.

1.4.1 Concentration

La concentration correspond au comptage des particules par unité de volume d'un aérosol. La méthode optique et la méthode électrique sont les plus utilisées.

La méthode optique correspond à un compteur à noyau de condensation (CNC) (Condensation Particle Counter CPC). Elle permet de compter des particules au-dessus de 100 nm. Pour cela, comme schématisé dans la Figure 1.1, les particules traversent une cellule saturée en vapeur de butanol ou d'eau, puis le flux est refroidi provoquant ainsi un processus de condensation où les particules jouent le rôle de noyau de condensation. La condensation des vapeurs à la surface des particules permet de les grossir et les détecter par méthode optique en utilisant un laser et un photodétecteur. Ces systèmes permettent de compter en temps réel des particules allant de l'unité à des concentrations très élevées de l'ordre de 10^7 cm^{-3} .

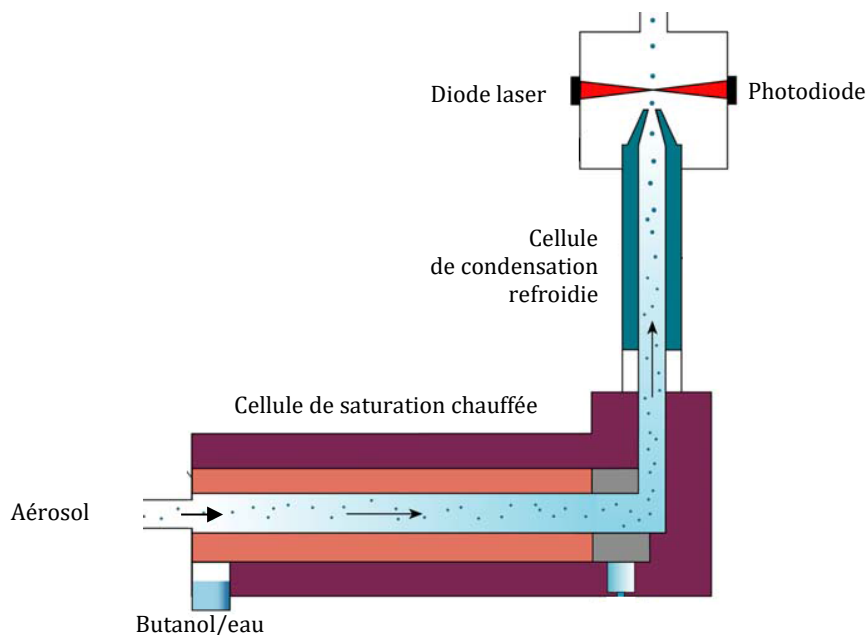


Figure 1.1 - Schéma de principe d'un compteur à noyau de condensation

Dans la deuxième méthode, l'aérosol est chargé puis les particules sont déposées sur un support permettant de détecter les électrons associés. Cette méthode, malgré qu'elle soit plus précise que le CNC et ne dépendant pas des tailles des particules, ne fonctionne que pour des concentrations importantes.

1.4.2 Granulométrie

La granulométrie est l'étude de la distribution en taille des particules. Elle peut se faire en utilisant des instruments permettant de classer les particules en fonction de leur taille en se basant sur des principes physiques tels que la diffusion, l'impaction inertielle et la mobilité électrique. La granulométrie peut être effectuée également de manière statistique en utilisant la microscopie électronique.

La batterie de diffusion est un instrument de granulométrie se basant sur la diffusion des particules lors du passage d'un flux à travers des grilles. Les petites particules étant plus diffusantes sont alors interceptées par les grilles. Le nombre des grilles et le débit du flux définira un diamètre de coupure de l'ensemble allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres.

L'impacteur en cascade (Low Pressure Impactor LPI) est un instrument se basant sur le principe de l'impaction inertielle. Il est constitué d'une succession d'étages d'impaction permettant de sélectionner une gamme de taille donnée. Une version améliorée permet la mesure en temps réel du nombre de particules par étage, et donc par gamme de taille. Ceci est possible grâce au couplage du LPI à un système de charge des particules par effet couronne en amont, et d'un système de détection électrique par étage d'impaction. Il s'agit alors de l'ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) pouvant contenir jusqu'à 13 impacteurs donnant accès ainsi à treize gammes de tailles allant de 7 nm jusqu'à 10 µm.

L'analyseur de mobilité électrique (Differential Mobility Analyzer DMA), ou sélecteur de classe, est un instrument basé sur le tri des particules préalablement chargées en utilisant généralement une source radioactive. La Figure 1.2 expose un schéma d'un analyseur de mobilité électrique différentiel. En fonction de la géométrie de l'instrument, il peut trier des particules allant de 1 nm jusqu'à 2 µm. C'est en variant un champ électrique appliqué à un flux contenant les particules chargées que le DMA peut extraire, et donc analyser, une certaine gamme de taille. Le DMA à l'avantage d'avoir une très bonne résolution en taille comparé à d'autres instruments de granulométrie.

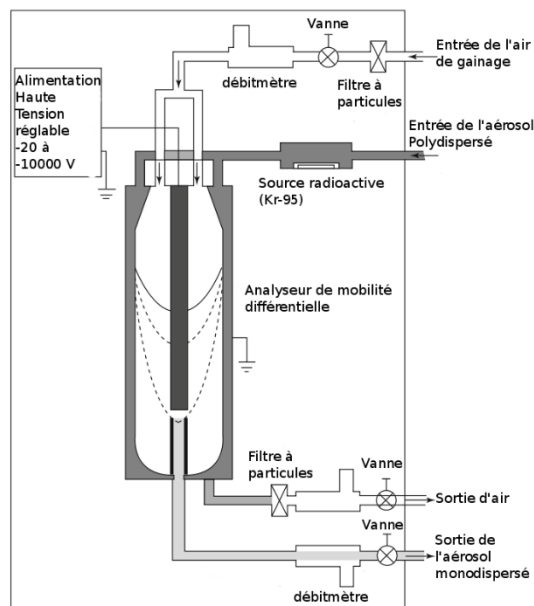


Figure 1.2 - Schéma d'un analyseur de mobilité électrique différentiel

La microscopie électronique permet aussi dans certains cas de déterminer la granulométrie des particules prélevées d'un aérosol. En effet, le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET) utilisent un faisceau d'électrons focalisé à l'aide de lentilles électromagnétique afin d'analyser les particules. L'utilisation de ces techniques nécessite une préparation des échantillons, et implique souvent un coût très élevé comparé à d'autres techniques. Malgré qu'elles permettent d'analyser des tailles très petites (jusqu'à 1 nm pour le MET et 10 nm pour le MEB), ces instruments sont plus adaptés à analyser des particules isolées, l'analyse des populations importantes de particules (aérosols par exemple) risque de donner des résultats statistiques non représentatifs.

Enfin, il est possible de déterminer la distribution en taille des particules grâce à d'autres techniques comme la diffusion angulaire ou l'extinction spectrale.

1.4.3 Composition chimique

Les techniques permettant l'analyse de la composition chimique des particules d'un aérosol se répartissent en deux catégories. On distingue les techniques indirectes nécessitant un prélèvement pour ensuite effectuer l'analyse de manière différée, et les techniques directes permettant l'analyse des particules sans étapes intermédiaires de prélèvement ou de préparation d'échantillon.

Parmi les techniques indirectes, nous pouvons citer différents instruments tels que l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry), GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry), ToF-MS (ToF-MS : Time of Flight Mass Spectrometry) , XRF (X-Ray Fluorescence), absorption atomique, MET et MEB. Ils nécessitent une étape de prélèvement d'échantillon propre à chaque instrument, ce qui ne permet pas l'analyse rapide dans le temps, et ajoute des biais lors du prélèvement et de la préparation. Ces méthodes sont bien maîtrisées et sont couramment utilisés en laboratoire, mais ne sont pas adaptées à des analyses d'évolution temporelle ou en temps réel telles que la surveillance d'ambiance de travail ou d'exposition des travailleurs, ou le contrôle des procédés de fabrication en ligne.

Analyser des particules de manière directe nécessite de pouvoir analyser sans prélèvement et sans préparation. De plus, le résultat de l'analyse doit être accessible rapidement, l'analyse est dite en temps réel. Quelques techniques de spectrométrie telles que la spectrométrie de masse d'aérosol à temps de vol (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometry AToF-MS) ou la spectrométrie d'émission du plasma induit par laser (laser-induced plasma spectroscopy LIBS) permettant une analyse directe. La technique AToF-MS permet d'échantillonner la taille de la particule grâce à la mesure du temps de vol, ensuite l'analyse chimique est faite via la spectrométrie de masse, mais a l'inconvénient d'être optimisée pour les particules carbonées ou minérales, l'analyse multi-élémentaire par AToF-MS est donc limitée. La technique LIBS quant à elle permet une analyse multiélémentaire des particules et peut opérer in-situ sans dérivation et à distance, mais peut avoir des faiblesses lors d'analyse des aérosols sur les limites de quantification de quelques éléments.

Chapitre 2

Application de la technique LIBS à l'analyse des aérosols

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter brièvement la technique LIBS et ses principales caractéristiques à considérer dans l'analyse des particules et des aérosols. Ensuite, une étude bibliographique de l'analyse des particules par LIBS sera exposée et enfin les deux améliorations de la technique LIBS qui font l'objet de ce travail de thèse seront présentées.

2.1 Principe

La spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) consiste à analyser dans la gamme UV-visible-IR l'émission spectrale d'un plasma créé par impulsion laser. Le plasma est créé en focalisant une impulsion laser - caractérisée par un important éclairement de l'ordre du $GW \cdot cm^{-2}$ - sur un échantillon. L'interaction laser-matière au volume focal initie la vaporisation et l'ionisation de la matière ; si l'éclairement de l'impulsion laser dépasse le seuil d'ionisation du matériau, il y aura alors formation d'un plasma de plusieurs milliers de Kelvin.

Dans un spectre LIBS, chaque raie d'émission est la signature d'un élément chimique présent dans le plasma. On peut distinguer aussi les émissions atomiques, ioniques et même des bandes moléculaires.

L'instrument LIBS est généralement composé d'un laser ainsi que d'un système de focalisation et transport de l'impulsion, un système de collection du rayonnement émis par le plasma et d'un système d'analyse constitué du couplage d'un spectromètre et un détecteur.

La technique LIBS permet l'analyse des échantillons dans toutes les phases de la matière. L'échantillon peut être solide, liquide, gazeux ou des suspensions et des aérosols. Ceci est l'un des avantages de la techniques LIBS.

2.2 *Le plasma induit par laser*

Lorsqu'une impulsion laser très énergétique est focalisée, elle crée un éclairage de plusieurs centaines de $GW.cm^{-2}$. L'interaction d'un tel éclairage avec un échantillon initie un accroissement rapide de la densité des électrons libres et l'absorption de l'impulsion laser.

Tout d'abord, afin d'amorcer la vaporisation de la matière, les premiers électrons libres dans le volume focal sont créés par ionisation multiphotonique ou par radiation naturelle.

Les électrons libres absorbent ensuite une partie de l'énergie de l'impulsion laser et gagnent de l'énergie cinétique via le processus Bremsstrahlung inverse. Lorsqu'une collision se produit entre un électron libre et un atome, elle produit deux électrons augmentant ainsi la densité électronique n_e via le phénomène d'avalanche électronique.

De plus, le phénomène d'ionisation multiphotonique peut jouer un rôle dans l'augmentation de la densité électronique. Il est particulièrement efficace lors d'une excitation laser UV car les photons sont plus énergétiques.

Lorsque la densité électronique est assez importante l'absorption de l'impulsion laser devient très efficace. Si l'intensité laser dépasse le seuil d'ionisation du milieu, un plasma se crée. Durant toute la durée restante de l'impulsion laser, le plasma est excité et absorbe l'énergie de l'impulsion, ceci est à l'origine de l'expansion inhomogène du plasma plus importante dans la direction du faisceau laser indépendamment de la nature de l'échantillon [37].

2.3 *Paramètres du plasma*

Lorsqu'un plasma est à l'équilibre thermodynamique il est considéré optiquement épais et la température T est uniforme dans l'espace. Les pertes par convection, conduction ou diffusion sont alors négligeables. Dans ce cas, les lois suivantes régissent le plasma :

1. Le rayonnement du plasma est assimilable au rayonnement d'un corps noir, et sa distribution spectrale est donc régie par la loi de Planck
2. La loi de Maxwell régit les distributions de vitesse de toutes les espèces dans le plasma
3. Les énergies thermique et collisionnelle sont à l'origine de l'excitation des espèces dans le plasma. La densité de population des niveaux d'excitation des espèces suit la loi de distribution de Boltzmann :

$$n_k = n \frac{g_k}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

où n est la densité de population totale, g_k la dégénérescence du niveau k , $Z(T)$ la fonction de partition de l'espèce et k_B la constante de Boltzmann.

4. L'ionisation est essentiellement due à des processus collisionnels, et le rapport des densités de population s'écrit selon l'équation de Saha comme :

$$\frac{n_{r+1}}{n_r} = \frac{2 Z_{r+1}}{Z_r} \frac{(2 \pi m_e k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \exp\left(-\frac{E_{ion,r} - \delta E_{ion,r}}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

où r est le degré d'ionisation, m_e la masse d'un électron et $E_{ion,r} - \delta E_{ion,r}$ le potentiel d'ionisation de l'espèce [38].

Un plasma formé lors d'une analyse LIBS perd son énergie par processus radiatifs, par conséquent son émission est beaucoup plus faible que l'émission d'un corps noir prévue par la loi de Planck à la même température, la première loi n'est plus valable dans ce cas. Cependant, les trois autres conditions restent valables dans les zones du plasma où les processus collisionnels sont majoritairement responsables de l'excitation et l'ionisation des espèces, et où le gradient de température est suffisamment faible pour considérer une température locale propre à cette zone. Cet état d'équilibre thermodynamique local (ETL) permet de décrire alors chaque zone en utilisant les lois de Maxwell, Saha et Boltzmann mais en utilisant la température locale.

L'hypothèse de l'ETL est valable tant que la densité électronique est suffisamment grande pour maintenir un taux de collisions important et satisfaire la condition de négligence des processus radiatifs par rapport aux collisionnels. Ceci se traduit par une densité d'électrons limite définie par le critère de McWhirter [39] :

$$n_e \geq 1.6 \cdot 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3 \quad (2.3)$$

où T est la température du plasma et ΔE la plus grande énergie de transition qui satisfait cette condition. Le critère de McWhirter est une condition nécessaire pour la validité de l'ETL.

À l'ETL, la distribution des populations des états excités est régie par la loi de Boltzmann (2.1). L'intensité I_{ij} d'une raie correspondant à la transition d'un état électronique supérieur i vers un état inférieur j s'écrit alors comme :

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc n g_i A_{ij}}{\lambda_{ij} Z(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.4)$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ_{ij} la longueur d'onde de la raie considérée, n la densité d'espèce de l'élément dans un état d'ionisation considéré, g_i le poids statistique du niveau d'énergie supérieur de la transition, A_{ij} la probabilité de la transition considérée, $Z(T)$ la fonction de partition de l'atome, E_i l'énergie du niveau excité supérieur, k la

constante de Boltzmann et T la température du plasma. Ainsi, la mesure de l'intensité absolue d'une raie permettra donc de déduire les paramètres du plasma tels que la densité N d'une espèce ou la température T .

À partir de l'équation de Boltzmann (2.4), la température peut être calculée pour un plasma à l'ETL. En effet, l'équation (2.4) peut s'écrire :

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right) = -\frac{1}{kT} E_i + \ln\left(\frac{h c n}{4\pi Z(T)}\right) \quad (2.5)$$

Elle devient donc une relation linéaire entre le terme $\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right)$ et l'énergie du niveau excité supérieur E_i . Ainsi, à partir de plusieurs raies d'émission d'un même élément enregistrées aux mêmes paramètres temporels on peut tracer une droite avec comme coefficient directeur $-\frac{1}{kT}$ où T est la température du plasma. Cette méthode de calcul de la température est dite la méthode du tracé de Boltzmann de l'anglais « Boltzmann plot ».

Une deuxième méthode consiste à utiliser les rapports des distributions des éléments dans l'état neutre (I) et des éléments dans l'état ionisé (II). Ce rapport des distributions dans un plasma est décrit par la loi de Saha [40] :

$$\frac{n_{II}}{n_I} = \frac{2}{n_e} \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{Z_{II}(T)}{Z_I(T)} \exp\left(-\frac{E_{ion}^I}{kT}\right) \quad (2.6)$$

où n_{II} et n_I sont les densités d'atomes dans les états d'ionisation (II) et neutre (I), respectivement, N_e est la densité électronique dans le plasma, m_e est la masse d'électron, h est la constante de Planck et E_{ion}^I est le potentiel d'ionisation des neutres dans leur état fondamental. Dans un plasma, les interactions créées par les densités électroniques et ioniques réduisent l'énergie d'ionisation. Ce phénomène peut être pris en compte dans l'équation de Saha (4.7) par la soustraction d'une quantité correctrice ΔE_{ion} .

En utilisant l'équation de Boltzmann (2.4) dans l'équation de Saha (4.7), la température du plasma peut être déterminée avec le même raisonnement que l'équation de tracé de Boltzmann (2.5), on obtient alors l'équation de Saha-Boltzmann :

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^{II} \lambda_{ij} A_{mn}^I g_m^I}{I_{mn}^I \lambda_{mn}^I A_{ij}^{II} g_i^{II}}\right) = \ln\left(\frac{2 (2\pi m_e k T)^{3/2}}{n_e h^3}\right) - \frac{E_{ion}^I - \Delta E_{ion} + E_i^{II} - E_m^I}{kT} \quad (2.7)$$

où E_i^{II} et E_m^I sont les niveaux d'énergie supérieurs respectivement des transitions des ions et des neutres. La température peut être alors déduite du coefficient directeur de la droite tracé pour différent état d'ionisation, il s'agit du tracé Saha-Boltzman. La différence des niveaux d'énergie est

plus importante entre les neutres et les ions que dans le cas d'un même état d'ionisation, ceci permet à cette méthode d'être plus sensible sur la détermination du coefficient directeur que la méthode du tracé de Boltzmann.

Enfin, la densité électronique n_e dans un plasma peut être calculée en se basant sur la mesure du phénomène physique de l'élargissement Stark. En effet, le profil d'une raie d'émission est une combinaison de plusieurs effets. Tout d'abord, les raies ont une largeur naturelle due à la durée de vie du niveau excité. Ensuite, comme dans le plasma des interactions peuvent avoir lieu, le profil est alors modifié par des phénomènes physiques induisant un élargissement de la raie. L'élargissement Doppler, induit par les mouvements des atomes émetteurs, et l'élargissement Stark, créé par la perturbation des niveaux d'énergie des atomes par le champ électrique induit par les électrons et les ions au sein du plasma, sont deux exemples d'élargissements de raie par interaction avec le plasma. Enfin, le profil d'une raie est convolué par les fonctions de transfert du dispositif de collection et le spectromètre.

Dans un plasma typique de la technique LIBS, l'effet Stark est le phénomène physique qui contribue le plus à l'élargissement d'une raie relativement à d'autres phénomènes tels que l'effet Doppler et la largeur naturelle [41]. En effet, l'élargissement Stark des raies d'émission est le résultat de la perturbation des niveaux d'énergie des atomes par le champ électrique induit par les électrons et les ions au sein du plasma. Il est très prononcé dans les premiers instants après l'initiation du plasma, lorsque la densité électronique est très élevée. De plus, dans les plasmas induits par laser, l'élargissement généré par les ions peut être négligé devant celui induit par les électrons [40]. Le coefficient d'élargissement Stark permet alors de calculer la densité électronique dans un plasma selon la formule :

$$w_{\text{Stark}} = w_{\text{Stark}}^{\text{ref}} \left(\frac{n_e}{n_e^{\text{ref}}} \right) \quad (2.8)$$

Où w_{Stark} est la demi-largeur à mi-hauteur, $w_{\text{Stark}}^{\text{ref}}$ est la demi-largeur à mi-hauteur induite par effet Stark généré par la densité électronique référence n_e^{ref} .

2.4 Spectrométrie d'émission du plasma induit par laser

Le plasma induit par impulsion laser est de nature transitoire. Il se trouve sans apport d'énergie lorsque l'impulsion laser prend fin et entre dans une phase de refroidissement. La Figure 2.1 illustre la cinétique du rayonnement du plasma durant son refroidissement. On distingue le rayonnement continu, ionique, neutre et moléculaire.

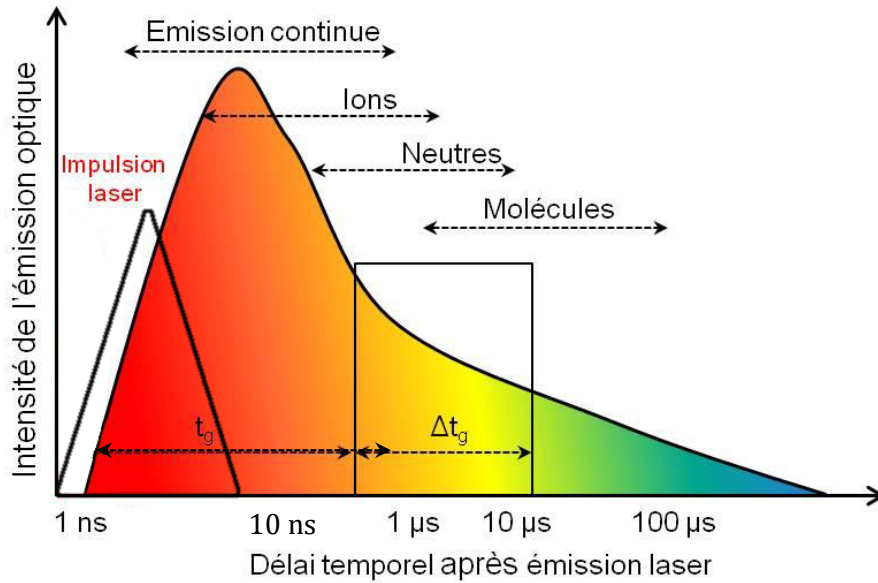


Figure 2.1 - Illustration du caractère transitoire du plasma LIBS. t_g représente le délai entre l'impulsion laser et l'ouverture de la fenêtre d'acquisition, Δt_g est la durée d'acquisition du signal.

Tout d'abord, durant les premiers instants, l'émission du plasma est principalement constituée d'un rayonnement continu, c'est le « continuum du plasma ». Il est le résultat de l'émission des photons lors de la désexcitation des électrons libres. Cette émission peut avoir lieu via deux processus. Le premier est le Bremsstrahlung, qui consiste en l'émission de photons par les électrons lorsqu'ils sont freinés par un ion ou un neutre. Il traduit la perte de l'énergie cinétique des électrons par émission de photons. Le second consiste en l'émission de photons lors de la recombinaison par capture d'un électron sur un niveau d'énergie atomique.

Ensuite, plus tardivement lorsque l'intensité du continuum a diminué, l'émission du plasma présente un spectre discret correspondant aux émissions des transitions électroniques des atomes neutres ou ionisés ainsi qu'aux émissions des recombinaisons moléculaires des espèces contenues dans le plasma. En réalité, ce spectre est superposé au rayonnement continu, mais les raies d'émissions sont masquées dans l'émission très intense du continuum. Cette phase est constituée par des processus de recombinaison radiative permettant d'émettre des photons à des fréquence de rayonnement caractéristiques des espèces atomiques, ioniques ou moléculaires formées.

À cause du caractère transitoire et de l'évolution rapide du plasma, la spectrométrie d'émission du plasma induit par laser doit être résolue temporellement, mais aussi rapide à des pas de temps très court de l'ordre de la nanoseconde, afin de pouvoir choisir les espèces à

analyser. Ceci nécessite alors d'optimiser systématiquement les paramètres temporels d'acquisition, le délai et la fenêtre d'acquisition, comme illustré dans la Figure 2.1.

La spectrométrie de plasma induit par laser consiste à analyser des raies d'émissions spectrales des espèces neutres, ionisées ou moléculaires. L'intensité et la forme des raies d'émissions atomiques d'un spectre LIBS peuvent être reliées aux densités des espèces présents dans le plasma, ainsi qu'à la température et la densité électronique. Pour cela, une relation analytique est établie entre le signal LIBS et les paramètres du plasma via les équations présentées précédemment.

2.5 Analyse LIBS des aérosols et des particules

Les premiers travaux sur l'analyse des aérosols par la technique LIBS remontent à plus de 30 ans avec L. J. Radziemski *et al.* [42]. Ils ont démontré, par leur expérience sur un aérosol de béryllium Be, la faisabilité de l'analyse LIBS sur les aérosols.

Depuis, LIBS a connu plusieurs applications dans les suivis sur site, in-situ et en temps réel des émissions et dans le contrôle des procédés industriels [1, 43-48], pour la surveillance environnementale [2, 49, 50] et des espaces de travail [4, 51] et pour la santé et la biologie [52-56].

La technique LIBS a l'avantage de détecter la majorité des éléments chimiques. Cependant, la LIBS a encore des limitations pour l'analyse des aérosols et des particules, et son utilisation pour ce type d'analyse ne s'est pas généralisée [57]. Cette section passe en revue les limitations de la technique LIBS pour l'analyse des particules ainsi que quelques solutions pour les résoudre.

2.5.1 Analyse élémentaire des particules et des aérosols par LIBS

Les difficultés rencontrées lors de l'analyse des particules et des aérosols par LIBS résident dans la nature du plasma induit par laser. Ce type de plasma est transitoire, inhomogène et hors équilibre. Ceci implique des interactions plasma-particule complexes induisant des phénomènes tels que [57] :

- La vaporisation incomplète des particules
- Des effets de matrice
- Un faible taux d'échantillonnage

L'ensemble de ces phénomènes rend difficile l'analyse LIBS des particules, en particulier lorsqu'il s'agit d'analyse quantitative.

La vaporisation incomplète des particules est un problème qui s'est manifesté dès les premiers travaux sur l'analyse LIBS des aérosols. En effet, M. Essien *et al.* [58] ont remarqué un phénomène de saturation lors de l'étalonnage pour les hautes concentrations, et ont attribué cet effet à la vaporisation incomplète des particules à haute concentration.

Plus tard, J. E. Carranza et D. W. Hahn [59] se sont intéressés pour la première fois à cibler le problème de la vaporisation incomplète et de la taille limite de vaporisation complète lors d'une interaction plasma-particule. Ils ont alors analysé des microsphères de silice afin de déterminer l'évolution du taux de vaporisation et la réponse individuelle de chaque particule. Ils ont déduit que la taille limite maximale pour une vaporisation complète d'une particule de silice correspondait à un diamètre de $2.1 \mu\text{m}$. Les travaux menés par E. Vors et L. Salmon [60] ont conduit à une taille limite de vaporisation complète des particules de glucose et d'hydrogénocarbonate de sodium de $5 \mu\text{m}$.

À l'INERIS, G. Gallou *et al.* [61] ont analysé des particules micrométriques de cuivre. Ils ont alors rencontré le phénomène de saturation lorsque la taille des particules de cuivre augmentait. En effet, comme présenté dans la Figure 2.2, une relation linéaire lie le rapport signal sur fond au diamètre au cube des particules de cuivre. Cette linéarité est présente pour des diamètres de 2.5, 4.5, et $5.4 \mu\text{m}$. Pour les particules dont le diamètre dépasse $7 \mu\text{m}$, la tendance n'est plus linéaire et une saturation se met en place. Cette taille représente la taille limite de vaporisation complète des particules de cuivre.

Ces deux dernières études montrent que la notion de la taille limite de vaporisation complète est fortement liée d'une part à la nature chimique et les propriétés physiques des particules, et d'autre part aux paramètres expérimentaux de l'analyse LIBS tels que l'énergie et la longueur d'onde du laser, ainsi que la collection du signal LIBS.

D'autres travaux ont montré que la vaporisation des particules dépend de leur position dans le plasma induit par laser [62-65].

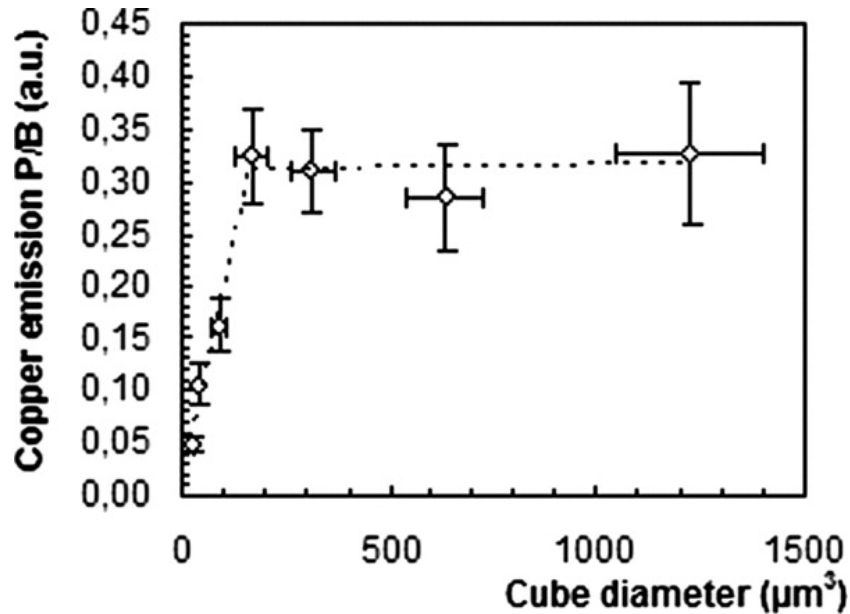


Figure 2.2 - Rapport signal sur fond (peak to base) de la raie Cu I 324.7 nm en fonction du diamètre au cube des particules. Chaque point correspond à la moyenne d'émission des particules détectées individuellement [61]

Les effets de matrice lors de l'analyse des aérosols par LIBS ont été étudiés par différents chercheurs. V. Hohreiter et D. W. Hahn [66] ont montré que le signal de l'élément analysé dépendait de la matrice en comparant le signal du carbone C des échantillons de dioxyde de carbone CO_2 et de méthane CH_4 . P. K. Diwakar *et al.* [67] ont mis en évidence les effets de matrice lors de l'analyse des particules en montrant l'influence de la masse de la particule sur le signal de l'élément analysé et ont montré que cet effet de matrice peut être minimisé en intégrant le signal LIBS sur des fenêtres plus larges. V. Hohreiter et D. W. Hahn [62] ont montré par la suite que la vaporisation des particules se produit sur une échelle de temps équivalente à la durée de vie du plasma induit par laser, phénomène qui a été confirmé par l'étude théorique et numérique menée par P. Dalyander *et al.* [68].

À l'INERIS, C. Dutouquet *et al.* [48] ont comparé lors de l'analyse LIBS directe et l'analyse LIBS par prélèvement sur filtre. Ils ont alors démontré que l'analyse LIBS sur filtre ne permettait pas d'établir des droites d'étalonnage utilisable pour une analyse quantitative. En effet, ils ont démontré que des éléments provenant du filtre et des dépôts sur filtre interféraient significativement avec le signal LIBS utile. Par contre, ils ont démontré que la même analyse effectuée par la technique LIBS directe permettait d'accéder à une quantification satisfaisante sur des particules à différentes tailles.

Le faible taux d'échantillonnage des particules dans un flux d'aérosol confronte l'analyse LIBS à une problématique statistique de par le caractère fini de la taille de plasma induit par laser (qui représente la sonde), ainsi que la nature discrète des particules dans un aérosol[57]. En effet, dans un aérosol sondé par un volume focal donné, tous les tirs laser ne correspondront pas forcément à au moins une particule échantillonnée ; plusieurs tirs laser n'échantillonneront aucune particule. Dans ces conditions, additionner les signaux LIBS provenant de tous les tirs laser ne fera que dégrader la qualité de la mesure.

D. W. Hahn *et al.* [45] ont proposé une solution basée sur un traitement conditionnel à postériori des données de l'analyse LIBS. Cette méthode consiste à utiliser uniquement les spectres LIBS contenant un signal de l'élément à analyser, et de supprimer les spectres correspondants à des tirs n'échantillonnant aucune particule. Les travaux de J. E. Carranza et D. W. Hahn [69] ainsi que d'autres travaux [70-72] ont montré les améliorations apportées par cette analyse conditionnelle des données.

2.5.2 Analyse quantitative des particules par LIBS sans étalonnage

Comme expliqué précédemment, la précision de l'analyse quantitative par LIBS se trouve être limitée par les difficultés d'étalonnage [57]. En effet, afin de minimiser les effets de matrice, l'étalonnage doit être effectué en utilisant des étalons dont la composition est très proche de l'échantillon à analyser.

L'analyse de la composition relative d'un aérosol est une opération complexe. En effet, toute calibration est inutile si la concentration et la granulométrie ne sont pas constantes dans le temps. De plus, dans l'étude menée par V. Hohreiter et D. W. Hahn [62], mentionnée précédemment, ils ont montré que pour l'analyse dans l'air les processus de vaporisation et de diffusion atomique opèrent sur une échelle de temps équivalente à la durée de vie du plasma, par conséquent le plasma ne peut être considéré comme spatialement uniforme. Ce caractère transitoire du plasma a été confirmé par P. Dalyander *et al.* [68], qui ont conclu que les premiers instants de vie du plasma permettent une analyse plus précise des aérosols. En effet, à des temps d'observation tardifs, la vaporisation des particules et la diffusion atomiques créent des variations spatiales importantes des paramètres du plasma (T , N_e).

Afin de surmonter ces limitations sur l'analyse quantitative par LIBS, la variante LIBS sans étalonnage CF-LIBS (Calibration-Free LIBS) a vu le jour [73]. Elle est basée sur la simulation du spectre d'émission du plasma induit par laser, et permet la détermination de la composition élémentaire à partir de meilleur ajustement entre les spectres mesurés et calculés. La procédure se base généralement sur quatre hypothèses [73] :

-
1. Le transfert de masse de l'échantillon vers le plasma est stœchiométrique
 2. Le plasma est à l'ETL
 3. Le plasma est spatialement uniforme et invariant dans le temps durant l'acquisition
 4. L'auto-absorption est négligeable

Plusieurs versions améliorées de la CF-LIBS ont été proposées pour augmenter sa précision [74-77]. Elles concernent majoritairement l'amélioration des hypothèses (3) et (4).

Notons que les travaux d'analyses quantitatives d'aérosols via CF-LIBS sont rares. Au moment de la rédaction de ces lignes, la seule analyse par CF-LIBS d'un aérosol est celle effectuée par D. Mukherjee *et al.* [78]. Cependant, leur équipe n'a pas pris en considération les conclusions de P. Dalyander *et al.* [68] et V. Hohreiter et D. W. Hahn [62]. Ainsi, D. Mukherjee *et al.* [78] ont utilisé des délais d'enregistrement très longs, jusqu'à plusieurs dizaines de microsecondes. De plus, ils ont enregistré les raies des différents éléments à des délais de détection différents, ce qui pourrait réduire la précision de la mesure à cause de la diffusion atomique.

La CF-LIBS est alors une solution pour minimiser les erreurs d'étalonnage induites par les effets de matrice et la vaporisation incomplète des particules lors de l'analyse quantitative. La première partie de ce travail de thèse porte sur l'étude de faisabilité d'une analyse de la composition relative des particules d'un aérosol par LIBS sans étalonnage.

2.5.3 Piégeage et pré-concentration des particules

Le problème du taux d'échantillonnage des particules lors d'une analyse LIBS est un défi de taille permettant des réelles améliorations potentielles. Ce problème est généralement traité selon deux approches ; la première approche consiste en l'analyse conditionnelle des données LIBS, elle a été initiée par D. W. Hahn *et al.* [45] comme expliqué précédemment. Ils ont démontré que cette approche permet de détecter une masse absolue de l'ordre du fg [56]. Cependant, elle reste limitée par l'échantillonnage statistique menant à une faible limite de détection du point de vue aérosol lors d'une analyse *in-situ*, s'étalant sur une gamme $2 - 430 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ [2, 79]

La deuxième approche consiste à résoudre ce défi de manière expérimentale. Il s'agit alors de mettre en place des systèmes et des configurations permettant d'améliorer significativement le taux d'échantillonnage des particules.

M.-D. Cheng [80] a développé une solution permettant de concentrer et « aligner » les particules d'un aérosol dans un flux fin en utilisant une fente de focalisation et une lentille aérodynamique. Cette alternative fonctionne *in-situ* et permet d'augmenter le nombre des

particules dans le volume du plasma, augmentant ainsi l'efficacité d'échantillonnage, mais elle reste limitée à quelques gammes de débits et l'amélioration reste limitée.

U. Panne *et al.* [81] ont utilisé le prélèvement sur filtre suivi de l'analyse LIBS. Ils ont alors démontré une amélioration de la limite de détection qui devient sur une gamme $0.02 - 2.73 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en utilisant un temps de prélèvement allant jusqu'à 32 minutes. Cette alternative a l'inconvénient d'augmenter les effets de matrice induits par la matière du filtre de prélèvement.

K. Park *et al.* [82] ont couplé l'utilisation d'une lentille aérodynamique pour concentrer le flux de particule à un prélèvement sur substrat, suivi ensuite par l'analyse LIBS. Leur technique a amélioré le taux d'échantillonnage en pré-concentrant l'aérosol sur une très petite surface. Elle augmente cependant les effets de matrice induit par l'ablation du substrat, et ne permet pas un prélèvement homogène des particules.

P. Diwakar *et al.* [83] ont développé une technique de prélèvement électrostatique afin de pré-concentrer les particules d'un aérosol à la pointe d'une aiguille. En effet, les particules sont préalablement chargées par effet couronne généré entre deux micro-aiguilles, de $500 \mu\text{m}$ de diamètre, portées à un haut voltage. Ceci permet le piégeage des particules chargées sur la pointe de la micro-aiguille exposée au flux d'aérosol. Ils ont démontré que cette technique permet de détecter une gamme de masse absolue de $0.018 - 5 \text{ ng}$.

F. J. Fortes *et al.* [84] ont développé un système de piégeage optique permettant à la fois de mettre en suspension des particules et de sélectionner et piéger une particule unique afin de l'analyser par la technique LIBS. Ils ont démontré la possibilité de séparer des particules de nature différente dans un aérosol hétérogène avec ce couplage du piégeage optique avec l'analyse LIBS. Ils ont ensuite démontré une limite de détection en masse absolue en estimant la quantité de photons émis par une particule isolée. Ils ont calculé pour le cas de l'aluminium une masse minimale détectable de 200 ag .

S. T. Järvinen *et al.* [85] ont développé un système de focalisation aérodynamique des particules couplé à une détection de passage des particules par diode laser, suivi de l'analyse LIBS. Leur système permet, bien que développé pour une application de détection des métaux dans les liquides, nécessite d'aérosoliser la solution à analyser. Cependant, il n'a pas encore été testé pour la détection des particules d'origine solide/aérosol, et se limite à l'analyse des microparticules détectables par diode laser.

S. T. Järvinen *et al.* [86] ont mis au point aussi un système de piégeage basée sur une balance électrodynamique suivi d'une analyse LIBS pour l'analyse des métaux dans les liquides. Leur

système nécessite une aérosolisation et un séchage des particules avant piégeage, et peut être utilisé dans l'analyse des particules d'origines solide/aérosol. Ils ont démontré que des particules d'une taille allant jusqu'à $7 \mu m$ pouvaient être piégées en lévitation avec une position fixe permettant une répétabilité d'analyse accrue. Cependant, leur système n'a pas encore été étudié pour l'analyse des particules d'aérosol solide.

C'est dans ce cadre que la deuxième partie de la thèse traite le piégeage et la pré-concentration des particules dans un plasma froid radio fréquence suivi d'une analyse LIBS.

2.6 Piégeage des particules dans un plasma radio-fréquence basse pression

Une décharge électrique capacitive radio-fréquence (RF) est généralement générée par deux électrodes planes parallèles. L'une est couplée à un générateur radiofréquence oscillant à 13.56 MHz via un circuit d'adaptation d'impédance, et l'autre est reliée à la masse. La pression dans ce type de configuration est généralement de quelques mbar, le système est dit « basse pression ».

Dans notre utilisation du plasma radiofréquence couplé à la technique LIBS, le plasma est utilisé comme un piège à particules. Il s'agit donc d'un plasma contenant des particules solides, on parle dans ce cas de « plasma poudreux ».

Après une brève présentation de l'initiation d'un plasma basse pression par décharge capacitive, nous exposerons les mécanismes de charge d'une particule plongée dans un plasma RF ainsi que les mécanismes de piégeage des particules.

2.6.1 Les plasmas basse pression

Lorsqu'un gaz à basse pression se trouvant entre deux électrodes parallèles subit une décharge, il s'ionise et forme un plasma. Le plasma ainsi formé est faiblement ionisé, la densité électronique et la densité ionique sont plus faibles que la densité des neutres du gaz. Ceci implique un état hors équilibre du plasma. Afin de créer un plasma stationnaire, l'ionisation du gaz est entretenue par un apport électrique.

Les particules chargées dans un plasma basse pression (électrons et ions) sont créées lors de l'ionisations des neutres du gaz, de ce fait elles ont des densités égales et le plasma est par conséquent globalement neutre ($n_i \approx n_e$). Comme nous l'avons vu précédemment, le plasma est entretenu par un champ électrique oscillant, dans notre cas à 13.56 MHz. En raison du faible rapport des masses des électrons (m) et des ions (M) ; $m/M \ll 1$, les électrons sont au moins 100

fois plus mobiles que les ions. La décharge radiofréquence se traduit alors par une oscillation du nuage électronique entre les électrodes à la même fréquence d'excitation. [87]

À l'interface avec les électrodes, les électrons plus mobiles que les ions y seront rapidement absorbés. Ce phénomène très rapide crée des régions à l'interface des électrodes, appelées « gaines », où la densité ionique est supérieure à la densité électronique ($n_i \gg n_e$). Les gaines sont alors chargées positivement, le corps du plasma reste cependant neutre. Par conséquent, un champ électrique se crée dans les gaines, dirigé du corps du plasma vers les électrodes, confine les électrons dans le corps du plasma et les ions positifs dans les gaines.[87]

2.6.2 Les plasmas poudreux

Un plasma poudreux est constitué d'un gaz ionisé dans lequel se trouvent des particules solides en suspension de taille comprise généralement entre le millimètre et le nanomètre (10^{-3} – 10^{-9} m). Les plasmas poudreux peuvent être utilisés dans les procédés industriels mais peuvent être aussi présent dans des phénomènes naturels.

Parmi les plasmas poudreux pouvant exister naturellement, nous pouvons citer par exemple les plasmas dans l'espace tels que les milieux interplanétaire, les enveloppes de supernovas et d'astéroïde, les nébuleuses ou les anneaux des systèmes planétaires, et sur terre comme la flamme et la foudre [88] . La Figure 2.3 (a) illustre les anneaux de la planète Saturne.

Des plasmas poudreux sont présents aussi dans des systèmes industriels de manière volontaire ou non. C'est, par exemple, le cas lors de la production des radicaux par dissociation d'un gaz réactifs, de pulvérisation d'un matériau par plasma ou pour la formation de couche minces. Mais la production de poudre peut être involontaire, comme c'est le cas dans un réacteur de production de composants microélectroniques. La présence des particules dans ce cas peut entraîner une défaillance de production de ces composants. Voici quelques exemples de plasmas poussiéreux industriels :

- Échappement des fusées ;
- Poussières dans les réacteurs de fusion (Tokamak) ;
- Plasmas dans les procédés de fabrication microélectronique ;
- Procédés de dépôt chimique en phase vapeur exalté par plasma (PECVD) ;
- Procédés de synthèse des nanoparticules par plasma ;
-
- Réacteurs plasmas poudreux pour les études en laboratoire, comme illustré dans la Figure 2.3 (b).

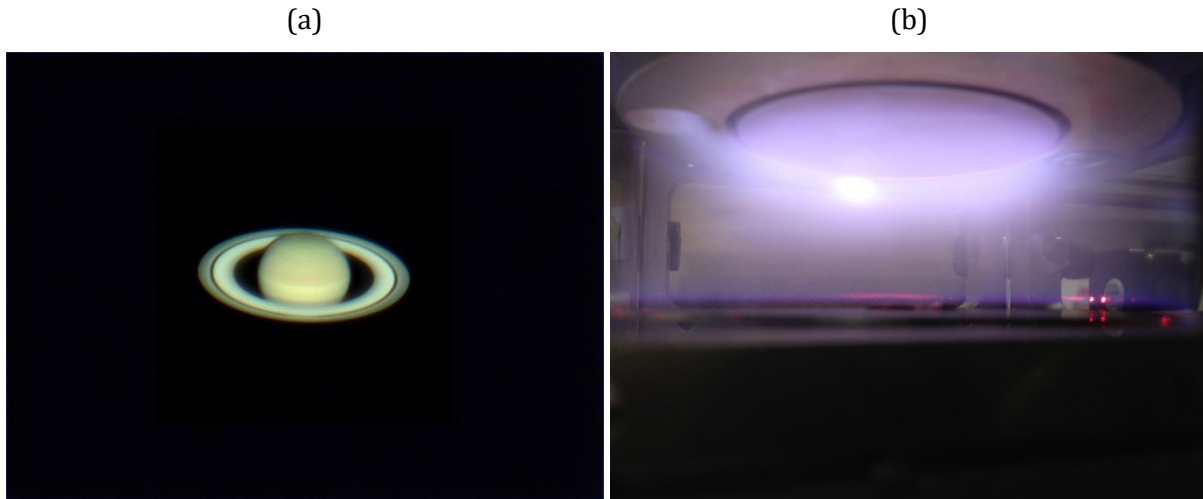


Figure 2.3 - Image d'un plasma poussiéreux naturel (a) : les anneaux de Saturne, et industriel (b) : réacteur plasma radiofréquence

La présence de particules ou de poudre dans les plasmas peut aussi bien être une finalité ou une contrainte, et en fonction de ces deux cas, on va essayer soit de les produire ou injecter au sein du plasma soit d'éviter leur apparition dans le réacteur.

2.6.3 Comportement d'une particule dans un plasma

Les gaines électrostatiques

Lorsqu'un objet quelconque est introduit dans un plasma (par exemple une particule), une perturbation du potentiel du plasma a lieu. Cet objet se charge négativement par attachement électronique. Par conséquent une gaine de charge d'espace positive se crée autour de l'objet, de la même manière dont les gaines aux électrodes se forment (voir § 2.6.1). Cette gaine s'étend sur une distance de l'ordre de la longueur de Debye (λ_D) et est nommée « gaine électrostatique ».

La gaine électrostatique autour d'une particule plongée dans le plasma va atténuer le champ électrique qu'elle crée. La longueur de Debye correspond alors à la distance au-delà de laquelle l'influence de l'objet devient négligeable. Elle correspond à la largeur de la gaine électrostatique (Figure 2.4) et est égale à la longueur de Debye linéarisée, définie par :

$$\lambda_D = \frac{\lambda_{De}\lambda_{Di}}{\sqrt{\lambda_{De}^2 + \lambda_{Di}^2}} \quad (2.9)$$

où λ_{De} et λ_{Di} sont respectivement les longueurs de Debye électronique et ionique définies comme :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q^2}}, \quad \lambda_{Di} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_i}{n_i q^2}} \quad (2.10)$$

où T_e et n_e sont respectivement la température et la densité électronique, T_i et n_i sont celle des ions, ϵ_0 , la permittivité du vide, k_B , la constante de Boltzmann et q la charge élémentaire.

Il est considéré, en général dans les plasma froids basse pression, que $T_e \gg T_i$ et $n_e \approx n_i$, soit une épaisseur de gaine équivalente à la longueur de Debye ionique.

Dans le cas d'une décharge capacitive radiofréquence à basse pression, la densité des ions est comprise entre $10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-3}$ et leurs températures sont proches de la température ambiante. La gaine électrostatique entourant l'objet est donc d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de micromètres (Figure 2.4).

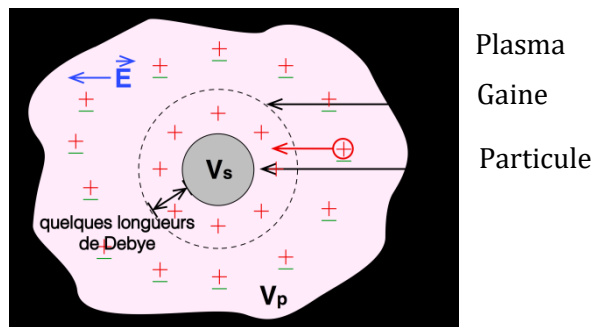


Figure 2.4- Illustration d'une particule plongée dans un plasma

Mécanismes de charges d'une particule dans un plasma

Les ions dans un plasma basse pression étant moins mobiles que les électrons, ils s'accumuleront alors moins rapidement que les électrons à la surface d'une particule immergée dans un plasma (§ 2.6.1). Cette particule accumulera alors une charge négative à sa surface. C'est ce phénomène qui est majoritairement responsable du confinement des particules dans le plasma. La Figure 2.5 illustre une particule piégée dans un plasma basse pression, autour de laquelle une gaine d'ion est formée et dont la surface est chargée négativement.

Charge accumulée à la surface d'une particule

Nous nous proposons ici d'estimer la charge accumulée à la surface d'une particule sphérique, chargée négativement, immergée dans un plasma.

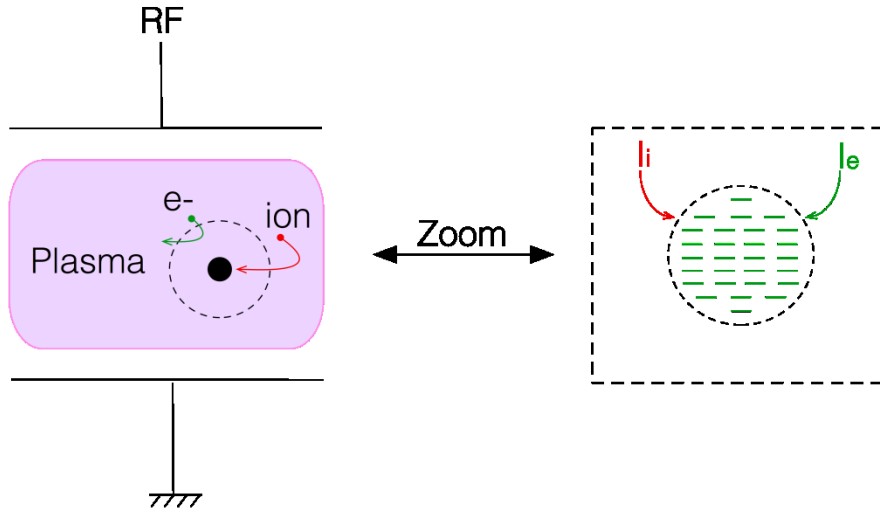


Figure 2.5 – Illustration d’une particule sphérique immergée dans un plasma soumis aux charges négatives et positives.

À l’équilibre, la particule collecte la même quantité d’électrons et d’ions positifs, sa charge est donc à l’équilibre électrostatique entre le flux d’électrons et d’ions reçus par sa surface. Ceci s’exprime par $I_e + I_i = 0$ avec I_e , le flux d’électrons à la surface de la particule et I_i , le flux d’ions, avec :

$$I_e = 4\pi r_d^2 q n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \exp\left(q \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) \quad (2.11)$$

$$I_i = 4\pi r_d^2 q n_i \sqrt{\frac{k_B T_i}{2\pi m_i}} \exp\left(1 - q \frac{V_f - V_p}{k_B T_e}\right) \quad (2.12)$$

avec :

- n_e et n_i : les densités électronique et ionique ;
- r_d : le rayon de la particule ;
- q la charge élémentaire ;
- m_e et m_i : la masse des électrons et des ions du plasma respectivement ;
- $V_f - V_p$: la différence de potentiel entre la surface de la poussière et le plasma.

Notons également que la charge accumulée à la surface de la particule, Q , vérifie $\frac{dQ}{dt} = I_e + I_i$

Nous pouvons assimiler le problème de la charge de la particule comme l'étude d'un condensateur sphérique. L'armature externe étant alors au potentiel plasma et l'armature interne au potentiel flottant de la particule. La charge accumulée à la surface de la particule sera alors :

$$Q = C(V_f - V_p) \quad (2.13)$$

avec C, la valeur de la capacité sphérique de la gaine de la particule, définie par :

$$C = 4\pi\epsilon_0 \left(\frac{1}{r_d} - \frac{1}{\lambda_L} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

Généralement, $r_d \ll \lambda_L$, la charge de la surface de la particule est donc proportionnelle à son rayon et à la différence de potentiel entre la particule et le plasma. Elle devient alors :

$$Q = 4\pi\epsilon_0 r_d (V_f - V_p) \quad (2.15)$$

La différence de potentiel $V_f - V_p$ étant négative, une particule se chargera négativement par attachement électronique si elle est plongée dans un plasma.

La charge maximale acquise par une particule sphérique isolée sera alors :

$$Q = Z_d e \quad (2.16)$$

avec $e = -q$, la charge élémentaire et Z_d le nombre d'électrons attachés par la particule, défini par :

$$Z_d = \frac{4\pi\epsilon_0 r k_B T_e}{e} \ln \left(\frac{n_i}{n_e} \left(\frac{m_e T_i}{m_i T_e} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.17)$$

À titre d'exemple, pour un potentiel flottant $V_f = -15V$, le nombre d'électrons est égal à $Z_d = 7.5 \cdot 10^4$ électrons pour des particules de rayon égal à 100nm.

Temps de charge d'une particule

La charge d'une particule plongée dans un plasma n'est pas instantanée. C. Chunshi et J. Goree [89] ont montré que dans le cas où les courants ioniques et électroniques sont considérés continus, la charge moyenne d'une particule immergée dans un plasma froid à basse pression suit une loi exponentielle. Le temps caractéristique de la charge est alors inversement proportionnel au produit de la taille de la particule par la densité ionique :

$$\tau = \frac{K}{r_d n_i} \quad (2.18)$$

où K est une constante qui dépend des conditions du plasma (T_e, T_i, m_i).

Soit plus la particule sera de taille élevée et la densité ionique importante, plus la charge de la particule sera rapide. Pour les plasmas créés en laboratoire, l'ordre de grandeur du temps de charge est compris entre 10^{-5} et 10^{-6} s environ [89].

2.6.4 Mécanismes de piégeage des particules dans un plasma

Bilan des forces

Lorsque des particules sont immergées dans un plasma, elles subissent plusieurs forces. Elles se chargent négativement et une gaine électrostatique entre la particule et le plasma se crée. La particule est alors confinée dans le plasma par le champ électrique dans la gaine de charges d'espace positives (§ 2.6.1). Ainsi, les particules vont se positionner ensuite à une hauteur d'équilibre où la somme vectorielle des forces agissant sur elle soit nulle. Si aucune position ne satisfait cette condition, alors les particules sont éjectées du plasma.

Les forces qui peuvent agir sur une particule dans un plasma basse fréquence sont les suivantes :

1. La gravité ;
2. La force de poussée du gaz (des neutres) ;
3. La force de poussée des ions positifs (passant à proximité de la particule chargée) ;
4. La force de thermophorèse ;
5. La force électrostatique ;
6. La force d'interaction particule-particule ;
7. La force de photophorèse (liée aux radiations).

Les phénomènes liés aux forces prédominantes ont fait l'objet de nombreuses études lorsqu'elles s'appliquent à une particule isolée dans un plasma froid. Nous allons décrire par la suite les principaux phénomènes.

La force de gravité

Comme tout corps présent sur terre, une particule de poussière immergée dans le plasma subit l'attraction terrestre. Cette force qui attire la particule vers le bas tend à l'expulser du plasma. Elle est définie pour une particule sphérique par :

$$\vec{F}_g = m_d \vec{g} = \frac{4}{3} \pi r_d^3 \rho_d \vec{g} \quad (2.1)$$

avec m_d la masse de la particule, r_d son rayon, ρ_d sa masse volumique (de l'ordre de quelques g.m^{-3}) et g la constante d'accélération gravitationnelle terrestre (9.81 m.s^{-2}).

La force de poussée du gaz (des neutres)

Cette force proportionnelle à la pression du gaz résulte des collisions entre les molécules neutres du gaz et les particules. Il y a alors apparition d'un transfert de quantité de mouvement des atomes et des molécules neutres vers les poussières. La théorie cinétique des gaz [90] peut, à basse pression, permettre d'approcher la force qui en résulte :

$$\vec{F}_n = -\frac{4}{3}\pi r_d^2 n_n m_n v_{th,n} (\vec{v}_d - \vec{v}_n) \quad (2.2)$$

avec n_n la densité d'atomes et de molécules neutres, m_n leur masse, $v_{th,n} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_n}}$ la vitesse d'agitation thermique des molécules du gaz.

La force de poussée des ions positifs

La force de poussée des ions résulte du transfert d'une partie de la quantité de mouvement des ions positifs (qui sont entraînés par le champ électrique ambipolaire du plasma en direction des gaines électrostatiques) vers les particules. Cette force est composée de deux contributions : la force de collection F_i^C qui est due à l'impact direct avec un ion et la force orbitale F_i^O qui est due à une interaction Colombienne à distance.

$$F_i = F_i^C + F_i^O \quad (2.3)$$

La quantité de mouvement, apportée par les ions, que collecte la particule est représentée par la force de collection. Cette force de collection est calculée, habituellement en supposant, qu'il n'y a aucune interaction entre les ions et les particules en dehors de la sphère de Debye et que le libre parcours moyen des ions est plus grand que le rayon de la sphère de Debye à basse pression. La force de collection est alors égale à :

$$F_i^C = \pi b_c^2 n_i v_s m_i \vec{v}_i \quad (2.4)$$

où n_i est la concentration ionique, v_s la vitesse moyenne des ions dans le plasma, m_i , la masse des ions positifs du plasma et \vec{v}_i la vitesse de ces ions lorsqu'ils s'approchent de la particule (leur accélération provenant du champ électrique présent dans la gaine), $b_c^2 = r_d^2 \left(1 - 2q \frac{V_d - V_p}{m_i v_i^2}\right)$ étant le paramètre de collection de la particule.

La force orbitale, quant à elle, décrit le transfert de quantité de mouvement par interaction colombienne entre les ions positifs passant à proximité d'une particule chargée négativement, sans jamais l'atteindre. Elle est définie par :

$$F_i^O = 4\pi b_{\pi}^2 \Gamma n_i v_s m_i \vec{v}_i \quad (2.5)$$

avec $b_{\pi}^2 = \frac{eQ_d}{4\pi\epsilon_0 m_i v_i^2}$ représentant le paramètre d'impact, correspondant à une déviation de 90° d'ion incident et Γ représentant le logarithme coulombien dans l'intervalle $[b_c, \lambda_D]$ défini par :

$$\Gamma = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\lambda_D^2 + b_{\pi}^2}{b_c^2 + b_{\pi}^2} \right) \quad (2.6)$$

La force de trainée des ions positifs favorise l'expulsion des poudres de la décharge.

La force thermophorèse

Dans un environnement où il y a la présence d'un gradient de température, la dérive des particules, en suspension dans un gaz, soumis à ce gradient est décrite par la force de thermophorèse. L'échauffement des parois du réacteur, qui sont soumises aux bombardements ioniques, induit naturellement cette force dans un plasma poudreux.

Cette force contribue à déplacer les particules vers les zones froides. En effet, dans les régions dites "froides" de la décharge, les molécules de gaz ont une agitation thermique plus faible que dans les régions dites "chaudes". Les particules se déplaçant alors dans la direction opposée du gradient de température puisque ces particules reçoivent plus de quantité de mouvement dans les régions chaudes, elles dérivent alors vers les régions froides de la décharge.

Cette force de thermophorèse est définie par [91], [92] :

$$\vec{F}_{th} = -\frac{32}{15} \frac{r_d^2}{v_{th,n}} \left(1 + \frac{5\pi}{32} (1 - \alpha_T) \right) \kappa_T \nabla \vec{T}_{gaz} \quad (2.7)$$

avec α_T le coefficient d'accommodation thermique du gaz à la surface de la particule et κ_T la partie translationnelle de la conductivité thermique du matériau dont la particule est composée. Pour des températures allant de 300K à 500K, α_T peut-être considéré comme égal à 1.

La force électrostatique

Lorsqu'une particule est immergée dans un plasma, elle acquiert une charge électrique qui résulte de l'interaction entre les particules et le champ électrique présent dans la décharge. (Rappelons ici, que ce champ sera particulièrement intense en lisière de gaine et dans les gaines pour une décharge capacitive radiofréquence). Bien qu'il existe un faible champ électrique dû à la diffusion ambipolaire des particules vers les parois du réacteur, la force électrostatique qui s'applique sur une particule chargée s'exprimera par :

$$\vec{F}_e = Q_d \vec{E} = 1 + \frac{\frac{r_d^2}{\lambda_D}}{3 \left(1 + \frac{r_d}{\lambda_D}\right)} \quad (2.8)$$

avec Q_d la charge accumulée à la surface d'une particule, \vec{E} le champ électrique présent dans les gaines et λ_D , la longueur de Debye linéaire qui est équivalente à la longueur de Debye ionique.

Cette force dominante pour les particules sub-microniques est une force de confinement pour les particules dans la décharge [93], [94], [95].

La force d'interaction particule-particule

Dans un plasma poudreux, les particules ne sont pas isolées dans un nuage ionique surtout si la distance qui les sépare est inférieure à $2\lambda_{Di}$ ($\lambda_{Di} \sim 40\mu m$ pour $n_i \simeq 10^{10} cm^{-3}$). Et les interactions entre les particules ne font qu'augmenter avec la densité des particules. Pour des fortes densités de particules, ces dernières forment donc une masse chargée négativement neutralisée par les ions positifs de la décharge. Le nuage de particules sera alors appuyé sur la gaine par le flux de gaz et c'est l'interaction entre les particules qui permettra au nuage de ne pas s'affaisser. Le paramètre de couplage de Coulomb sera, donc, supérieur à 1 et le nuage peut être considéré comme un fluide ou cristal Coulombien [96]. Cette force dépend énormément de la densité des particules de poussière et est assez complexe à exprimer littéralement.

Nous venons de présenter les principales forces agissant sur les particules et conditionnant leur piégeage dans le plasma. A présent, nous allons les comparer, sachant que selon la taille des particules, les forces prédominantes ne sont pas les mêmes et que les forces de confinement des particules dans un plasma sont les plus fortes lorsque les particules sont en-dessous d'une certaine taille.

Comparaison des forces appliquées à une particule

Les forces agissant sur une particule ne sont pas toutes de même intensité. En fonction de la nature des forces et des caractéristiques des particules, certaines auront tendance à confiner les particules dans le plasma tandis que d'autres auront tendance à l'expulser de celui-ci. Les forces appliquées à la particule dépendent toutes du rayon de la particule. En effet :

- La force électrostatique varie linéairement avec le rayon r_d de la particule, car sa charge Q_d est proportionnelle au rayon r_d ;
- La force de traînée des ions, du gaz et la force thermophorèse varient, quant à elles, linéairement avec la surface de la particule (r_d^2) ;

- La force gravitationnelle est proportionnelle au volume de la particule (r_d^3).

Par conséquent, les particules de petites tailles seront soumises majoritairement à la force électrostatique, alors que les particules de grandes tailles seront dominées par la force gravitationnelle (Figure 2.6). Il sera, alors, plus difficile de piéger des particules de tailles supérieures à quelques dizaines de micromètres dans une décharge capacitive.

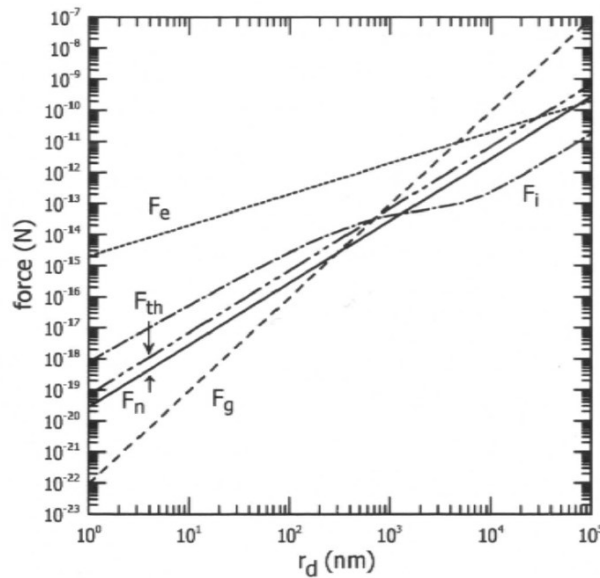


Figure 2.6 - Comparaison des différentes forces agissant sur une particule sphérique en fonction de son rayon d'après K. De Bleecker [97]

Le Dr. K. De Bleecker [97] a comparé les différentes forces agissant sur une particule de Silicium en fonction de son rayon. Pour une particule de Silicium ($\rho = 2.3 \text{ g.cm}^{-3}$) se trouvant à un emplacement proche d'une des gaines d'une décharge capacitive, où le champ électrique local $E \approx 10^4 \text{ V.m}^{-1}$. Avec une différence de vitesse entre le flux de gaz et la particule évaluée à 0.1 m/s et la vitesse des ions positifs à cet endroit à 10^4 m/s (soit vingt fois leur vitesse d'agitation thermique dans le plasma). Ayant pour gradient de température locale d'environ 10^3 K/m . La température électronique étant de l'ordre de 3 eV, la température ionique cent fois moins importante que cette dernière et la température du gaz étant de 400K. Avec quelques dizaines de Pascals d'ordre de grandeur pour la pression, Dr. K. De Bleecker [97] a obtenu les résultats illustrés dans la Figure 2.6.

Les particules présentes dans un plasma sont donc soumises à différentes forces illustrées dans la Figure 2.7. Celles-ci peuvent, quand leur taille est inférieure à quelques dizaines de microns, être piégées dans une décharge capacitive. Ce confinement étant dû à l'interaction du

champ électrique intense (dans les gaines de la décharge) avec les particules chargées négativement dans le plasma (par attachement électronique).

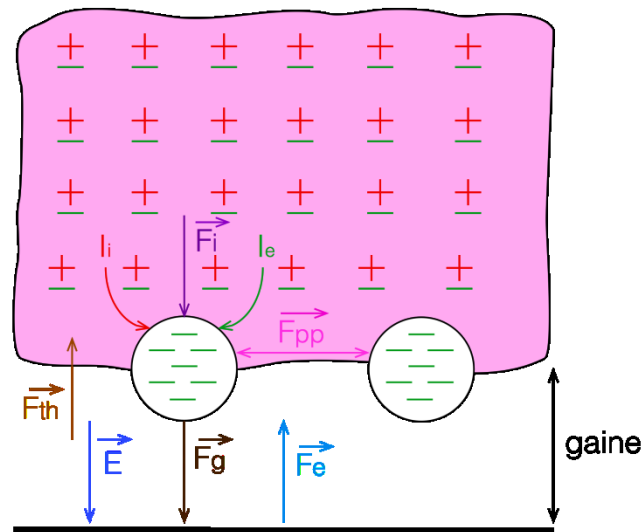


Figure 2.7 - Illustration des différentes forces agissant sur des particules dans une décharge capacitive

En conclusion, les plasmas poudreux mettent en jeu des mécanismes complexes permettant d'une part la charge d'une particule mais aussi le piégeage des particules lorsque leur taille permet un équilibre des forces agissant sur celles-ci (quand la somme vectorielle des forces appliquées à la particule est nulle).

Chapitre 3

Matériel et dispositifs expérimentaux

3.1 Matériel LIBS

3.1.1 Laser

Dans le cas des analyses des aérosols, il est préférable d'utiliser un laser à son énergie maximale. En effet, le seuil de claquage est plus élevé pour un gaz que pour un solide. Par conséquent, l'éclairement nécessaire pour initier le plasma est plus élevé. De plus, pour obtenir un signal analytique stable, reproductible et ne dépendant pas des fluctuations induites par les particules dans le plasma, une énergie importante doit être utilisée. Ainsi, nous avons utilisé un laser Nd :YAG avec Q-Switch (Quantel, modèle Brillant) délivrant des impulsions d'une durée de 5 ns à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm. Le Tableau 3.1 résume les caractéristiques du laser Nd :YAG utilisé.

Tableau 3.1 - Caractéristiques du laser Nd:YAG

Brillant Nd :YAG Q-Switch	
Longueur d'onde [nm]	1064
Énergie maximum [mJ]	350 (max=400)
Durée d'impulsion [ns]	5
Cadence de tir [Hz]	20
Diamètre de section [mm]	6
Divergence [mrad]	0.55
Polarisation	linéaire

3.1.2 Spectromètres

Spectromètre à échelle

Le spectromètre utilisé dans l'analyse LIBS sans calibration est un spectromètre à échelle (Andor Technology, modèle Mechelle 5000). Ce spectromètre permet l'acquisition sur une très large gamme spectrale, 200-1000 nm environ, avec une bonne résolution spectrale. Le Tableau 3.2 présente quelques caractéristiques du spectromètre à échelle, et la Figure 3.1 illustre son système optique.

Les spectromètres à échelle dispersent la lumière selon deux directions différentes. Ceci permet d'augmenter la taille de la gamme spectrale accessible, et nécessite par ailleurs l'utilisation d'un capteur CCD matriciel.

Tableau 3.2 - Caractéristiques du spectromètre à échelle

Mechelle 5000	
Gamme spectrale [nm]	200-1000
Longueur focale [mm]	195
Ouverture (f/#)	f/7
Fente d'entrée [μm]	50x50
Résolution spectrale ($\lambda/\Delta\lambda$)	5000
Réseau échelle	52.13 lignes/mm, blasé à 32.35°
Dispersion (nm/pixel)	$\lambda/16400$

Dans un spectromètre à échelle, le réseau de diffraction a un grand angle de dispersion. Ce réseau produit donc des ordres très dispersés sur une petite gamme spectrale. Ainsi, à cause des recouvrements d'ordre important, un élément dispersif (un prisme par exemple) est nécessaire afin de séparer les ordres, ceci est possible lorsque ce second élément opère à une direction orthogonale à la direction de diffraction du réseau. Ainsi, un spectre à très large gamme spectrale est obtenu grâce à une matrice carrée d'un capteur CCD.

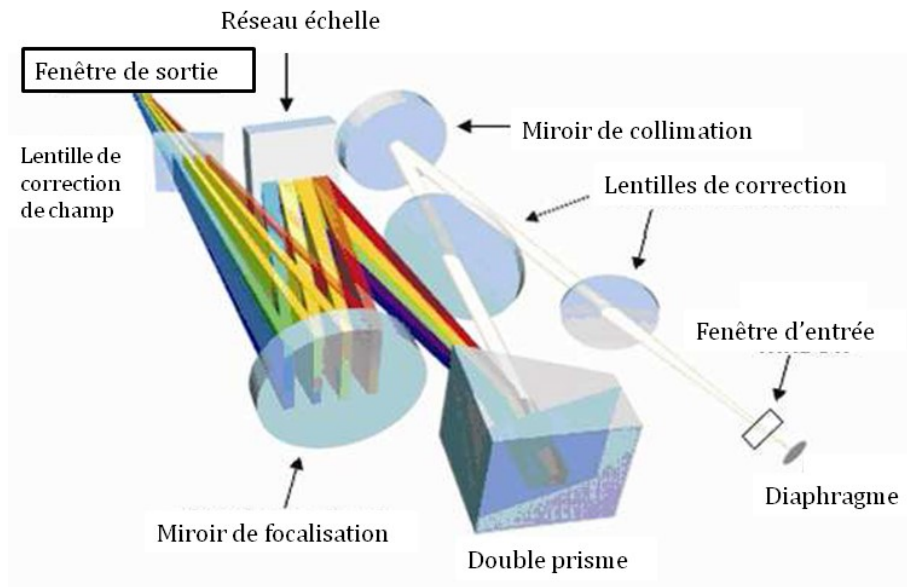


Figure 3.1 - Schéma du système optique du spectromètre à échelle Mechelle 5000 [98]

Monochromateur

Dans la partie LIBS couplé à un plasma radiofréquence, l'analyse du signal de l'émission a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à échelle détaillé ci-dessus et d'un monochromateur (Horiba Jobin Yvon, modèle iHR 320) dont les principales caractéristiques sont reportées au Tableau 3.3. Ce spectromètre permet d'accéder à des longueurs d'onde de 150 nm à 1500 nm, cependant sa configuration Czerny-Turner ne permet l'acquisition que sur une fenêtre spectrale de 30 nm. Ceci lui permet d'atteindre une vitesse d'acquisition élevée allant jusqu'à 160 nm/sec.

Tableau 3.3 - Caractéristiques du monochromateur

iHR 320	
Gamme spectrale [nm]	150-1500
Longueur focale [mm]	320
Ouverture (f/#)	f/4.1
Fente d'entrée [μm]	1000-14
Résolution spectrale ($\Delta\lambda$) [nm]	0.04
Réseau	1200 lignes/mm
Dispersion (nm/mm)	2.35

Ce monochromateur se base sur le design Czerny-Turner. Comme illustré dans la Figure 3.2, la lumière arrive tout d'abord sur une fente d'entrée, elle est ensuite réfléchiée vers un réseau de diffraction à l'aide d'un collimateur. Puis une partie de la lumière diffractée est focalisée vers la fente de sortie via un miroir de focalisation.

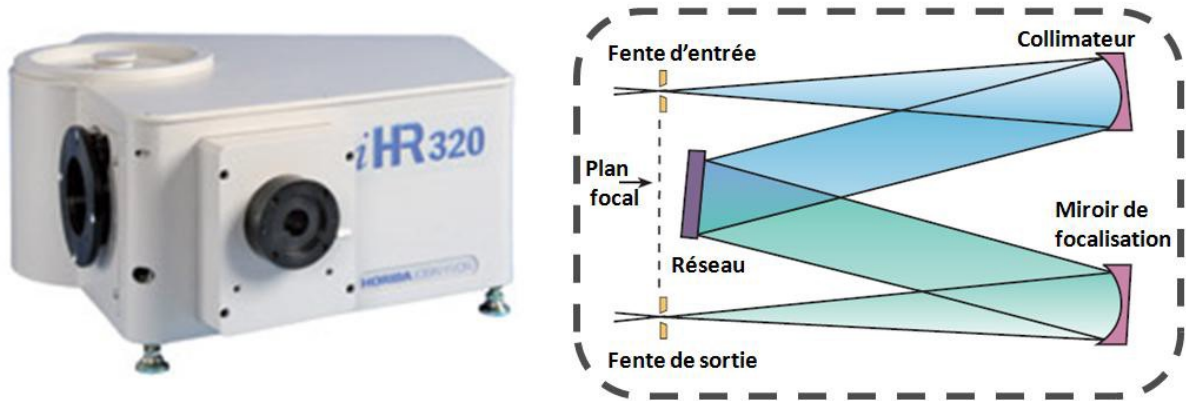


Figure 3.2 - Monochromateur iHR 320 et schéma de la configuration Czerny-Turner

3.1.3 Caméra CCD intensifiée

L'utilisation d'un spectromètre échelle requiert une caméra matricielle afin d'extraire un spectre à très large bande. Nous avons utilisé dans ce travail une caméra CCD intensifiée (Andor Technology, modèle iStar DH 734-18F-03). Cette caméra est composée d'une matrice carrée 1024x1024 pixels couplée à un module d'intensification du signal permettant aussi de jouer le rôle d'un obturateur électronique ultrarapide. Les caractéristiques de la caméra sont reportées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 - Caractéristiques de la caméra CCD intensifiée

Andor iStar	
Matrice (pixels)	1024x1024
Taille des pixels [μm]	13
Temps d'intégration	Jusqu'à 5 ns
Générateur de délais	Jusqu'à 25 ns
Gamme spectrale de l'amplificateur [nm]	180-850
Gain maximum	210

Ce module, schématisé sur la Figure 3.3, est composé d'une photocathode convertissant les photons en électrons par effet photoélectrique. En effet, lorsqu'un photon arrive sur la photocathode, un électron est libéré par effet photoélectrique qui sera ensuite accéléré sous l'effet d'une haute tension vers une galette à microcanaux (microchannel plate MCP). Cette dernière joue le rôle d'amplificateur et d'obturateur grâce à l'application d'une haute tension. En effet, les microcanaux sont semblables à des photomultiplicateurs ; les électrons se multiplient par collisions répétées sur les parois intérieures, conduisant à une amplification importante de l'ensemble des électrons. Les électrons tombent enfin sur un écran phosphorescent afin de créer des photons détectables par la matrice CCD. Ceci permet de créer un gain entre les photons d'entrée et de sortie grâce à la MCP.

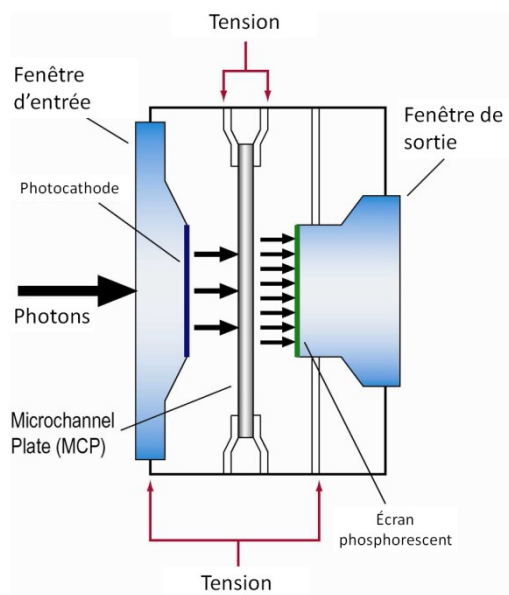


Figure 3.3 - Schéma de la caméra CCD intensifiée Andor iStar [99]

3.2 Matériel d'aérosolisation et de caractérisation des particules

3.2.1 Agitateur vortex

Dans ce travail, l'analyse s'est portée sur un aérosol généré à partir d'une poudre d'alumine (Al_2O_3 Fisher Scientific, réf. A/2280/60). Afin de mettre les particules d'alumine en suspension, nous avons utilisé un agitateur vortex (VWR, modèle Signature Digital). En effet, il agit à une vitesse constante un échantillon de poudre disposé dans un tube. Sous l'effet des phénomènes mécaniques de collision et friction, des particules de tailles micrométriques se détachent du matériau massif en poudre. Ces particules sont ensuite mises en suspension grâce à un flux de gaz

propre injecté dans le tube en rotation. La Figure 3.4 illustre le principe de la mise en suspension des particules d'un échantillon de poudre à l'aide d'un agitateur vortex.

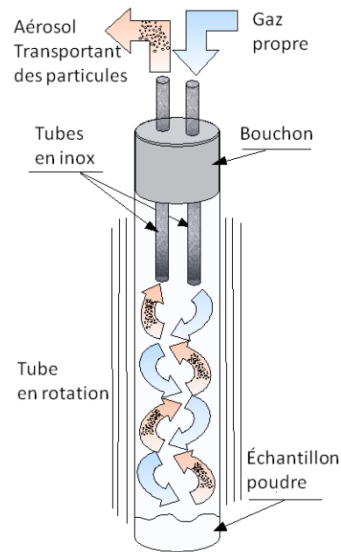


Figure 3.4 - Schéma de principe de la mise en suspension par agitation [100]

La poudre d'alumine disposée dans un tube à essai de 25 mm de diamètre et 150 mm de hauteur a été agitée à l'aide de l'agitateur vortex à une vitesse de 1500 tour/min. Un bouchon perforé par deux tubes métalliques d'un diamètre de 3 mm pour l'admission et l'échappement. Un flux de gaz propre est alors créé au sein du tube à essai permettant la mise en suspension des particules d'alumine. Ce type d'aérosolisation a été étudié par M. Morgeneyer *et al.* [101]. Un aérosol d'alumine généré par un agitateur vortex a été analysé à l'aide d'un granulomètre aérodynamique (TSI, Aerodynamic Particul Sizer APS). La distribution en taille des particules de l'aérosol correspond à $7.0 \pm 2.5 \mu\text{m}$ avec une concentration de quelques milligrammes par cm^3 .

3.2.2 Générateur de nanoparticules par arc électrique « Spark Generator »

Le générateur par arc électrique est basé sur l'initiation d'un arc électrique entre deux électrodes. Les éléments vaporisés au contact de l'arc électrique se condensent sous forme d'un aérosol de nanoparticules. La Figure 3.5 schématise le principe de base d'un générateur à arc électrique.

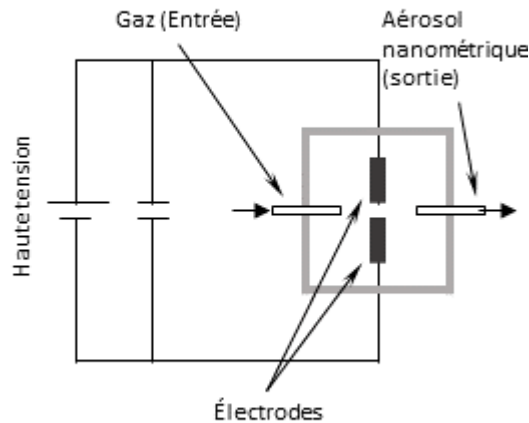


Figure 3.5 - Schéma de principe d'un générateur par arc électrique

Afin de générer des nanoparticules, dans la partie LIBS-RF nous avons utilisé un générateur par arc électrique (Palas, modèle GFG 1000) présenté dans la Figure 3.6. Ce générateur est composé de deux électrodes métalliques placées l'une en face de l'autre et séparées de 2 mm de distance permettant à un champ électrique de quelques kilo volts d'initier l'arc électrique le long de l'espace inter-électrode (Figure 3.5). L'arc électrique va alors vaporiser de la matière des surfaces des électrodes. Cette matière va ensuite se condenser pour former un aérosol de nanoparticules. Les électrodes sont placées dans une cellule parcourue par un flux d'argon. En fonction du débit du flux d'argon (temps de résidence des nanoparticules) et de la cadence du claquage, la concentration et la granulométrie peuvent varier.



Figure 3.6 - Photo du générateur par arc électrique (Palas, GFG 1000)

Ainsi, afin de contrôler la granulométrie des nanoparticules générées, deux paramètres peuvent être réglés : la fréquence de claquage et le débit du gaz. En effet, la quantité de matière vaporisée est directement proportionnelle à la fréquence de décharge électrique, et donc c'est un paramètre contrôlant directement la concentration des particules et la masse totale générée. Le débit du gaz porteur permet de contrôler le temps de résidence des nanoparticules, c'est-à-dire le temps disponible pendant lequel les nanoparticules peuvent s'accumuler et coaguler. C'est un paramètre contrôlant donc la granulométrie de l'aérosol. Enfin, lorsqu'un gaz inerte est utilisé, les nanoparticules générées sont dépendantes et représentatives de la composition chimique des électrodes utilisées.

3.2.3 L'analyseur SMPS

Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), présenté Figure 3.7, permet de mesurer la granulométrie d'un aérosol. Afin de caractériser l'aérosol étudié dans la partie LIBS-RF, nous avons utilisé un SMPS constitué de plusieurs instruments dont un neutraliseur (source radioactive Krypton 85), un DMA (Differential Mobility Analyzer) (TSI, modèle DMA 3081) et d'un CNC (Compteur à Noyaux de Condensation) (TSI, modèle CPC 3775) comme illustré dans la Figure 3.8.



Figure 3.7 - Photographie d'un SMPS [102]

Dans un SMPS, les aérosols sont tout d'abord chargés à l'aide de la source radioactive. Cette étape consiste à charger les particules et les porter à l'équilibre de Boltzmann [103, 104]. Ensuite, les particules de l'aérosol sont introduites dans un DMA couplé à un CNC. Un balayage de la tension

du champ électrique du DMA permet de mesurer la concentration des particules relativement à chaque mobilité électrique. Ceci permet d'avoir la granulométrie de l'aérosol considéré.

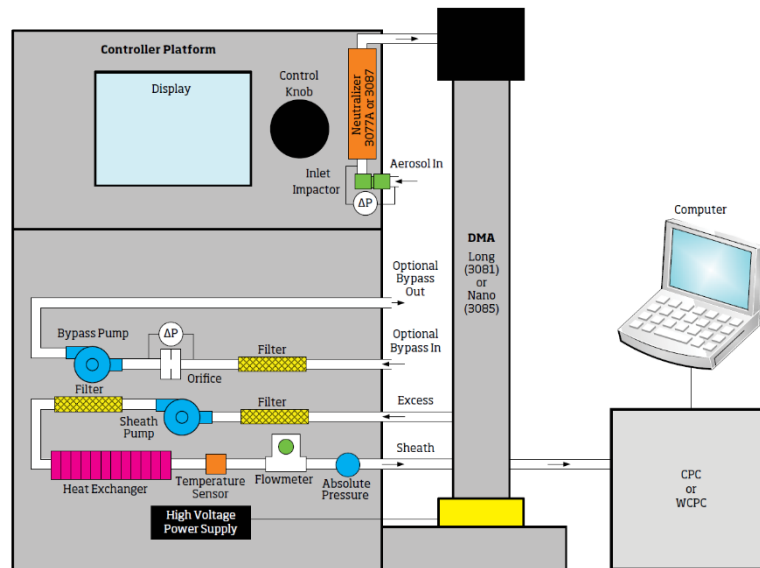


Figure 3.8 - Schéma de fonctionnement d'un spectromètre SMPS [102]

Analyseur de mobilité électrique DMA

Les analyseurs de mobilité électrique DMA, aussi appelés sélecteurs de classe, mesurent la vitesse V d'une particule chargée dans un champ électrique uniforme E . Cette vitesse est appelée mobilité électrique et notée Z . La Figure 3.9 illustre le principe de fonctionnement de l'analyseur de mobilité électrique.

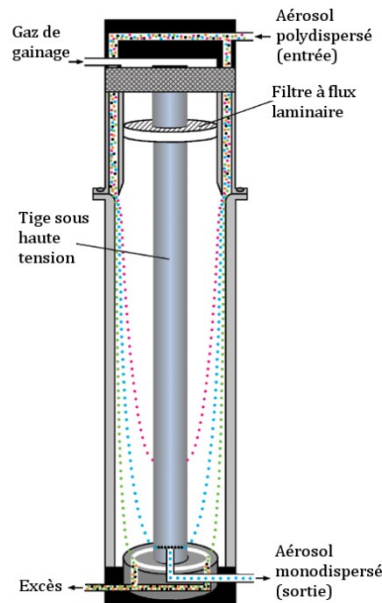


Figure 3.9 - Principe de fonctionnement de l'analyseur de mobilité électrique [102]

Un champ électrique E uniforme est généré dans l'espace annulaire entre deux électrodes cylindriques, entre lesquelles un flux de gaz propre laminaire circule avec un débit Q_{gaz} dans une direction colinéaire aux électrodes. Les particules de l'aérosol injecté dans le DMA sont alors soumises à deux forces : une force radiale induite par le champ électrique et une force axiale induite par le flux de gaz. Ainsi, les composantes radiale et axiale de la vitesse d'une particule sont $V_e = ZE$; la composante radiale induite par le champ électrique avec Z la mobilité électrique et E le champ électrique, et V_f ; la composante axiale induite par le flux de gaz. En faisant varier la valeur du champ électrique à débit constant, le DMA classe et extrait les particules en fonction de leur diamètre de mobilité électrique.

Compteur à noyau de condensation CNC

Les CNC mesurent la concentration en nombre des particules indépendamment de leur taille. En effet, comme illustré dans la Figure 1.1 (page 25), le comptage des particules s'effectue à l'aide d'un système de détection optique. Afin de compter des particules dont la taille est inférieure à 100 nm, limite des méthodes de détection optiques, les particules sont agrandies artificiellement grâce au phénomène de condensation. Pour cela, les particules traversent un milieu saturé en vapeur, puis elles sont refroidies provoquant ainsi la condensation des vapeurs à leur surface. Ceci permet d'augmenter la taille apparente des particules qui seront alors détectables par les méthodes optiques classiques.



Figure 3.10 - Photographie du compteur de particule à noyaux de condensation TSI, modèle CPC 3775 [105]

3.2.4 Analyseur APS

L'APS (Aerodynamic Particle Sizer), présenté dans la Figure 3.11, permet de mesurer la granulométrie micrométrique d'un aérosol. Nous l'avons utilisé afin de caractériser la composante micrométrique de la distribution en taille des aérosols générés pour l'étude du couplage LIBS-RF.



Figure 3.11 - Photographie de l'analyseur APS TSI [106]

Dans un APS, l'aérosol est focalisé à travers deux faisceaux laser, comme illustré dans la Figure 3.12. Le passage des particules dans les faisceaux laser induit une diffusion de laser dans toutes les directions de l'espace. Un dispositif optique permet ensuite de collecter le signal de diffusion et enregistre le passage des particules dans chaque faisceau, permettant ainsi le comptage des particules. Par ailleurs, le temps de vol entre le passage dans le premier puis dans le second faisceau permet d'estimer le diamètre aérodynamique des particules. À cause de son principe de diffusion optique, l'APS ne permet d'analyser que les particules de tailles micrométriques d'un aérosol (entre 0.5 μm et 20 μm [106]).

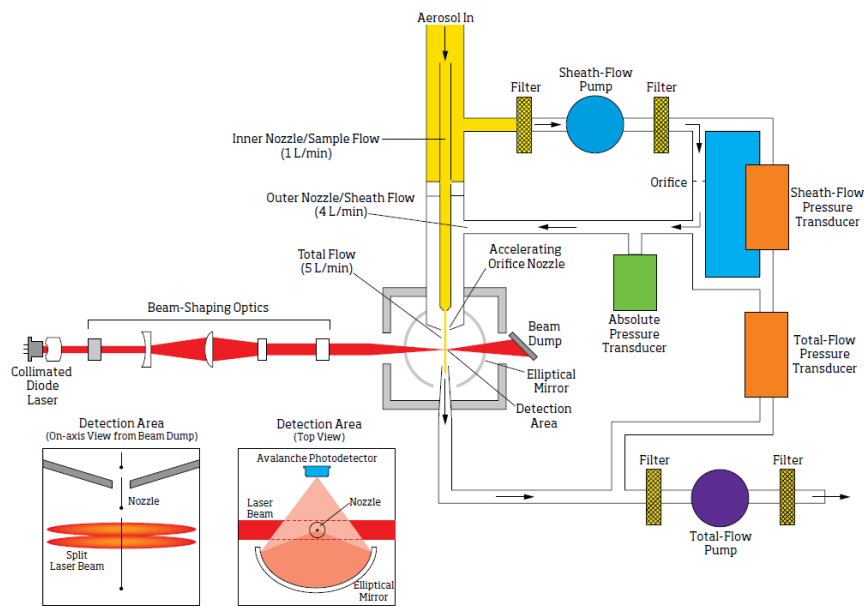


Figure 3.12 - Schéma de fonctionnement d'un APS [106]

3.3 Dispositifs expérimentaux

Cette section présente les deux montage LIBS mis en œuvre dans ce travail de thèse. Tout d'abord le banc dédié aux mesures LIBS sans étalonnage est présenté. Puis, le dispositif résultant du couplage de la technique LIBS avec un piège à particules basé sur un plasma radiofréquence basse pression est exposé.

3.3.1 Banc dédié aux mesures LIBS sans étalonnage

Ce banc est dédié à l'analyse des aérosols dans une cellule à flux. La collection du signal LIBS est colinéaire à l'axe du faisceau focalisé. Ceci permet de réduire les variations induites par la position des particules dans le plasma. Une lame dichroïque réfléchit le faisceau laser qui sera focalisé ensuite au centre de la cellule d'analyse. Inversement, la lame dichroïque transmet le rayonnement émis par le plasma. Ce rayonnement est collecté ensuite par un télescope minimisant ainsi les aberrations du système optique de collection. La Figure 3.13 schématise ce banc d'analyse.

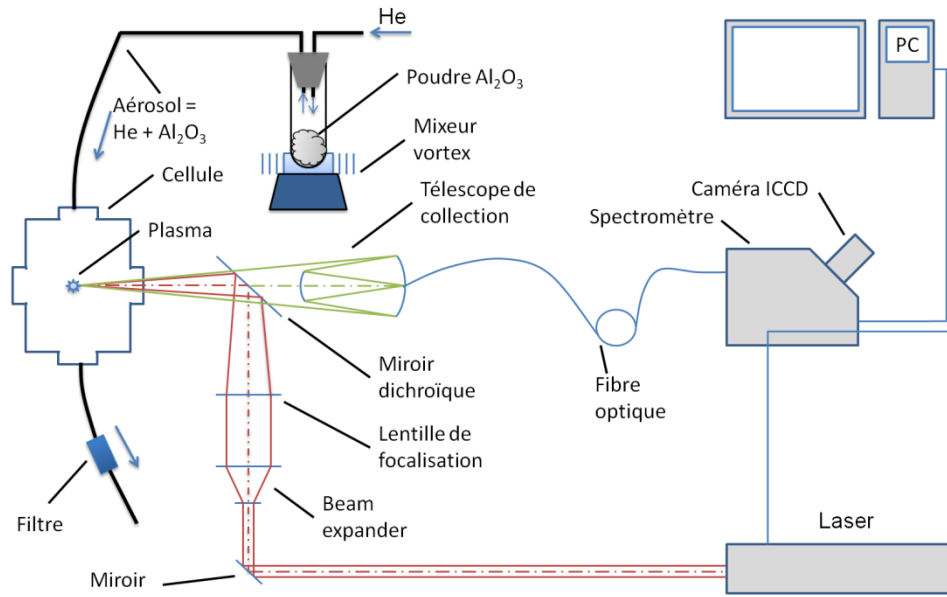


Figure 3.13 Schéma du dispositif expérimental CF-LIBS

Focalisation du faisceau

Le faisceau laser, délivré par un laser pulsé Nd -YAG présenté § 3.1.1, est tout d'abord élargi à un diamètre de 30 mm en utilisant un jeu de lentilles de 150 mm et -25 mm de distance focale. Ceci permet d'obtenir un plasma plus stable spatialement en évitant le phénomène de plasma filament. Cela permet également de minimiser les risques de détérioration de la lame dichroïque et du hublot de la cellule d'analyse. En effet, une grande surface du faisceau sur les optiques permet de diminuer la quantité d'énergie par unité de surface délivrée (fluence) Le faisceau est ensuite focalisé à l'aide d'une lentille plano convexe d'une distance focale de 150 mm dans une cellule d'analyse. Cette lentille permet de coïncider le point focal avec le centre de la cellule. Le diamètre du faisceau focalisé – appelé aussi « waist », est défini par l'équation :

$$2w_0 = \frac{4f\lambda}{\pi d} M^2 \quad (3.1)$$

où f est la distance focale, λ est la longueur d'onde du laser, d est le rayon du faisceau à la face d'entrée de la lentille de focalisation et M^2 est le facteur de qualité du laser. M^2 représente le rapport de la divergence du faisceau sur la divergence d'un faisceau gaussien théorique de la même taille au waist. Ce paramètre quantifie la qualité du faisceau laser comparé à un faisceau gaussien théorique TEM₀₀.

L'éclairement moyen correspondant à la puissance moyenne par unité de surface. Sa valeur au plan focal permet d'estimer la puissance moyenne déposée sur la section du waist,(4.7) selon l'équation :

$$I = \frac{E}{\tau S} \quad (3.2)$$

où E est l'énergie de l'impulsion laser, τ est la durée de l'impulsion et S est la section du faisceau au plan focal qui correspond alors à la surface du waist.

Dans le cas de notre système optique, le waist est alors estimé à $100 \mu\text{m}$ pour un $M^2 = 15$, créant ainsi une irradiance dans le plan focal d'environ 10^{11}W.cm^{-2} pour une énergie délivrée par impulsion laser de 350mJ .

Collecte de l'émission du plasma

La lumière émise du plasma est collectée dans la direction de l'axe optique. Une lame dichroïque réfléchissant à 1064nm a permis de séparer le faisceau laser et l'émission du plasma. Un télescope composé de deux miroirs sphériques de distances focales 150mm et 35mm a été utilisé afin de projeter l'image du plasma à l'entrée d'une fibre optique de $400 \mu\text{m}$ de diamètre. La fibre optique est ensuite couplée à l'ensemble spectromètre à échelle – caméra CCD intensifiée. Cette dernière est synchronisée sur les tirs du laser, via le signal Q-Switch, afin d'effectuer des acquisitions résolues en temps.

Enfin, le contrôle ainsi que l'enregistrement des acquisitions se fait via un PC. Les enregistrements ont été effectués avec différents délais de l'acquisition t_g par rapport à l'impulsion laser. La largeur de la fenêtre d'acquisition Δt_g correspond à la durée d'intégration des photons sur la MCP (vois § 2.4 et Figure 2.1). Elle a été ajustée afin de respecter la relation $\Delta t_g < t_g$. Nous utilisons dans cette étude la notation $t = t_g \pm \Delta t_g$ pour définir le temps de la mesure.

Cellule d'analyse

Elle consiste en une cellule en croix en acier inoxydable. Les deux branches verticales sont équipées des cônes d'admission et de refoulement optimisés afin d'éviter la formation de turbulences dans le flux d'aérosol. Le débit de l'aérosol a été maintenu à 2l.min^{-1} afin d'assurer un renouvellement du volume sondé pour chaque tir laser. La cellule comporte aussi quatre branches horizontales équipés de hublots en quartz de 40mm de diamètre. Le laser traverse la cellule selon l'un de ses axes horizontaux. Au centre de la cellule coïncide avec le point focal du système LIBS.

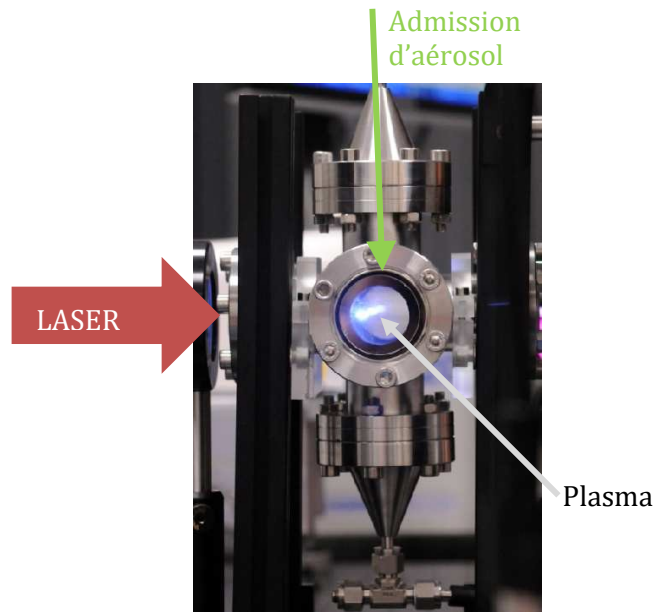


Figure 3.14 - Cellule d'analyse du banc LIBS sans étalonnage. L'aérosol circule selon l'axe vertical. Le laser arrive sur l'axe horizontal, de gauche, pour être focalisé au centre de la cellule.

Étalonnage du dispositif

La procédure de simulation lors de l'analyse CF-LIBS produit des spectres d'émission absolus. Il est donc nécessaire d'utiliser des spectres expérimentaux étalonnés afin de pouvoir les comparer aux spectres simulés.

Tout d'abord, nous avons effectué un étalonnage spectral en longueur d'onde du dispositif à l'aide d'une lampe argon-mercure à basse pression. Cette procédure consiste à appliquer une correction au dispositif afin de faire correspondre les raies d'émission enregistrées et les raies d'émission théoriques de la lampe.

Ensuite, nous avons étalonné en intensité le dispositif. La procédure passe par l'enregistrement du spectre d'émission $S_{lampe}(\lambda)$ d'une lampe étalonnée (lampe halogène à tungstène LOT, modèle LSB 020) à l'aide de notre dispositif optique. Puis, la fonction de transfert du dispositif est déduite à partir de la formule suivante :

$$F(\lambda) = S_{lampe}(\lambda) \times \frac{I_{cal}(\lambda')}{I_{cal}(\lambda)} \quad (3.3)$$

où I_{cal} est l'intensité calibrée de la lampe et λ' une longueur d'onde de référence égale dans notre cas à la longueur d'onde de l'intensité étalonnée maximale. La Figure 3.15 illustre un exemple d'une fonction de transfert.

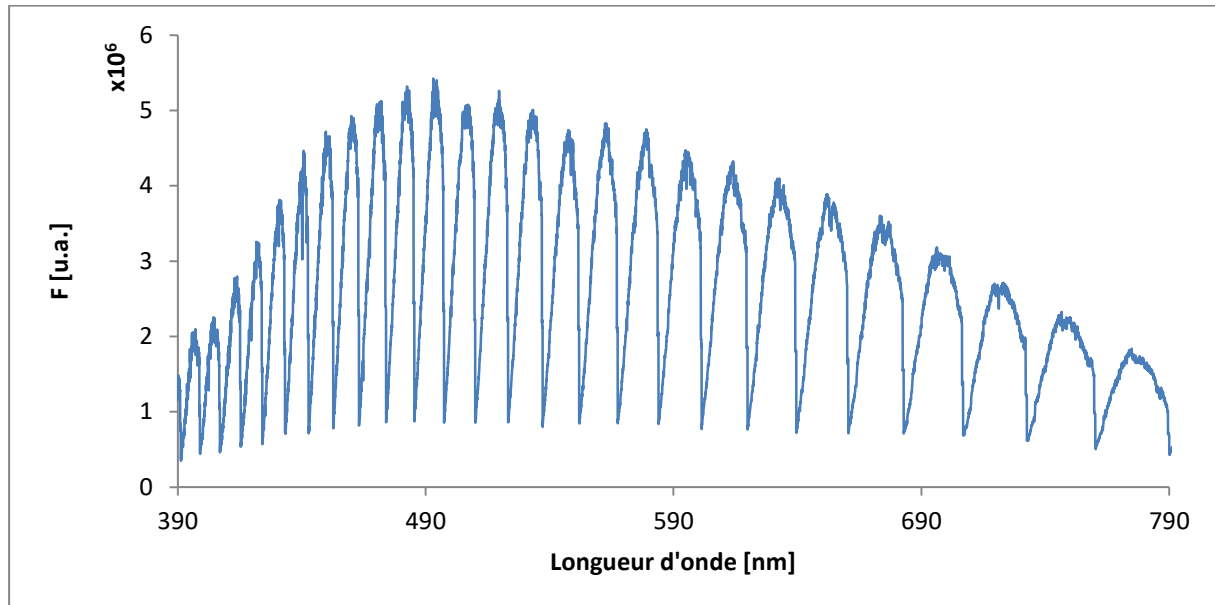


Figure 3.15 - Exemple d'une fonction de transfert

La fonction de transfert est utilisée alors pour chaque spectre mesuré $S_{mesuré}(\lambda)$ afin de le corriger selon la formule :

$$S_{corr}(\lambda) = S_{mesuré}(\lambda) \times \frac{F(\lambda')}{F(\lambda)} \quad (3.4)$$

où $F(\lambda)$ est la fonction de transfert et λ' la longueur d'onde de référence définis précédemment. La Figure 3.16 présente un exemple de comparaison d'un spectre avant et après correction par calibration d'intensité.

Enfin, les procédures de calibration sont des opérations de routine effectuées à intervalle régulier. De plus, la calibration est nécessaire à chaque changement du dispositif expérimental et à chaque batterie de mesure. Ceci permet d'avoir un écart très réduit entre la calibration et les variations qui peuvent intervenir sur le montage ou les mesures.

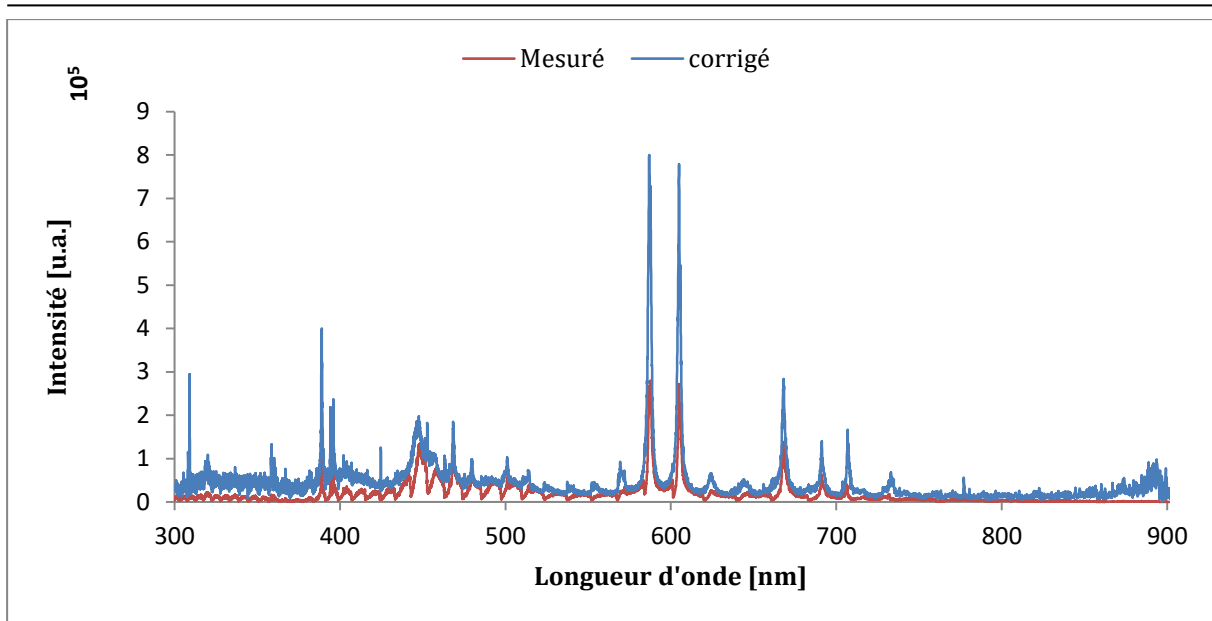


Figure 3.16 - Exemple d'une calibration en intensité

Génération des aérosols

Les mesures LIBS sans étalonnage porte dans ce travail de thèse sur des aérosols micrométriques à des concentrations relativement hautes, comparables aux concentrations d'aérosols dans les procédés industriels de production des particules. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser un agitateur vortex (présenté § 3.2.1) pour simuler ces conditions. Aussi, afin de simplifier cette étude préliminaire des mesures LIBS sans étalonnage, nous avons choisi de travailler sur des particules d'alumine Al_2O_3 considérée comme un cas simple d'étude de composition relative.

La poudre d'alumine disposée dans un tube à essai de 25 mm de diamètre et 150 mm de hauteur a été agitée à l'aide de l'agitateur vortex à une vitesse de 1500 tour/min. Un bouchon perforé par deux tubes métalliques d'un diamètre de 3 mm, pour l'admission et l'échappement, scelle le tube à essai. Un flux de gaz propre est alors créé au sein du tube à essai permettant la mise en suspension des particules d'alumine.

Ce type d'aérosolisation a été étudié par M. Morgeneyer *et al.* [101]. Un aérosol d'alumine généré par un agitateur vortex a été analysé à l'aide d'un granulomètre aérodynamique (TSI, Aerodynamic Particul Sizer APS). La distribution en taille des particules de l'aérosol correspond à $7.0 \pm 2.5 \mu m$ avec une concentration de quelques milligrammes par cm^3 .

3.3.2 Dispositif dédié au couplage de la technique LIBS et du plasma RF

Ce dispositif est dédié à l'analyse des particules piégées dans une cellule radiofréquence. De manière semblable au banc dédié aux mesures LIBS sans étalonnage (§ 3.3.1), la collection du signal LIBS est colinéaire à l'axe du faisceau focalisé. Le rayonnement émis par le plasma induit par laser est ensuite collecté en utilisant un jeu de lentilles. La Figure 3.17 schématise ce dispositif d'analyse.

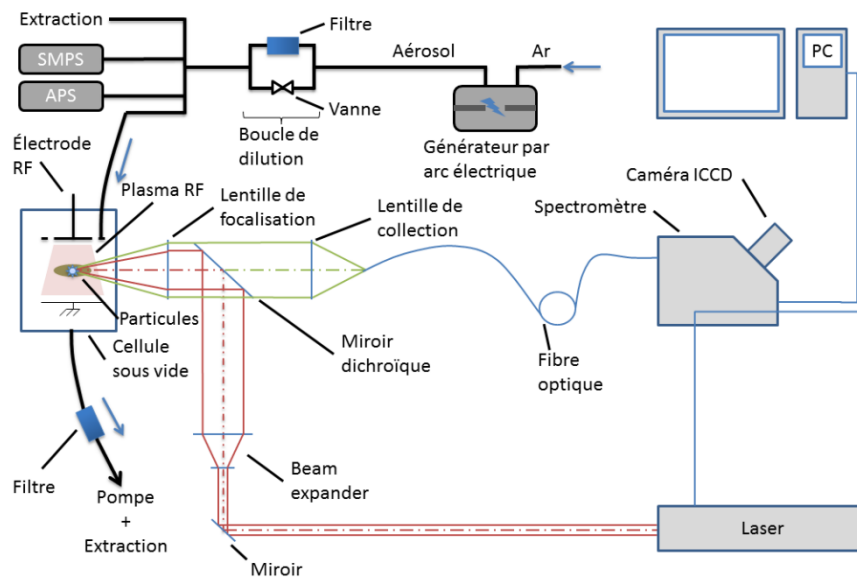


Figure 3.17 - Schéma du dispositif expérimental LIBS-RF

Focalisation du faisceau

Le faisceau laser, délivré par un laser pulsé Nd -YAG présenté § 3.1.1, est tout d'abord élargi à un diamètre de 30 mm en utilisant un jeu de lentilles de 150 mm et -25 mm de distance focale. Le faisceau est ensuite focalisé à l'aide d'une lentille plano convexe d'une distance focale de 75 mm dans la cellule radiofréquence basse pression. Cette lentille permet de focaliser le faisceau laser dans le volume du nuage de particules. Elle permet aussi de déposer le minimum d'énergie sur les hublots du réacteur radiofréquence évitant ainsi toute dégradation. Ce système de focalisation permet de créer un waist d'environ 50 μm pour un $M^2 = 15$. L'irradiance au plan focal est alors d'environ $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ pour une énergie de 350 mJ par impulsion laser.

Collection du signal LIBS

L'émission du plasma induit par laser est collectée dans la direction de l'axe optique du faisceau focalisé. Une lame dichroïque sépare l'impulsion laser de l'émission du plasma. L'image du plasma

induit par laser est ensuite projetée à l'entrée d'une fibre optique de 400 μm de diamètre à l'aide d'un jeu de lentille de distances focales 150 mm et 35 mm. La fibre optique est couplée à l'ensemble monochromateur – caméra CCD intensifiée. L'acquisition du signal est synchronisée sur les tirs laser via le signal Q-Switch.

Cellule radiofréquence basse pression

Il s'agit d'une cellule à vide équipée d'un circuit électrique de génération de plasma radiofréquence. Ce système permet d'initier une décharge capacitive radiofréquence à basse pression ($\sim 200 \text{ Pa}$) entre deux électrodes. Le vide est assuré par une pompe primaire. Une jauge à vide capacitive permet de mesurer la pression en continu. Le flux de gaz, ainsi que le débit de pompage sont ajustés via des vannes sur la ligne d'arrivée de gaz et la ligne de pompage. La Figure 3.18 présente une photographie la cellule radiofréquence basse pression utilisée dans notre dispositif expérimental.

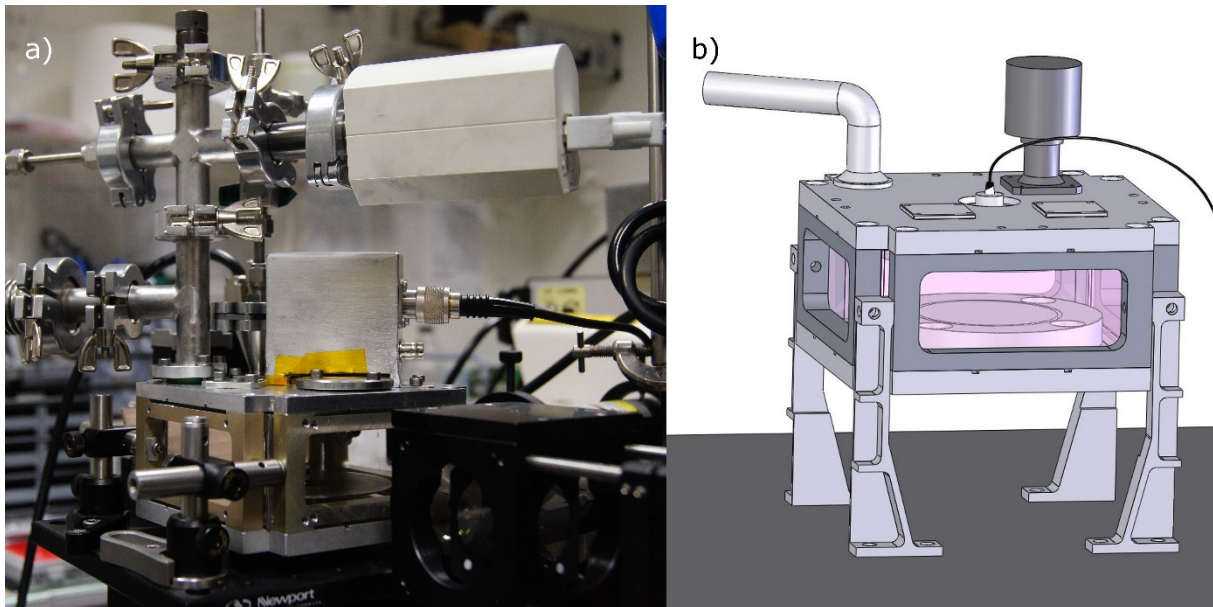


Figure 3.18 – Photographie (a) et représentation 3D (b) de la cellule radiofréquence basse pression

Afin d'injecter les particules dans le piège radiofréquence, la cellule peut être équipée de deux injecteurs commandés par un interrupteur. Un premier injecteur permet l'injection des particules de poudre. Il est utilisé dans l'étude multiparamétrique du couplage de la technique LIBS avec le plasma radio-fréquence. Le second, permet l'injection en deux temps des particules d'aérosols. Il est utilisé dans l'estimation des limites de détections de ce nouveau couplage.

L'injection des poudres consiste à introduire les particules issues d'une poudre dans le plasma radio-fréquence de manière directe. L'injecteur possède un réservoir rechargeable de poudre. Le fond du réservoir est constitué d'une grille micro-perforée. Un électro-aimant permet d'injecter les particules dans le plasma radio-fréquence en agitant le réservoir. Plusieurs billes métalliques de 1 mm de diamètre sont placées à l'intérieur du réservoir afin d'optimiser l'injection des particules. La Figure 3.19 illustre le principe de l'injecteur de poudre.

Lorsque le réservoir est rempli de poudre et contient des billes métalliques, l'agitation de l'électro-aimant permet d'injecter des particules dans le plasma radio-fréquence. En effet, deux phénomènes agissent simultanément pour injecter les particules dans le plasma radio-fréquence. Tout d'abord, l'agitation de l'électro-aimant permet de saupoudrer les particules via la grille micro-perforée, à la manière d'une salière ou d'un tamis. Ensuite, la présence des billes métalliques crée une action mécanique lors de l'agitation de l'électro-aimant. L'action mécanique des billes sur le graille micro-perforée permet d'optimiser l'injection des particules.

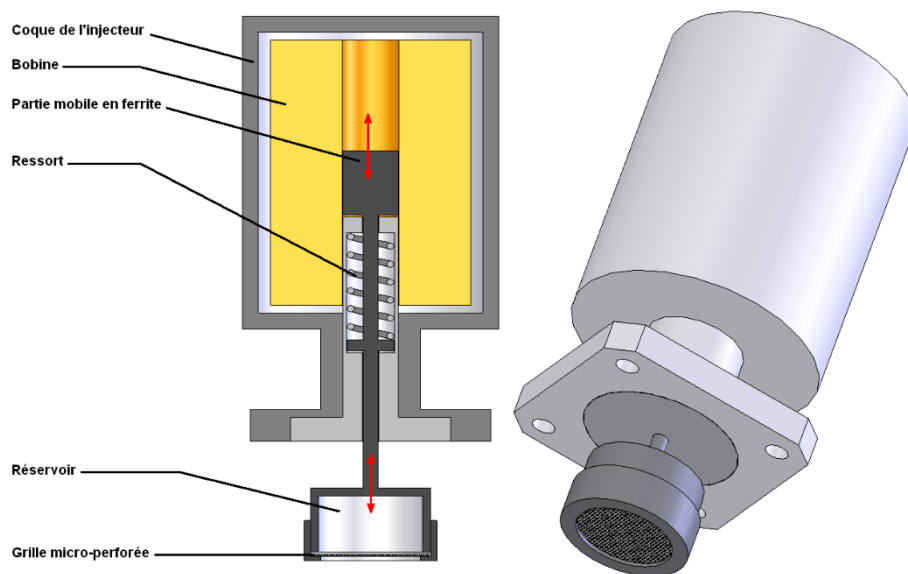


Figure 3.19 - Illustration du principe de l'injecteur

L'injection des particules d'aérosols nécessite l'utilisation d'un injecteur adapté. Les besoins d'une telle adaptation seront détaillés dans le § 5.4. Cet injecteur possède un réservoir muni d'un branchement pour l'arrivée de l'aérosol. Le fond du réservoir est constitué d'une grille micro-perforée et des billes métalliques sont utilisées pour optimiser l'injection des particules lors de l'agitation de l'électro-aimant. La Figure 3.20 présente une photographie de l'injecteur adapté pour le prélèvement des particules d'aérosols.

La modification du réservoir permet à un aérosol chargé en particules d'y pénétrer. L'aérosol passera alors par la grille micro-perforée jouant ainsi le rôle d'un filtre à particule. Cette modification permet de créer un système de prélèvement des particules d'aérosols sur la grille micro-perforée. Ensuite, de la même manière que l'injecteur des poudres, l'agitation de l'électro-aimant ainsi que l'action mécanique des billes métalliques permet d'injecter les particules prélevées sur la grille micro-perforée dans le plasma radio-fréquence.

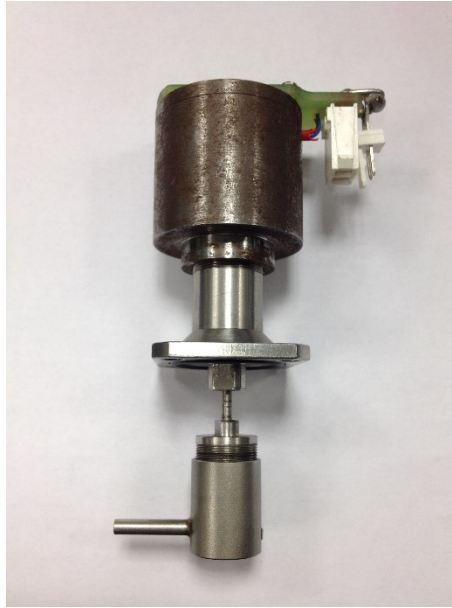


Figure 3.20 - Photographie de l'injecteur adapté au prélèvement des particules d'aérosols

Génération des aérosols

Le système LIBS couplé au piège radio-fréquence est dédié à l'analyse des nanoparticules. Les aérosols générés pour la caractérisation de ce couplage doivent donc avoir une granulométrie nanométrique. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser un générateur par arc électrique (présenté § 3.2.2) capable de générer des aérosols nanométriques à des concentrations stables.

Des électrodes métalliques ont été utilisées pour générer des aérosols nanométriques via un générateur par arc électrique. L'aérosol ainsi généré passe dans une boucle de dilution (voir Figure 3.17). Cette boucle permet, au besoin, d'abaisser la concentration de l'aérosol tout en gardant un débit constant.

L'aérosol est ensuite divisé en quatre lignes. Une première ligne alimente le système d'injection des particules dans la cellule d'analyse LIBS - RF. Deux autres lignes permettent de caractériser l'aérosol à l'aide d'un analyseur SMPS (présenté § 3.2.3) et d'un granulomètre

aérodynamique APS. L'ensemble des trois lignes assure la simultanéité du prélèvement des particules sur la grille micro-perforée de l'injecteur, et la caractérisation de la granulométrie et la concentration en masse de l'aérosol (voir Figure 3.17).

Chapitre 4

Détermination de la composition relative via LIBS sans étalonnage

Comme nous l'avons vu dans la présentation de l'analyse de la Composition chimique des nanoparticules dans des aérosols (§ 1.4.3 page 27), la technique LIBS est l'une des méthodes directes permettant une analyse en temps réel, sans prélèvement et sans préparation. Cependant, la technique LIBS peut avoir une faible précision dans le cas d'analyse quantitative en conséquence des difficultés de mise en place d'un étalonnage efficace des mesures [57]. En effet, à cause des effets de matrice très importants lors de l'analyse LIBS, l'utilisation d'un étalonnage prenant en compte uniquement les éléments à analyser s'est avéré insuffisant. Il est alors nécessaire d'utiliser un étalon avec une composition très similaire à l'échantillon à analyser, y compris la matrice (comme par exemple dans les protocoles nécessitant des prélèvements sur filtre ou substrat). La mise en œuvre de cette condition lors de l'analyse des aérosols est lourde, en particulier l'analyse de la composition relative des aérosols devient quasi-inaccessible.

Pour résoudre ce problème, une variante de la technique LIBS ne nécessitant pas d'étalonnage a vu le jour [73] ; il s'agit de l'analyse LIBS sans étalonnage (Calibration-Free LIBS CF-LIBS). Elle est basée sur la modélisation du spectre d'émission d'un plasma via plusieurs procédures possibles. La procédure de modélisation la plus courante utilise quatre hypothèses [73] rappelées dans la section 2.5.2 (page 38).

Les choix des conditions expérimentales sont d'une importance essentielle pour la réussite de l'analyse CF-LIBS appliquée à la détermination de la composition chimique relative des aérosols. En particulier, le choix du gaz de fond lors de l'analyse peut influencer directement la mesure. En effet, l'initiation du plasma dans un gaz modifie la dynamique de l'émission optique en modifiant les délais optimaux de détection des émissions des éléments à analyser.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus en appliquant la méthode d'analyse quantitative de la composition chimique par LIBS sans étalonnage inventée au LP3 par J. Hermann [107]. Nous discuterons tout d'abord les conditions expérimentales permettant d'optimiser la mesure sans étalonnage. En particulier, nous discuterons l'évolution temporelle des éléments d'intérêt en fonction de la nature du gaz d'aérosolisation.

Ensuite, nous présenterons quelques considérations de la procédure de simulation de l'émission du plasma dans le cas d'analyse d'un aérosol. En particulier, nous exposerons un modèle de radiation à deux zones qui sera appliqué dans notre étude.

Enfin, nous exposerons les résultats de l'analyse d'alumine par LIBS sans étalonnage.

4.1 *Choix du gaz du fond*

Nous avons vu dans l'étude bibliographique (§ 2.5 page 35) que, pour l'analyse quantitative des aérosols, les mesures durant les premiers instants après la formation du plasma permettent des résultats plus précis. De plus, nous avons vu que l'analyse des éléments chimiques doit s'effectuer durant une même fenêtre temporelle afin d'éviter d'intégrer des erreurs liées à la diffusion et à l'évolution temporelle du plasma.

La génération d'un aérosol, sur des lignes de production ou en laboratoire, requiert l'utilisation d'un gaz. La nature du gaz peut influencer la qualité des analyses quantitatives. En effet, en fonction du gaz utilisé, les délais optimaux de détection des éléments d'intérêt peuvent varier considérablement. D'une part, ces délais peuvent se situer dans les premiers instants après l'initiation du plasma ou plus tardivement. D'autre part, ils peuvent être simultanés ou à des fenêtres temporelles différentes. Ainsi, une étude de l'influence de la nature du gaz s'avère pertinente avant d'entamer la procédure de mesure sans étalonnage.

Le choix du gaz à utiliser lors de notre expérience a été le résultat d'une étude préliminaire des effets de différents gaz sur les spectres LIBS. L'objectif consiste à trouver le gaz qui permet une détection de l'aluminium (raie Al I 396.15 nm) et de l'oxygène (triplet O I 777 nm) à des faibles délais (t_d) de détection et avec un faible écart temporel entre les maxima du rapport signal sur bruit pour chaque élément comme expliqué dans l'étude bibliographique dans la section 2.5.2 (page 38). Cette dernière condition nécessite la possibilité de détecter les raies d'intérêt sur une même fenêtre temporelle.

Tout d'abord, T. Amodeo [108] a montré que la détection de la raie Al I 396.15 dans l'air se faisait à un délai optimum de 37.5 μ s. Quant au triplet d'oxygène le délai optimum de détection

était de 10 μs . Aussi, la présence de l'oxygène dans l'air rendra la quantification de l'oxygène de l'alumine compliquée.

Nous en avons déduit alors que l'utilisation de l'air comme gaz de fond n'est pas appropriée pour l'analyse CF-LIBS quantitative puisque les conditions d'optimisation de la précision des résultats ne sont pas réunies.

Ensuite, nous avons effectué des mesures de l'évolution temporelle des raies d'émission des particules d'alumine en utilisant l'argon (Ar) et l'hélium (He) comme gaz de fond. Le Tableau 4.1 récapitule les résultats de cette évolution temporelle.

Tableau 4.1 - Récapitulatif des délais optima en fonction de l'espèce chimique et du gaz du fond

Espèce chimique	Raie d'émission [nm]	Délai optimum [μs]	
		Sous argon	Sous hélium
Aluminium	Al I 396.15	40	8
Oxygène	O I 777	70	6

L'évolution temporelle lorsque l'argon est utilisé comme gaz de fond est présenté Figure 4.1. Le délai optimum du rapport signal sur bruit pour la raie Al I 396.15 nm est à 40 μs . Cependant, le triplet O I 777 nm a un délai optimum du rapport signal sur bruit à 70 μs . L'utilisation de l'argon ne permet pas un bon rapport signal sur bruit pour le triplet d'oxygène. De plus, l'aluminium et l'oxygène ne présentent pas de plage de recouvrement des délais détection optima. L'argon induit en effet un écart conséquent, d'environ 30 μs , entre les délais optima du rapport signal sur bruit chaque élément.

Par conséquent, l'argon ne permet pas de satisfaire les conditions nécessaires pour optimiser la précision des résultats des mesures LIBS sans étalonnage.

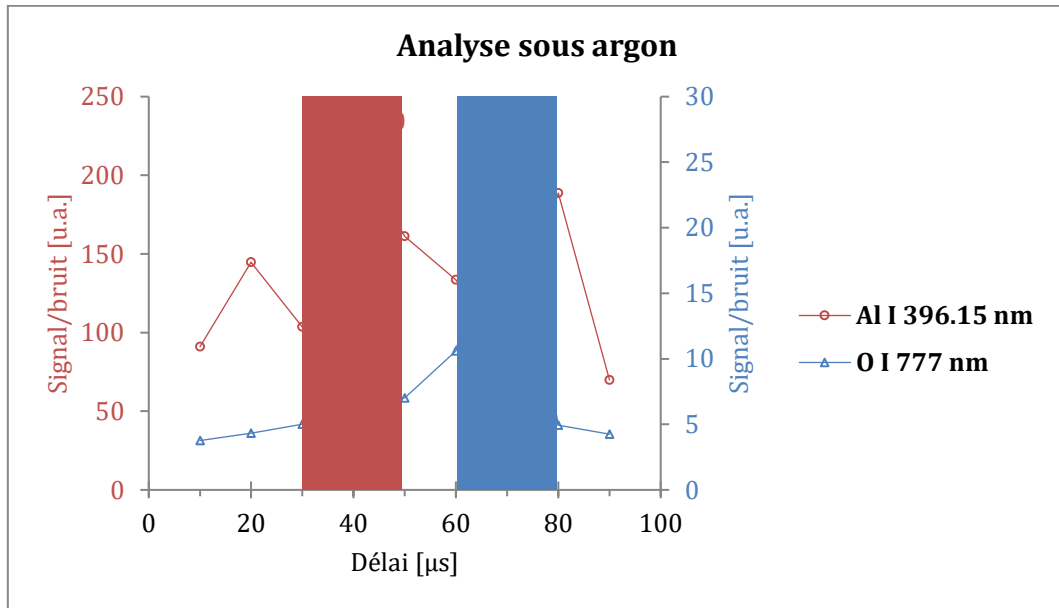


Figure 4.1 - Évolution temporelle du rapport signal sur bruit des raies d'émission des particules d'alumine analysées sous argon

Lorsque l'hélium est utilisé, la raie Al I 396.15 atteint un rapport signal sur bruit maximum à un délai de 8 μ s, alors que le triplet O I 777 nm atteint un rapport signal sur bruit maximum à un délai de 6 μ s. Pour les deux éléments Al et O, comme le présente la Figure 4.2, l'analyse sous hélium permet aux raies d'avoir un bon rapport signal sur bruit à des faibles délais optima et sur une plage temporelle d'environ 2 μ s.

L'hélium est alors un bon candidat pour réaliser des mesures LIBS sans étalonnage sur des aérosols. En effet, les délais de détection optima sont relativement faibles par rapport à l'analyse dans l'air ou l'argon. De plus, nous pouvons définir pour l'hélium un intervalle de recouvrement allant de 2 μ s jusqu'à 12 μ s où le rapport signal sur bruit des raies des deux éléments satisfait la troisième condition d'optimisation de l'analyse CF-LIBS (section 2.5.2 page 38).

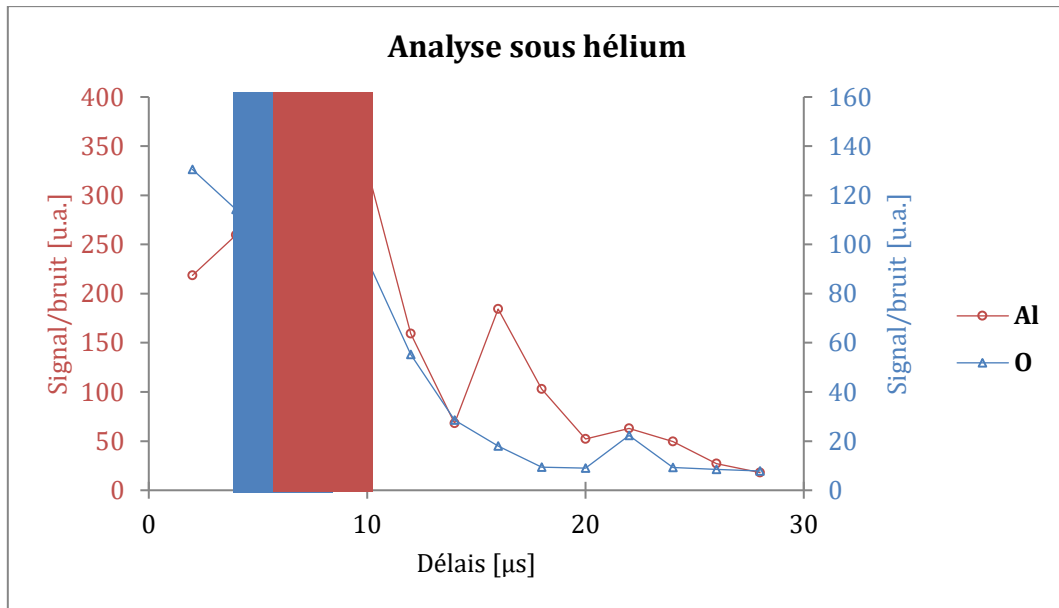


Figure 4.2 - Évolution temporelle du rapport signal sur bruit des raies d'émission des particules d'alumine analysées sous hélium

4.2 Procédure de simulation de l'émission du plasma

Dans cette section nous allons présenter quelques détails à prendre en considération lors de la modélisation de l'émission d'un plasma induit par laser dans un gaz. Tout d'abord nous discuterons de l'initiation d'un plasma dans un gaz et son évolution. Ensuite, un modèle de radiation en deux zones sera présenté. Enfin, nous exposerons l'algorithme de calcul utilisé dans le calcul de l'émission du plasma et de sa composition.

4.2.1 Initiation d'un plasma dans un gaz

Les plasmas induits par des impulsions laser intenses dans un gaz de fond à pression atmosphérique sont caractérisés par un haut degré d'ionisation et d'une expansion rapide durant les premiers instants après leur formation [109]. À ces instants, les processus de diffusion sont négligeables et le plasma évolue de manière quasi-adiabatique. Le modèle d'explosion ponctuelle proposé par L. Sedov [110] est approprié pour décrire le plasma. Dans ce modèle, l'expansion rapide est suivie d'une évolution plus lente durant laquelle les pertes radiatives, la chaleur et la diffusion deviennent significatifs.

Pour des plasmas induits par laser, sur des solides ou dans des gaz, on retrouve le même comportement lors de son initiation. Durant le claquage, les électrons excités par le processus bremsstrahlung inverse acquiert une énergie moyenne $\cong E_i/3$ où E_i est le potentiel d'ionisation

de l'espèce la plus abondante dans le plasma [111]. Ainsi, la température maximale dans un plasma d'hélium est plus importante que celle d'un plasma d'argon ou d'air (voir Tableau 4.2).

Tableau 4.2 - Masses atomiques m_A , énergies E_{ion} d'ionisation des atomes et E_{ion}^+ des ions chargés une fois des éléments d'intérêt

Élément	$m_A(uma)$	$E_{ion}(eV)$	$E_{ion}^+(eV)$
Al	26.98	5.98	18.83
O	16.00	13.62	35.12
Ar	39.95	15.76	27.63
He	4.00	24.59	54.42

Le plasma entre rapidement dans une phase d'expansion durant plusieurs dizaines de nanosecondes, et les particules d'aérosol dans le volume du plasma chauffent. En raison des fortes valeurs initiales de la température T et la densité électronique n_e et leur décroissance rapide, la vaporisation de l'aérosol s'effectue essentiellement durant les premières centaines de nanosecondes durant lesquelles l'échauffement par impaction électronique est important. Dans l'hélium, et grâce à la haute température et l'importante diffusion massique, la thermalisation des atomes vaporisés des particules d'aérosols intervient plus rapidement que dans le cas de l'argon ou l'air.

4.2.2 Modèle de radiation

En considérant l'initiation et l'évolution d'un plasma dans un gaz, détaillées dans la section précédente, nous avons choisi de travailler sur le modèle de radiation à deux zones, illustré par la Figure 4.3. Dans ce modèle, on suppose un plasma sphérique composé d'une zone centrale chaude et d'une zone extérieure froide. L'émission des particules vaporisées provient de la zone centrale où le taux de vaporisation est élevé. La concentration d'atomes d'hélium est plus importante que la concentration d'atomes issus de la vaporisation. L'état thermodynamique du plasma est dominé alors par l'état des atomes d'hélium. Ainsi, une éventuelle inhomogénéité de la distribution spatiale des atomes vaporisés n'a pas de conséquence sur l'état du plasma et peut être négligée. De même, la densité électronique et la température au sein de la zone centrale sont considérées uniformes.

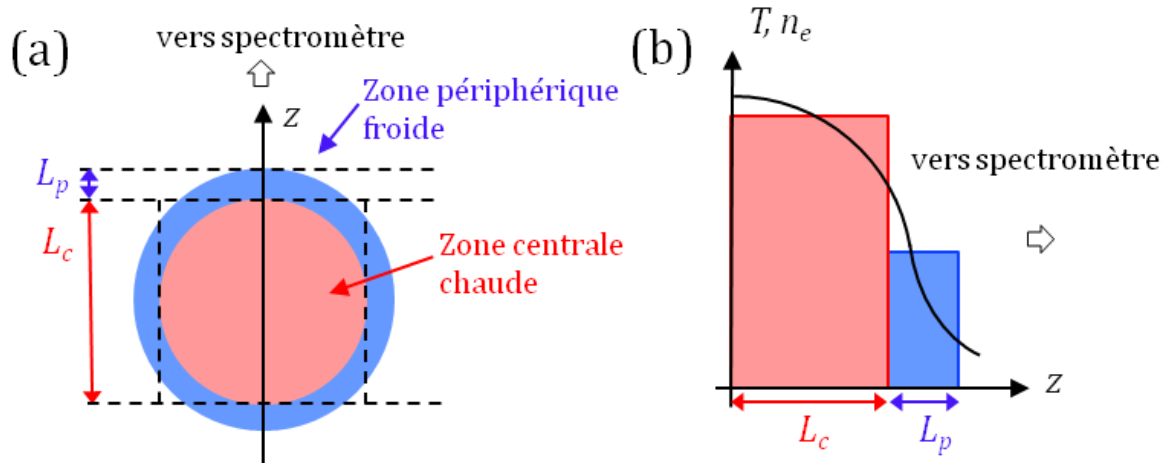


Figure 4.3 - Illustration du modèle à deux zones. (a) Schéma d'un plasma sphérique composé de deux zones. (b) Distribution spatiale des paramètres du plasma sur les deux zones. (adaptée de [5])

La contribution de la zone extérieure froide à l'émission des particules d'aérosol étant négligée, il est possible de calculer le spectre d'émission des particules en supposant un plasma homogène et en considérant une distribution d'équilibre de Boltzmann pour les atomes vaporisés grâce à la densité électronique importante dans la zone centrale du plasma.

Quant à l'émission de l'hélium, la contribution de la zone extérieure ne peut être négligée. Le phénomène d'auto-absorption peut se produire particulièrement dans cette zone où les faibles états d'énergie ont une densité de population élevée [112]. De plus, à cause de l'importante différence entre l'énergie de l'état fondamental et l'énergie du premier état excité des atomes d'hélium, la distribution d'équilibre de Boltzmann n'est pas valide pour la densité de population des états d'énergie des atomes d'hélium. Ceci se traduit par une surpopulation des états excités lors de la recombinaison, comparés aux densités d'état lors d'une distribution d'équilibre.

Par conséquent, à une densité électronique donnée, le degré d'ionisation de l'hélium se trouve augmenté grâce à l'ionisation plus facile à partir des états excités. Ainsi, lors du calcul de la composition du plasma à l'équilibre à des valeurs de température et de densité électronique données, la densité de l'hélium sera surestimée car il faut plus d'atomes d'hélium pour atteindre la valeur de la densité électronique à cette température. Cependant, cette surestimation de la densité de l'hélium lors des calculs effectués à l'équilibre ne gênera pas le calcul des fractions relatives des éléments des particules de l'aérosol.

Enfin, les comportements des espèces présentes dans le plasma, dans le cadre du modèle à deux zones, permettent de calculer le spectre d'émission du plasma considéré uniforme et en ETL.

Nous allons présenter dans la section suivante la méthode de calcul de l'émission et de la composition du plasma.

4.2.3 Algorithme de calcul

Calcul de l'émission du plasma

Tout d'abord, la luminance spectrale B_λ est calculée pour certaines gammes spectrales définies par le choix des raies des éléments d'intérêt. À l'ETL et pour un plasma uniforme, B_λ peut être calculée par [113] :

$$B_\lambda(T) = U_\lambda(T) (1 - e^{-\alpha(\lambda, T)L}) \quad (4.1)$$

où $U_\lambda(T)$ est le rayonnement du corps noir à la température T , $\alpha(\lambda, T)$ le coefficient d'absorption à la température T et la longueur d'onde λ et L la dimension du plasma dans la direction de collection.

Si la température et/ou la densité électronique du plasma ne sont pas uniforme, alors un calcul approximatif de la luminance spectrale peut être effectué en subdivisant le volume du plasma en plusieurs zones uniformes. Appliqué au modèle à deux zones, l'expression de B_λ à l'ETL devient [114] :

$$B_\lambda(T) = U_{ext} (1 - e^{-\tau_{ext}}) + U_{int} (1 - e^{-\tau_{int}}) e^{-\tau_{ext}} \quad (4.2)$$

avec les indices *ext* et *int* indiquant les zones extérieure froide et intérieure chaude du plasma respectivement, et $\tau = \alpha(\lambda, T)L$.

Le coefficient d'absorption est calculé en fonction de la longueur d'onde des raies par [115] :

$$\alpha(\lambda) = \pi r_0 \lambda^2 f_{lu} n_l P(\lambda) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \right] \quad (4.3)$$

où r_0 est le rayon classique de l'électron, c la vitesse de la lumière dans le vide, et f_{lu} et n_l sont la force d'oscillateur d'absorption et densité de population du niveau le plus bas de la transition. Le profil normalisé $P(\lambda)$ est calculé en considérant l'élargissement Doppler et Stark dominant les effets d'élargissement des raies d'émissions dans les plasmas induits par laser et fortement ionisés [116].

Calcul de la composition du plasma

Ensuite, la composition d'un plasma à ETL composé de N éléments dépend de $N+1$ paramètres : la température et les densités atomiques des N éléments. Dans les gammes de température de notre expérience, la formation des molécules polyatomiques peut être négligée, et la densité atomique d'un élément x peut s'écrire [117] :

$$n_x = \sum_{z=0}^{z_{max}} n_x^z + 2 \sum_{z=0}^1 n_{x_2}^z + \sum_{z=0}^1 n_{xy}^z, \quad x, y = 1, \dots, N \quad (4.4)$$

où n_x^z et $n_{x_2}^z$ sont respectivement les densités des espèces atomiques et diatomiques de charge z , et n_{xy}^z la densité des espèces diatomiques de charge z , formées par réaction chimique avec l'élément y . Ainsi, pour une température donnée et ayant chaque densité atomique n_x des N éléments, les densités de toutes les espèces dans le plasma peuvent être calculées par l'équation de l'ETL [118]. La densité électronique est déduite alors de l'équation de neutralité des charges en sommant les densités des espèces chargées :

$$n_e = \sum_{x=1}^N \sum_{z=1}^{z_{max}} z n_x^z \quad (4.5)$$

En pratique, les N paramètres correspondant aux densités atomiques des N éléments sont remplacés par la densité électronique en plus des $N-1$ fractions atomiques relatives des N éléments. La fraction atomique relative C_x d'un élément x est obtenue en divisant sa densité atomique par la somme de toutes les densités atomiques :

$$C_x = \frac{n_x}{n_{tot}}, \quad n_{tot} = \sum_{x=1}^N n_x \quad (4.6)$$

Ainsi, pour des valeurs données de la température et des $N-1$ fractions atomiques, la composition du plasma peut être calculée pour une valeur de densité totale donnée. Ensuite, la densité électronique est déterminée à l'aide de l'équation de neutralité et comparée à la valeur initiale. La densité totale sera alors ajustée jusqu'à trouver une valeur de densité électronique correspondant à la valeur initiale [118].

Boucle de mesure CF-LIBS

Enfin, les calculs de l'émission et de la composition du plasma sont intégrés dans une boucle itérative et confrontés aux raies d'émission mesurées de certaines transitions d'intérêt. Ces raies doivent obéir à trois critères [117] :

1. Raies isolées : éviter les interférences avec d'autres raies
2. Rapport signal sur bruit élevé
3. Faible épaisseur optique permettant la corrélation entre l'intensité de la raie et la concentration de l'élément considéré.

Pour le troisième critère, le choix peut se porter prioritairement sur les raies avec un élargissement Stark important car cela permet d'évaluer leur épaisseur optique plus précisément.

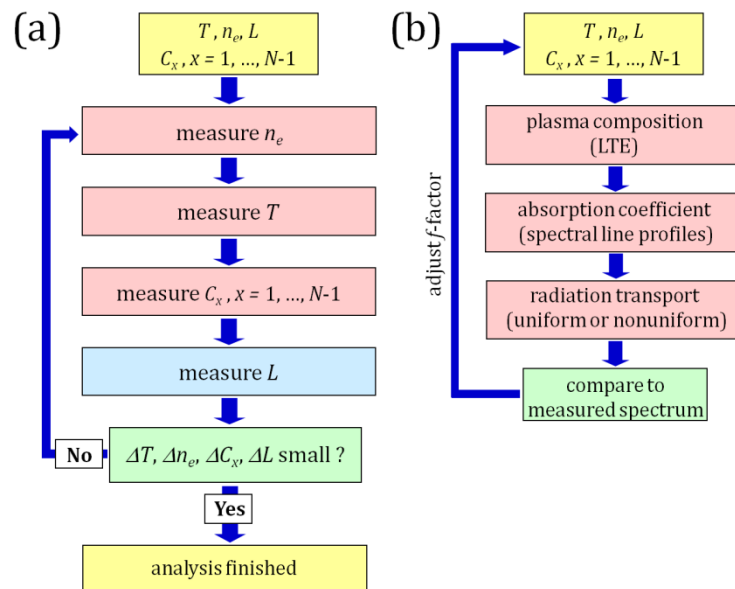


Figure 4.4 - Schéma de la boucle itérative de calcul principale (a), chaque paramètre du plasma est calculé à l'aide de la boucle (b) en variant uniquement le paramètre à calculer [117]

Les mesures CF-LIBS commencent tout d'abord par la comparaison du spectre d'émission mesuré du plasma à un spectre d'émission d'un plasma uniforme. À cette étape, pour un plasma composé de N élément, le calcul du spectre d'irradiance nécessite N-1+3 paramètres d'entrées : les N-1 fractions relatives des N éléments, la température, la densité électronique et la dimension du plasma dans la direction de collection (voir l'équation de l'irradiance B_λ ci-dessus).

Les paramètres d'entrée sont ensuite ajustés selon la boucle itérative illustrée dans le schéma (a) de la Figure 4.4. Les valeurs initiales sont fixées arbitrairement et les fractions élémentaires

sont égales (par exemple, $n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 10^4 \text{ K}$, $L = 1 \text{ mm}$, $C_x = 1/N$), puis ces paramètres sont ajustés.

Premièrement, la densité électronique est déduite à l'aide de l'élargissement Stark d'une raie choisie. Pour cela, un spectre d'irradiance est calculé en variant n_e , et la correspondance entre le spectre calculé et le spectre mesuré est caractérisé par χ^2 selon :

$$\chi^2(n_e) = \sum_i \frac{[f(n_e)B_i - I_i]^2}{I_i} \quad (4.7)$$

où B_i et I_i sont respectivement les luminances spectrales calculée et mesurée à un point i correspondant à une longueur d'onde λ_i . La somme sur les points i concerne les points du profil de la raie mesuré vérifiant $I_i > I_{fond}$, où I_{fond} l'intensité du fond sur la gamme spectrale de la raie utilisée. Le facteur f est utilisé pour ajuster le spectre d'irradiance calculé au spectre d'émission mesuré selon la boucle illustrée dans le schéma (b) de la Figure 4.4. Il est déterminé pour chaque valeur de densité électronique en coïncidant les valeurs de l'intensité calculée maximale et l'intensité mesurée maximale de la raie utilisée. La valeur de n_e est alors obtenue par le minimum de la fonction χ^2 .

Par la suite, la température est déterminée via le rapport d'intensité entre deux ou plusieurs raies. D'une manière similaire à la densité électronique, le spectre d'irradiance calculé est ajusté en variant T . Le facteur d'ajustement $f(T)$ est quant à lui déduit à partir de la raie du niveau énergétique le moins excité, en comparant le spectre calculé et le spectre mesuré sur une gamme spectrale réduite autour du maximum de la raie.

Après la détermination de la température, les fractions relatives des éléments sont ajustées. Le facteur de normalisation est déterminé en ajustant l'irradiance calculée à une raie d'émission mesurée. Une raie de l'élément le plus abondant est généralement utilisée pour déterminer ce facteur. Pour les $N-1$ éléments restants, la fraction relative est variée de la même manière que précédemment jusqu'à minimiser la valeur de χ^2 pour la raie utilisée de chaque élément.

Le dernier paramètre à mesurer est la dimension du plasma. Elle est déduite à partir du rapport de deux raies de résonance ayant des épaisseurs optiques significativement différentes.

Enfin, une nouvelle itération commence ensuite, en utilisant les nouvelles valeurs de la densité électronique, la température, les fractions relatives et la dimension du plasma. Cette nouvelle itération la précision du calcul de la densité électronique est améliorée car le calcul du spectre

d'irradiance utilise des valeurs de température, des fractions relatives et d'épaisseur optique plus précises.

4.3 Résultats de l'analyse d'alumine par CF-LIBS

Rappelons tout d'abord que dans le cas de notre étude nous avons travaillé sur l'analyse des particules d'alumine en suspension dans l'hélium. Cet aérosol est généré par une agitation de la poudre d'alumine à une vitesse de 1500 tour/min et avec un flux d'hélium de 2 l/min. Le calcul a donc porté sur un plasma contenant uniquement 3 éléments : aluminium (Al), oxygène (O) et hélium (He).

4.3.1 Composition du plasma à l'ETL

Pour ce plasma, les densités des espèces, calculées à l'ETL et à pression atmosphérique, en fonction de la température sont présentées dans la Figure 4.5. Dans ce calcul, l'abondance relative des trois éléments est constante et correspond à une concentration d'aérosol d'alumine égale à 4 mg.m⁻³ à température ambiante.

Tout d'abord, les atomes neutres d'hélium dominent la composition du plasma pour des températures $T < 22000 K$, mais pour des températures plus élevées les ions d'hélium deviennent majoritaires (Figure 4.5).

Ensuite, l'énergie d'ionisation de l'aluminium étant faible comparée à celle de l'oxygène ou de l'hélium (voir Tableau 4.2), elle se traduit dans la composition du plasma (Figure 4.5) par l'abondance de Al^+ à des températures $T < 15000 K$.

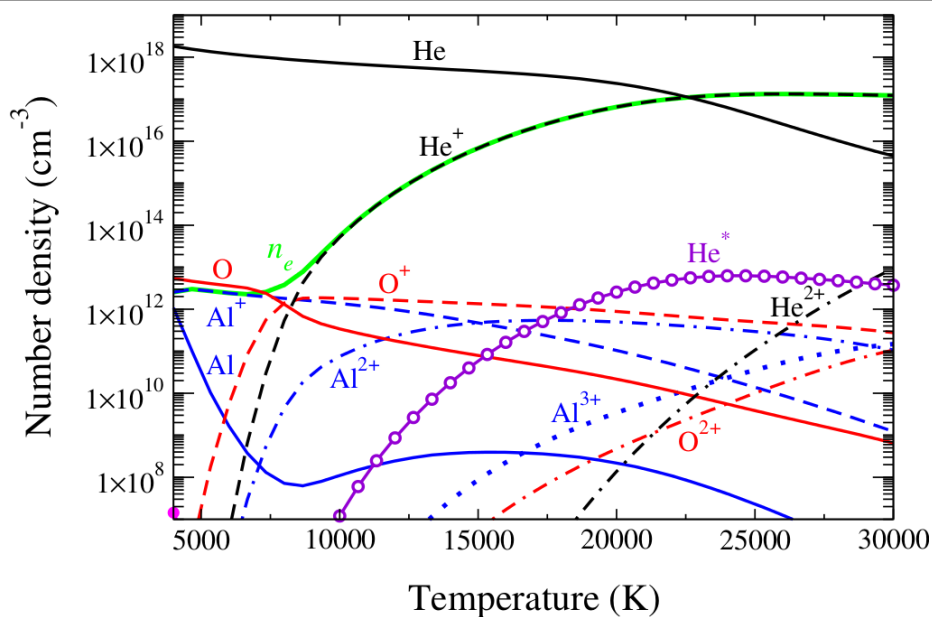


Figure 4.5 - Densités des espèces présentes dans le plasma à l'ETL à pression atmosphérique, en fonction de la température [5].

Les atomes neutres de l'aluminium ne représentent qu'environ 40% du total des espèces d'aluminium à $T = 4000\text{ K}$, leur densité décroît jusqu'à $T = 8000\text{ K}$ puis augmente de nouveau jusqu'à $T = 16000\text{ K}$ pour décroître enfin considérablement (Figure 4.5). Ce comportement est dû à la croissance plus prononcée de la fonction de partition de Al comparé à la fonction de partition de Al^+ (voir Tableau 4.3).

Tableau 4.3 - énergie d'ionisation de réduction ΔE_{ion} selon H. R. Griem [119] et fonctions de partition des espèces les plus abondantes dans le plasma

	Température (K)			
	5000	10000	15000	20000
ΔE_{ion} (eV)	0.00	-0.003	-0.02	-0.05
Q_{Al}	5.88	7.05	13.39	24.10
Q_{Al^+}	1.00	1.04	1.26	1.73
$Q_{Al^{2+}}$	2.00	2.00	2.03	2.13
Q_O	8.86	9.42	10.12	11.25
Q_{O^+}	4.00	4.23	4.89	5.78
Q_{He}	1.00	1.00	1.00	1.00
Q_{He^+}	2.00	2.00	2.00	2.00

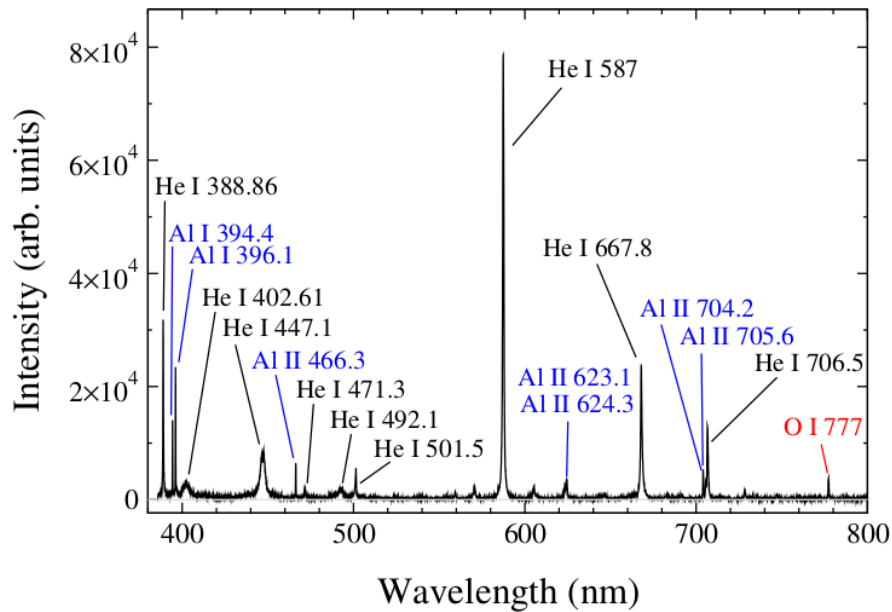


Figure 4.6 - Spectre d'émission d'un plasma d'aérosol d'alumine-hélium enregistré 1.25 μ s après l'impulsion laser [5]

Quant à l'oxygène, son énergie d'ionisation élevée est à l'origine de la domination des atomes neutres d'oxygène pour les températures $T < 7000 K$, tandis que les ions d'oxygène dominent pour les températures plus élevées (Figure 4.5).

Enfin, pour les températures $T < 7000 K$, les électrons dans le plasma proviennent essentiellement de l'ionisation de l'aluminium, alors que pour des températures plus élevées, l'ionisation de l'hélium est à l'origine des électrons (Figure 4.5).

Après avoir commenté les prédictions des densités des espèces dans le plasma alumine-hélium à l'ETL en fonction de la température, nous allons maintenant comparer les spectres d'émission mesurés avec les spectres d'irradiance calculés.

4.3.2 Comparaison des spectres mesurés et des spectres calculés

Le spectre d'émission du plasma enregistré à $t = 1.25 \pm 0.25 \mu$ s est présenté Figure 4.6. Cette figure montre que les transitions de l'hélium dominent le spectre, alors que les raies He^+ ne sont pas visibles. En effet, pour les niveaux d'énergies supérieurs à 50 eV, les transitions He^+ les plus importantes sont observables uniquement à des températures supérieures à 20000 K [120]. En plus des raies de l'hélium, nous distinguons les raies de résonance de l'aluminium $Al I 394.4 nm$ et $Al I 396.1 nm$, les raies des transitions Al^+ et le triplet d'oxygène $O I 777 nm$.

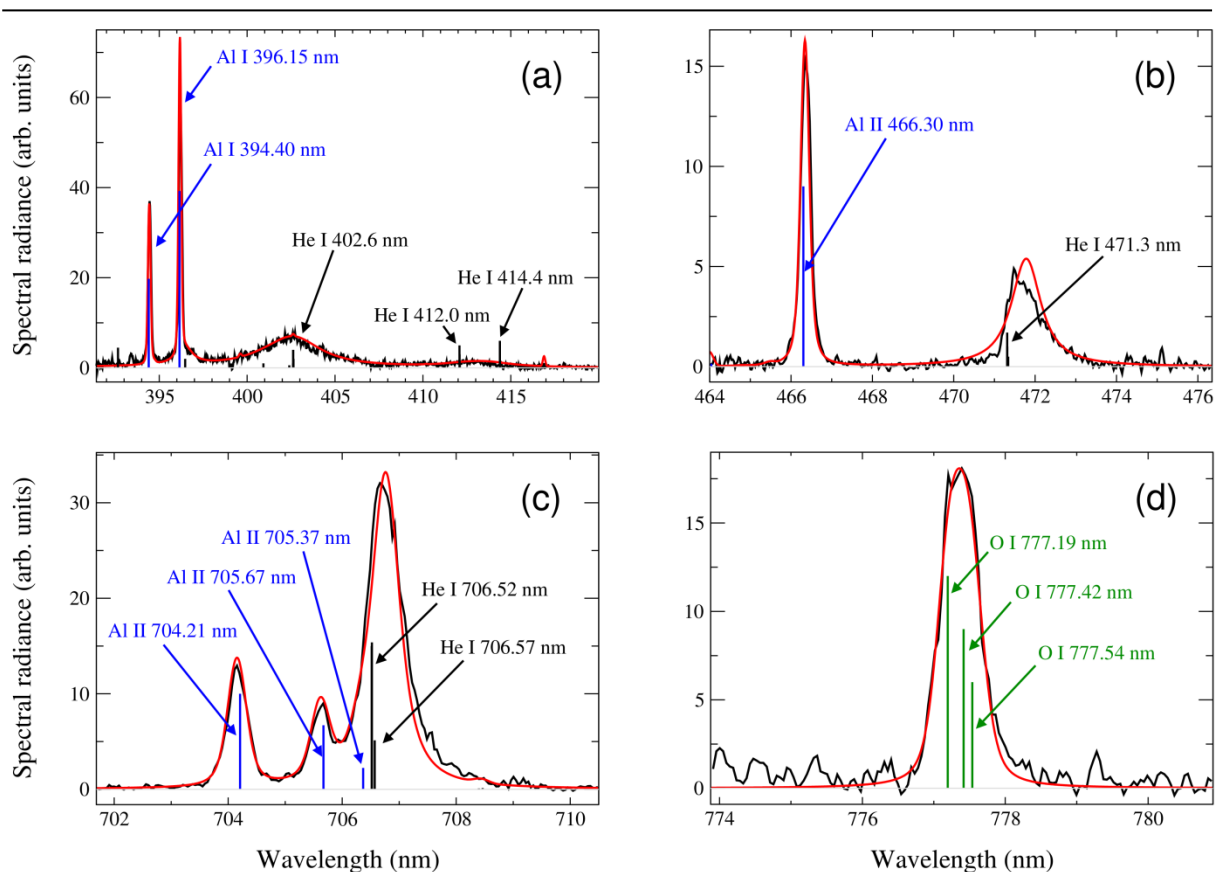


Figure 4.7 - Comparaison des raies mesurées (en noir, acquisition à $t = 1.25 \pm 0.25 \mu\text{s}$) et des raies calculées (en rouge) pour des raies Al (a), Al^+ (b et c) et O (d)

Les raies d'intérêts pour notre étude sont extraites du spectre de la Figure 4.6 et sont reportées dans la Figure 4.7. De plus, chaque raie est comparée au spectre d'irradiance calculé pour un plasma uniforme à l'ETL, à une température $T = 15100 \text{ K}$, une densité électronique $n_e = 9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, et des fractions atomiques relatives $C_{He} = 99.985\%$, $C_{Al} = 0.0055\%$ et $C_O = 0.0095\%$ respectivement pour l'hélium, l'aluminium et l'oxygène. Notons que les données spectroscopiques pour les calculs sont tabulées dans les bases de données du NIST [121] et dans la littérature [122, 123].

Nous observons un très bon accord des formes des spectres mesurés et des spectres calculés pour la majorité des raies à l'exception des raies $He I 471.3 \text{ nm}$ et le doublet $He I 706.5 \text{ nm}$. La forme asymétrique de ces raies est due à une distribution spatiale de la densité électronique non uniforme. En effet, à cause de leur décalage Stark important et de l'hypothèse du modèle à deux zones, la variation de la densité électronique dans le volume échantillonné du plasma implique la composition de la raie d'un profil fortement décalé et élargi et d'un autre profil faiblement décalé et élargi [124].

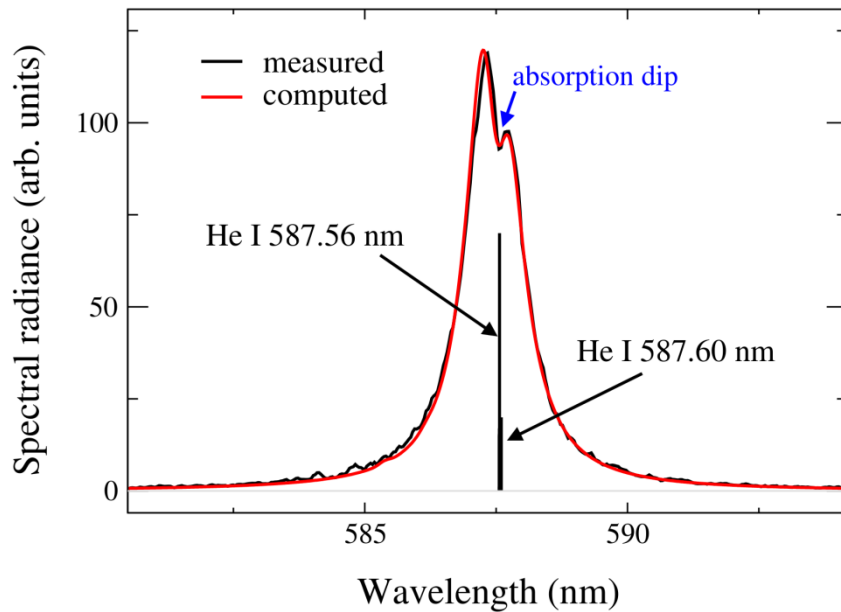


Figure 4.8 - Spectre mesuré (en noir, à $t = 0.6 \mu s$) et spectre calculé (en rouge) pour un plasma non uniforme et hors équilibre de la raie *He I 587 nm*

De plus, l'absorption peut être aussi à l'origine d'une forme asymétrique des raies, bien que les densités des niveaux excités de l'hélium calculées à l'ETL (voir Figure 4.5) soient relativement faibles pour traduire un effet d'absorption. Cependant, dans le plasma de recombinaison, la densité effective peut être assez importante pour initier l'absorption. En particulier, une surpopulation peut avoir lieu pour les niveaux d'énergie du triplet d'hélium dont la décroissance radiative vers l'état fondamental est interdite. Ceci est observable dans notre cas par l'absorption présente dans le profil de la raie la plus intense *He I 587 nm* reportée dans la Figure 4.8. Afin de reproduire l'absorption dans le spectre calculé, la densité de population du niveau le plus bas de la transition *He I 587 nm* (représentée par la courbe He^* dans la Figure 4.5) a été augmentée pour dépasser la valeur d'équilibre de plusieurs ordres de grandeur jusqu'à atteindre une densité de $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Les raies d'aluminium se présentent très symétrique dans la Figure 4.7. (a). De plus, la forme symétrique des raies Al^+ (voir Figure 4.7 (b) et (c)) soutient notre Modèle de radiation présenté § 4.2.2 (page 80) dans lequel le plasma est composé d'une zone extérieure froide et d'une zone centrale chaude où l'émission de l'aluminium et de l'oxygène ont lieu. En effet, ces raies sont optiquement minces et ne présentent donc aucune auto-absorption dans la zone périphérique [124].

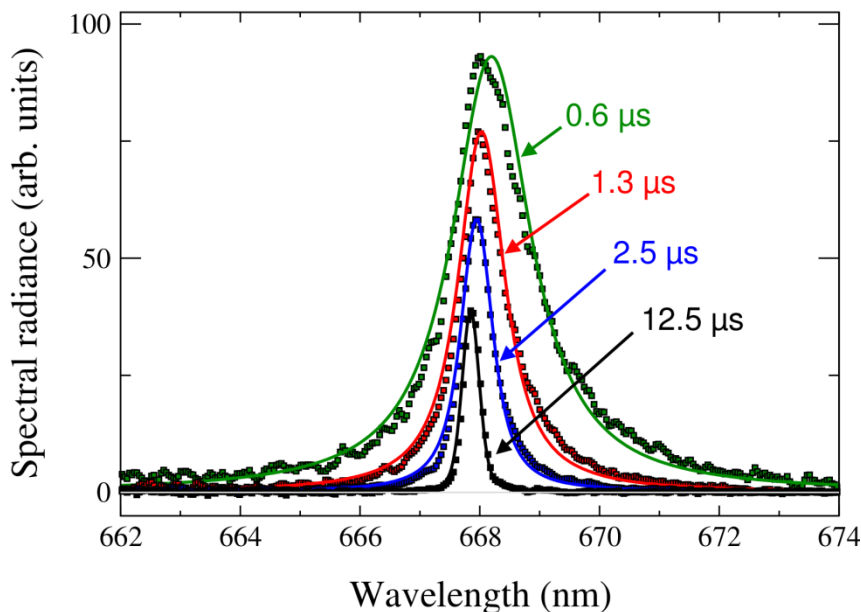


Figure 4.9 - Raie d'émission He I 667.8 nm mesurée à différents délais (symboles) et la raie calculée correspondante (lignes continues)

4.3.3 Densité électronique et température

Pour la détermination de la densité électronique, nous avons choisi d'utiliser la raie *He I 667.8 nm* représentée dans la Figure 4.9 pour différents délais d'enregistrement. En effet, comparée aux triplets *He I 587.5 nm* et *He I 706.5 nm* (voir Figure 4.7 (c) et Figure 4.8), cette raie est plus symétrique et ne présente pas d'auto-absorption validant ainsi la faible contribution de la zone extérieure froide du plasma. De plus, cette raie présente une variation importante du décalage et de l'épaisseur en fonction des paramètres temporels d'acquisition (Figure 4.9), elle est isolée et présente un bon rapport signal sur bruit. Enfin, elle a une épaisseur optique négligeable et présente des paramètres Stark accessibles et précis [123].

L'ensemble des caractéristiques de cette raie fait d'elle la candidate idéale pour mesurer la densité électronique. Les valeurs de la densité électronique mesurée à partir de la raie *He I 667.8 nm* étaient en parfait accord avec la densité électronique déduite de l'élargissement Stark de la raie *Al II 704.21 nm* pour tous les temps d'enregistrement, validant ainsi notre Modèle de radiation simplifié (§ 4.2.2 page 80).

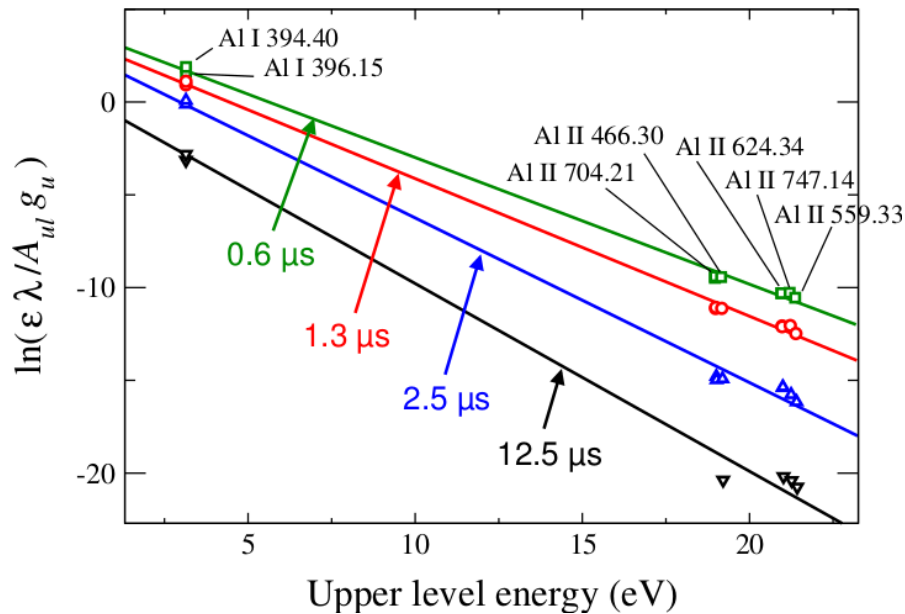


Figure 4.10 - Graphique de Saha-Boltzmann de l'aluminium pour des spectres enregistrés à différents délais

L'émission des atomes des particules vaporisées provient exclusivement du volume central du plasma (voir 4.2.2 page 80). En se basant sur l'uniformité de la distribution spatiale de la température et de la densité électronique dans le volume central du plasma, nous avons déterminé la température à l'aide des rapports des intensités des atomes et des ions d'aluminium. La procédure de calcul de la température est illustrée dans la Figure 4.10, par le graphique de Saha-Boltzmann à différents délais d'enregistrement.

L'évolution de la température ainsi que la densité électronique est présentée dans la Figure 4.11. Les lignes continues sont obtenues par régression linéaire. Nous observons que la température décroît d'environ 17000 K jusqu'à 10000 K sur un intervalle de temps de 0.5 μ s à 20 μ s. De même, la densité électronique décroît, sur ce même intervalle de temps, sur plus d'un ordre de grandeur de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à 10^{16} cm^{-3} .

Le critère de McWhirter [39] est traduit par des lignes donnant la densité électronique minimale requise pour l'établissement d'un équilibre de Boltzmann pour l'aluminium et l'oxygène. Il a été appliqué pour les ions Al^{2+} et O^+ car ce sont les deux espèces présentant la plus grande différence de niveaux d'énergie tout en étant significativement abondantes. Selon ce critère, l'équilibre des distributions des densités de population ne peut avoir lieu pour l'ensemble des espèces de l'aérosol (aluminium et oxygène) que lors des premiers instants du plasma. Cependant, les distributions de l'hélium ne peuvent pas être en équilibre.

On en déduit alors que l'hypothèse de l'ETL n'est vérifiée que lors des premiers instants de vie du plasma. Ainsi, des acquisitions à des délais tardifs ne permettront pas d'établir cette hypothèse et donc aboutiront à une analyse erronée.

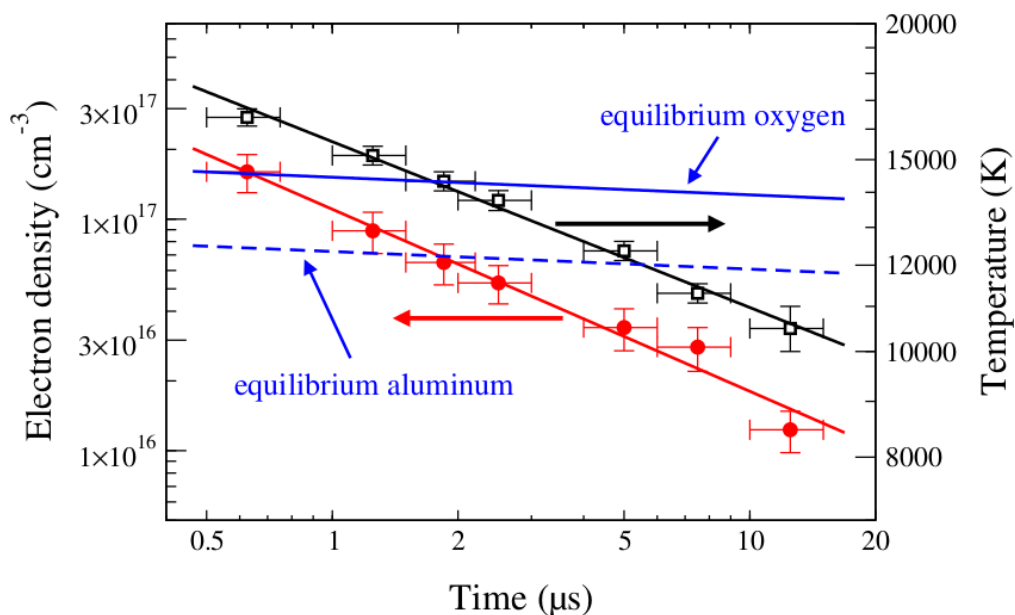


Figure 4.11 - Densité électronique (cercles remplis) et température (carré vidé) en fonction du temps d'enregistrement.

4.3.4 Composition chimique relative de l'aérosol

Enfin, après avoir déterminé la densité électronique et la température, la composition chimique relative de l'aérosol peut être déduite du meilleur ajustement entre le spectre d'émission mesuré et le spectre d'irradiance calculé. Les fractions atomiques relatives de l'aluminium et de l'oxygène sont présentées dans la Figure 4.12. Elles sont présentées pour plusieurs temps d'enregistrement et elles sont comparées à la valeur référence des fractions dans l'alumine (40% de Al et 60% d'O).

Nous remarquons que les analyses à des temps d'enregistrement $t \leq 1 \mu s$ ont donné une composition relative proche de la référence. Cependant, pour les temps $t > 1 \mu s$, les valeurs de la composition relative s'écartent fortement de la valeur de référence en surestimant l'oxygène et sous-estimant l'aluminium. Ainsi, pour $t = 5 \mu s$, l'erreur est d'environ 50%, alors que à $t = 10 \mu s$ elle atteint 100%. Ce comportement a été observé aussi lors des analyses CF-LIBS des échantillons solides. En effet, lors des analyses CF-LBS de la composition relative d'alumine solide par J. Hermann *et al.* [112] et des verres de silice fondue par C. Gerhard *et al.* [114] les résultats les plus précis ont été trouvés pour des temps $\leq 1 \mu s$, et dans les deux cas une surestimation de l'oxygène

a été observée pour les temps tardifs. De plus, G. Cristoforetti *et al.* [125] ont mentionné la nécessité des délais d'enregistrement courts pour les mesures basées sur la modélisation de l'ETL.

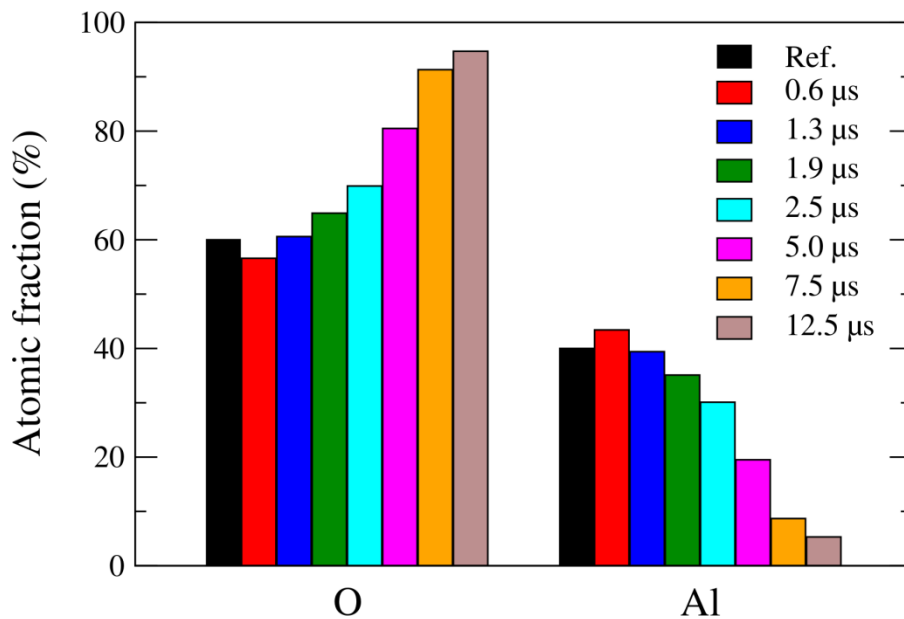


Figure 4.12 - Composition d'un aérosol d'alumine déduit de l'analyse CF-LIBS à différents délais d'enregistrement

Ainsi, pour des temps d'analyse tardifs, l'invalidité de l'ETL est à l'origine de cette dérive de la composition chimique relative des éléments présents dans le plasma.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré la capacité de la technique LIBS à déterminer la composition chimique des aérosols sans calibration. L'étude a porté sur l'analyse d'un aérosol d'alumine-hélium généré à l'aide d'un agitateur vortex. Les spectres d'émission d'un plasma induit par laser ont été comparés à l'irradiance calculée en se basant sur un modèle de radiation simplifié.

Nous avons alors supposé que le plasma est dans un équilibre thermodynamique local partiel dans lequel toutes les espèces suivaient des distributions d'équilibre de Boltzmann, excepté pour l'hélium. De plus, nous avons considéré un plasma à deux zones, une zone extérieure froide, et une zone centrale chaude dans laquelle les distributions de la température et de la densité électronique sont spatialement uniformes. Cette dernière hypothèse était fortement soutenue par l'analyse de la forme des raies d'aluminium.

L'évolution de la composition chimique en fonction du délai de détection par rapport au tir laser a montré que l'analyse donne des valeurs correctes uniquement pour des délais $\leq 1 \mu s$. Pour des délais plus longs, les valeurs divergent et l'oxygène est alors systématiquement surestimé. Ce résultat est en accord avec l'analyse CF-LIBS d'alumine solide [112] et des verres [114]. La divergence des valeurs aux délais longs nous montre qu'à ces délais l'équilibre thermodynamique local n'est plus valable, contrairement aux délais de détection courts.

D'une part, le succès de cette étude de l'analyse des aérosols par LIBS sans étalonnage encourage davantage à entamer l'analyse de nouvelles poudres plus complexes ($MnTiO_3$, $CaTiO_3$, ...) avec ce même dispositif CF-LIBS. Ceci est particulièrement intéressant afin de valider l'hypothèse de l'ETL et ainsi choisir des délais de détection qui permettent l'analyse CF-LIBS. D'autre part, l'incertitude n'a pas été quantifiée lors de notre étude, il est donc essentiel de la quantifier afin de valider le potentiel de cette procédure. De même, vu le besoin en industrie d'une telle procédure, il est important de tester la validité de cette procédure CF-LIBS sur site dans des conditions réelles dans un procédé de production. Enfin, dans notre étude, nous avons choisi d'analyser l'alumine avec une granulométrie constante. Les performances de la procédure pourraient dépendre de ces paramètres directement liés à la nature de l'aérosol à analyser. Ainsi, une étude paramétrique de la procédure en fonction des paramètres de l'aérosol pourrait être intéressante.

Chapitre 5

Analyse des particules par LIBS couplée à une cellule plasma radio-fréquence basse pression

Nous avons montré dans l'étude bibliographique § 2.5 que l'analyse des aérosols par la technique LIBS souffre de quelques obstacles limitant ses performances. Le faible taux d'échantillonnage est un obstacle particulièrement gênant lors des analyses LIBS des aérosols. Plusieurs approches ont alors vu le jour afin de résoudre ce problème. Citons par exemple, l'analyse conditionnelle des spectres LIBS, ou le prélèvement des particules sur filtre. Bien que ces approches soient relativement efficaces, leur apport est limité. En effet, les traitements statistiques des données ne résolvent pas effectivement le problème du faible taux d'échantillonnage, car ces méthodes contournent l'obstacle en considérant uniquement les spectres échantillonnant réellement les particules. Quant aux méthodes de prélèvement sur filtre ou sur substrat, bien que permettant réellement une amélioration du taux d'échantillonnage, elles induisent des nouveaux problèmes limitant encore plus les performances de l'analyse LIBS, comme par exemple les effets de matrice.

Nous proposons dans ce chapitre une nouvelle approche pour résoudre le problème d'échantillonnage des particules lors de l'analyse LIBS. Il s'agit de piéger les particules et de les mettre en lévitation dans un plasma froid basse pression généré par une décharge capacitive radio-fréquence (RF). Par la suite, les particules sont analysées par la technique LIBS. Le gaz utilisé dans cette approche est un gaz rare chimiquement inerte.

Pour des raisons de simplicité, les premiers essais sur le couplage de la technique LIBS avec le piégeage des particules dans un plasma RF ont été effectués avec des poudres. Comme nous

l'avons exposé dans la section dédiée au Piégeage des particules dans un plasma radio-fréquence basse pression (§ 2.6), les particules injectées dans un plasma RF peuvent être piégées en lévitation sous certaines conditions. La Figure 5.1 illustre schématiquement le principe du couplage de la technique LIBS à une cellule plasma RF basse pression. L'intérêt de la cellule RF étant de piéger des particules issues d'un aérosol. Ainsi, contrairement à l'analyse en flux, tous les tirs lasers pourront échantillonner les particules en suspension dans le plasma RF. De plus, lors de l'analyse des nanoparticules, le plasma RF permet non seulement leur piégeage en lévitation, mais les concentre spatialement « sous forme de nuage ». Ainsi, des nanoparticules indétectables en flux d'aérosols deviennent détectable grâce à la concentration induite par le plasma RF.

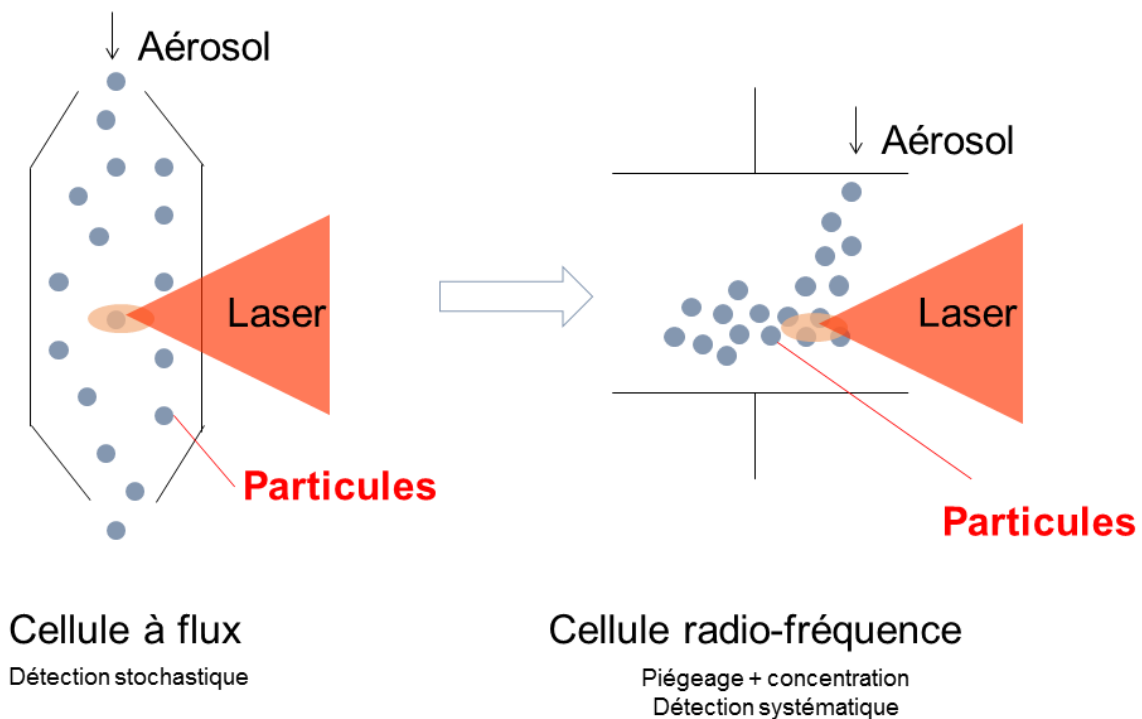


Figure 5.1 - Illustration schématique du principe du couplage de la technique LIBS à une cellule plasma RF basse pression et comparaison avec une analyse LIBS en flux.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord une étude multiparamétrique de ce couplage où nous discuterons l'influence de différents paramètres sur la qualité du signal. Ensuite, nous évaluerons le volume d'échantillonnage lors de l'analyse des particules avec ce nouveau système. Enfin, nous discuterons ses limites de détection.

5.1 *Étude paramétrique du signal LIBS*

L'utilisation de la cellule plasma RF comme piège à particules requiert l'étude des paramètres pouvant influencer l'analyse LIBS de manière significative. En particulier l'influence des paramètres du plasma RF, comme par exemple le gaz plasmagène, sur l'analyse LIBS nous est totalement méconnue. De plus, l'influence des paramètres propres à la technique LIBS, tels que les délais ou la cadence laser, nous est aussi méconnue. Une étude paramétrique peut donc apporter plusieurs références pour ce système de couplage.

Nous présentons dans cette section l'étude de l'influence de la fréquence de répétition du laser sur un nuage de particules piégées, et l'évolution du signal LIBS en fonction de la nature du gaz et de la pression.

5.1.1 *Influence de la fréquence de répétition du laser sur le signal*

Contrairement à l'analyse LIBS des particules en flux, l'analyse des particules piégées nécessite de prendre en compte la fréquence de répétition du laser. En effet, les particules peuvent être perturbées par l'onde de choc générée par l'ablation laser. Cette dernière chasse les particules du volume d'interaction, et le tir laser suivant n'échantillonnera pas de particules.

Ainsi, en plus du caractère discret des particules, une cadence de tir importante peut dégrader le taux d'échantillonnage. Ceci peut être évité dans le cas d'analyse des particules en flux en utilisant un débit assez important, en fonction de la cadence du laser, permettant le renouvellement du volume sondé de manière rapide. Chaque tir laser sondera alors un volume d'aérosol renouvelé.

Dans notre cas, les particules sont piégées en lévitation et concentrées sous forme d'un nuage. Il n'y a donc pas de renouvellement du volume sondé. Ceci est un aspect nouveau dans l'analyse des particules nécessitant une étude de l'influence de la fréquence de répétition du laser sur le signal LIBS.

La Figure 5.2 présente les raies d'émission du zinc Zn I 468.01 nm, Zn I 472.22 nm et Zn I 481.05 nm obtenues lors de l'analyse des particules de ZnO d'une taille primaire de 50 nm (spectres a et b) et une raie d'émission de l'hydrogène H I 656.28 nm obtenue lors de l'analyse des particules de mélamine formaldéhyde $C_3H_6N_6$ d'une taille primaire de 3.5 μm (spectres c et d). Les spectres (a) et (c) correspondent à l'émission des plasmas initiés à une fréquence de répétition laser de 20 Hz. Les spectres (b) et (d) correspondent quant à eux à l'émission des plasmas initiés à une fréquence de répétition laser de 0.5 Hz. Les poudres ont été injectées dans un plasma RF d'argon à une pression de 2 mbar. Les spectres ont été enregistrés à un délai de 40 ns par rapport

à l'impulsion laser et sur une fenêtre de 10 μs , et **chaque spectre correspond à un unique tir laser**. Le Tableau 5.1 expose les principales caractéristiques de l'analyse à 20 Hz.

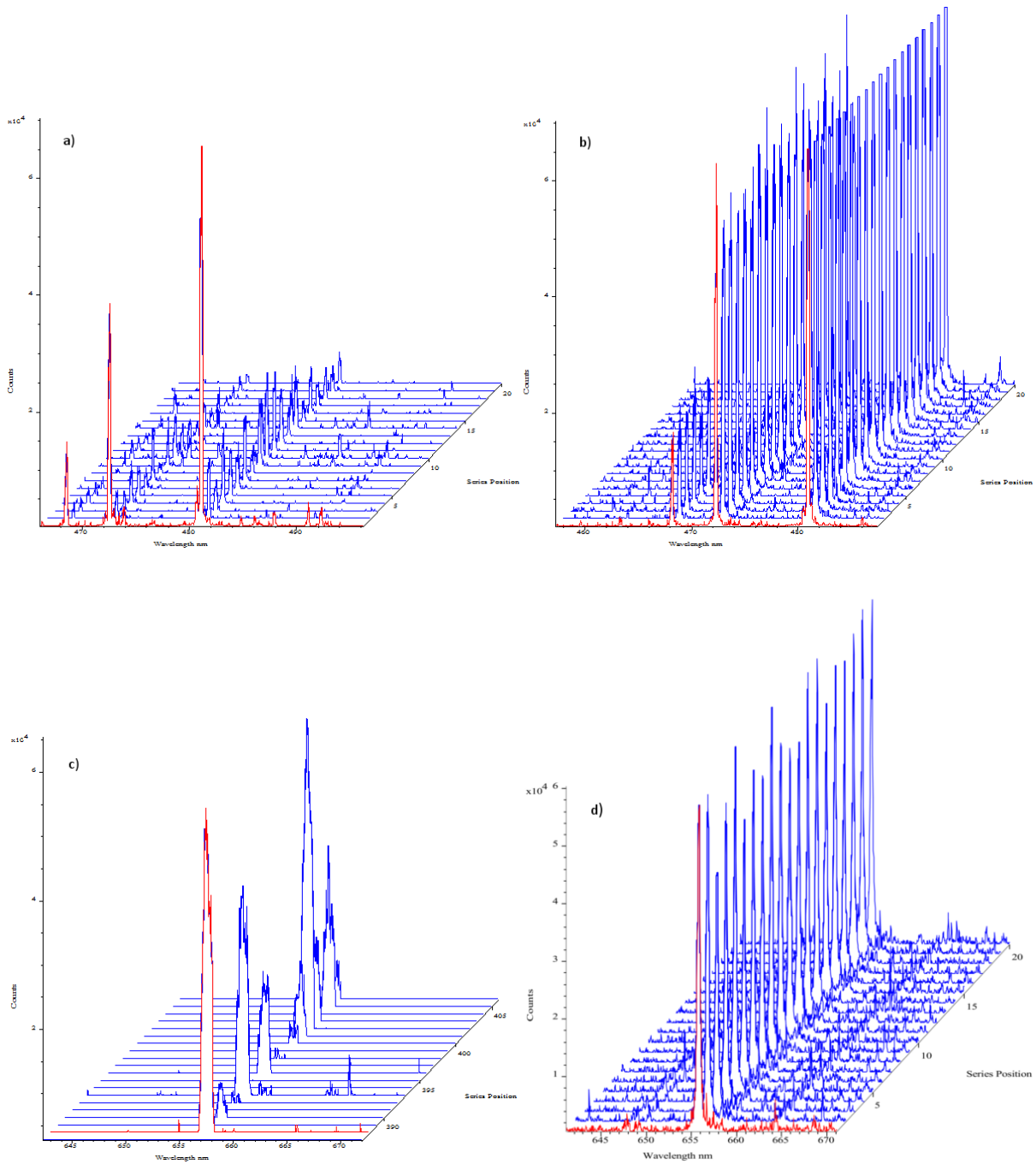


Figure 5.2 – Raies d'émission du zinc Zn d'une poudre d'oxyde de zinc ZnO (a et b) et raies d'émission de l'hydrogène H d'une poudre de mélamine formaldéhyde $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (c et d) enregistrées à des fréquences de répétition laser de 20 Hz (a et c) et 0,5 Hz (b et d).

À haute cadence de tir (20 Hz), la série des raies d'émission du zinc, bien que montrant un taux d'échantillonnage à 100 %, présente un premier spectre intense suivi d'une série de spectre ne présentant des raies très atténuées. Le premier spectre de la série correspond au premier tir laser

dans le nuage des particules de zinc piégées. En effet, l'atténuation de l'intensité moyenne des raies des 19 derniers spectres par rapport à l'intensité de la raie du premier spectre est d'environ 89 % pour ces raies. L'écart-type relatif par rapport à la moyenne est d'environ 65% sur la série des spectres des raies de Zn.

Tableau 5.1 - Principales caractéristiques de l'analyse à 20 Hz

		Zn I 468.01 nm	Zn I 472.22 nm	Zn I 481.05 nm	H I 656.28 nm
Atténuation par rapport au 1 ^{er} spectre	Taux d'échantillonnage	100 %	100 %	100 %	50 %
	2 ^{ième}	81 %	87 %	84 %	99 %
	3 ^{ième}	90 %	90 %	91 %	86 %
	4 ^{ième}	79 %	80 %	80 %	99 %
	5 ^{ième}	83 %	86 %	87 %	93 %
	Moyenne	88 %	89 %	89 %	81 %

Lorsque les particules ont été analysées à une fréquence moindre (0.5 Hz), la série des raies du Zn, présentant toujours un taux d'échantillonnage égal à 100%, montre dans ce cas des intensités homogènes tout au long de la série. De plus, la variation de l'intensité de chaque raie en fonction des spectres de la série est faible. L'intensité des raies des spectres de la série est proche de l'intensité du premier spectre correspondant au premier tir laser. L'écart-type des intensités de cette série est de l'ordre de 6 % pour ces raies.

Par ailleurs, à la même fréquence de tir de 20 Hz, la série des raies d'émission de l'hydrogène issue des particules de mélamine formaldéhyde montre un taux échantillonnage de 50 % ; seuls 10 spectres présentent des raies identifiables. De plus, la variation de l'intensité d'un spectre à un autre est très importante et aléatoire. Par exemple, entre le premier et le deuxième spectre de la série, l'atténuation est de 99 % montrant ainsi une absence complète de vaporisation de particules dans le deuxième spectre correspondant au deuxième tir laser. La variation de l'intensité moyenne par rapport à l'intensité de la raie au premier spectre est de 81 %. Cette variation se traduit aussi dans l'écart-type relatif à la moyenne des mesures de la raie d'hydrogène qui atteint 98 %.

À faible cadence de tir laser, la série des raies de l'hydrogène montre un échantillonnage de 100 % où tous les spectres présentent des raies identifiables. Quant à l'intensité des raies, elle ne

présente plus des fortes variations par rapport au premier spectre. Le maximum de variation étant 22 % pour le 3^{ème} spectre et le minimum est de 1% pour le 20^{ème} spectre. L'écart-type relatif à la moyenne des mesures de la raie d'émission de l'hydrogène est de 9 %.

Cette étude permet de conclure sur l'intérêt de l'utilisation d'une faible cadence de tir laser lors de l'analyse des particules piégées dans un plasma RF. Nous avons ainsi montré que l'intensité des raies d'une série de spectres enregistrés à haute cadence laser varie considérablement d'un tir laser à un autre. Ceci peut être expliqué par la perturbation du nuage des particules par l'onde de choc générée au point focal, comme illustré dans la Figure 5.3. La faible pression régnant dans la cellule RF ne permet pas un retour rapide des particules dans le volume. La cinétique de ce phénomène est lente et une cadence laser rapide ne permet pas d'analyser une quantité de matière constante d'un tir à un autre. Ceci induit une forte variation de l'intensité des raies d'une série enregistrée à des fortes cadences de tir.



Figure 5.3 - Série d'images illustrant la perturbation d'un nuage de particules de mélamine formaldéhyde par un tir laser.

De plus, le taux d'échantillonnage est également très influencé par la cadence d'analyse en fonction des tailles des particules. En effet, nous avons remarqué que malgré la forte variation de l'intensité des raies du Zn, issu des particules de ZnO d'une taille primaire de 50 nm, le taux d'échantillonnage reste égal à 100% pour les deux cadences d'analyse (20 Hz et 0.5 Hz). Par contre, lors de l'analyse des particules de C₃H₆N₆ d'une taille primaire de 3.5 µm, seule l'analyse à 0.5 Hz avait permis d'atteindre un taux d'échantillonnage de 100% (à 20 Hz le taux d'échantillonnage était de 50%). Ceci s'explique par l'influence de la taille des particules sur l'interaction avec l'onde de choc. En effet, les particules de faible taille interagissent moins avec l'onde de choc. Le volume focal peut dans ce cas contenir des particules après initiation du plasma et création d'une onde de choc. Cependant, la majorité des particules se trouve expulsée de ce volume. Ce phénomène se traduit alors par la baisse significative de l'intensité des raies de Zn, tout en gardant un échantillonnage de 100%. Pour les particules de tailles micrométriques, l'onde de choc semble « chasser » toutes les particules du volume focale, si bien que, des tirs successifs à haute cadence ne permettent pas un échantillonnage à 100%.

5.1.2 Influence de la pression et de la nature du gaz sur l'évolution temporelle du signal

L'utilisation du plasma RF comme piège à particule dans l'analyse LIBS requiert des conditions expérimentales particulières. C'est le cas par exemple de la pression réduite qui règne dans la cellule RF ainsi que l'utilisation d'un gaz pour initier le plasma RF.

Dans la littérature plusieurs travaux ont démontré la sensibilité du signal LIBS à l'environnement du plasma induit par laser. Ainsi, dans notre cas, l'utilisation d'un gaz ainsi qu'une pression réduite influencent le signal LIBS. Dans cette section, nous allons étudier l'influence de la pression et de la nature d'un gaz sur le signal LIBS. De plus, nous allons étudier l'influence de ces deux paramètres sur l'évolution temporelle du signal.

Effet de la pression de l'argon (Ar) sur le signal LIBS

La configuration de la cellule plasma RF s'est effectuée en utilisant l'argon comme gaz plasmagène. Nous avons alors commencé par étudier l'influence de la pression de ce gaz sur le signal LIBS.

Nous avons enregistré la raie du carbone C I 247.8 nm et la raie d'hydrogène H I 656 nm issues de l'émission des plasmas des particules de mélamine formaldéhyde **analysées en tir à tir**. L'acquisition s'est effectuée sur une fenêtre de 10 µs sans délai particulier. La pression d'argon a été variée entre 0.1 mbar et 4 mbar. La Figure 5.4 présente le résultat de cette étude sous forme

d'évolution du rapport signal sur bruit (SNR – signal to noise ratio) de chaque raie en fonction de la pression d'argon.

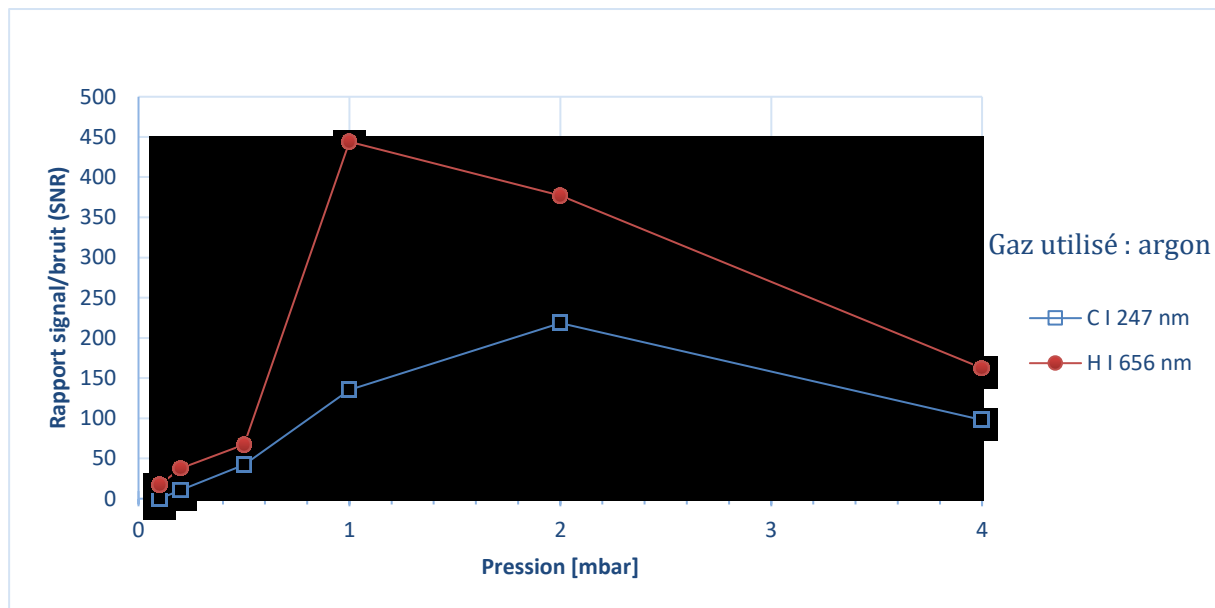


Figure 5.4 - Évolution du rapport signal sur bruit des raies C I 247.8 nm et H I 656.28 des particules de mélamine formaldéhyde en fonction de la pression d'argon (Ar), à une fenêtre d'intégration $t_g=10 \mu s$

Lorsque la pression est inférieure à 0.5 mbar, le rapport signal sur bruit est très faible comparé au maximum atteint à partir de 1 mbar. En effet, pour la raie H I 656 nm le rapport signal sur bruit atteint un maximum à 1 mbar de pression d'argon. Le rapport signal sur bruit de la raie C I 247.8 nm atteint quant à lui un maximum à une pression de 2 mbar. L'évolution de ce rapport s'inverse pour des pressions supérieures à 2 mbar.

Ce résultat préliminaire renseigne sur l'existence d'une pression optimale pour l'acquisition du signal LIBS. Ceci dit, il est important de souligner que le délai d'acquisition peut avoir une influence importante sur le signal LIBS, et donc sur la détermination de la pression optimale. Il convient alors d'investiguer l'évolution temporelle du SNR en fonction de la pression d'argon.

Influence de la pression d'argon sur l'évolution temporelle du signal LIBS

Cette étude consiste à enregistrer l'émission des plasmas des particules de mélamine formaldéhyde à différents délais d'acquisition et différentes pressions d'argon. La Figure 5.5 présente cette évolution pour les raies C I 247.8 nm (Figure 5.5.a) et H I 656 nm (Figure 5.5.b) enregistrées à différentes pressions d'argon et à une fenêtre d'intégration de $1 \mu s$. L'évolution de

la raie Zn I 481 nm des particules de ZnO (50 nm) a également été enregistrée pour la validation. Les spectres de cette évolution ont été enregistrés en tir à tir.

Lors de l'analyse en utilisant l'argon, les pressions de 1 mbar et 2 mbar ont permis d'obtenir les meilleures optimisations du rapport signal sur bruit des raies du carbone et d'hydrogène des particules de mélamine formaldéhyde. De plus, pour les pressions optimales, le SNR atteint les valeurs les plus faibles au-delà de 10 μ s de délais. En effet, le maximum du SNR est obtenu pour un délai se situant entre 1 μ s et 5 μ s.

Afin de valider ces évolutions, nous nous sommes proposés d'analyser un autre type de poudre et étudier l'évolution temporelle du signal LIBS d'un élément différent du carbone et de l'hydrogène en fonction de la pression d'argon. Nous avons alors opté pour des particules d'oxyde de zinc (ZnO), et nous avons enregistré l'évolution temporelle de la raie Zn I 481 nm en fonction de la pression d'argon, illustrée Figure 5.5.c. De la même manière que les particules de mélamine formaldéhyde, les pressions optimales d'analyse du zinc sont 1 mbar et 2 mbar et le délai optimal se situe entre 1 μ s et 5 μ s. Ceci est en parfait accord avec l'évolution des raies du carbone et d'hydrogène étudiée précédemment.

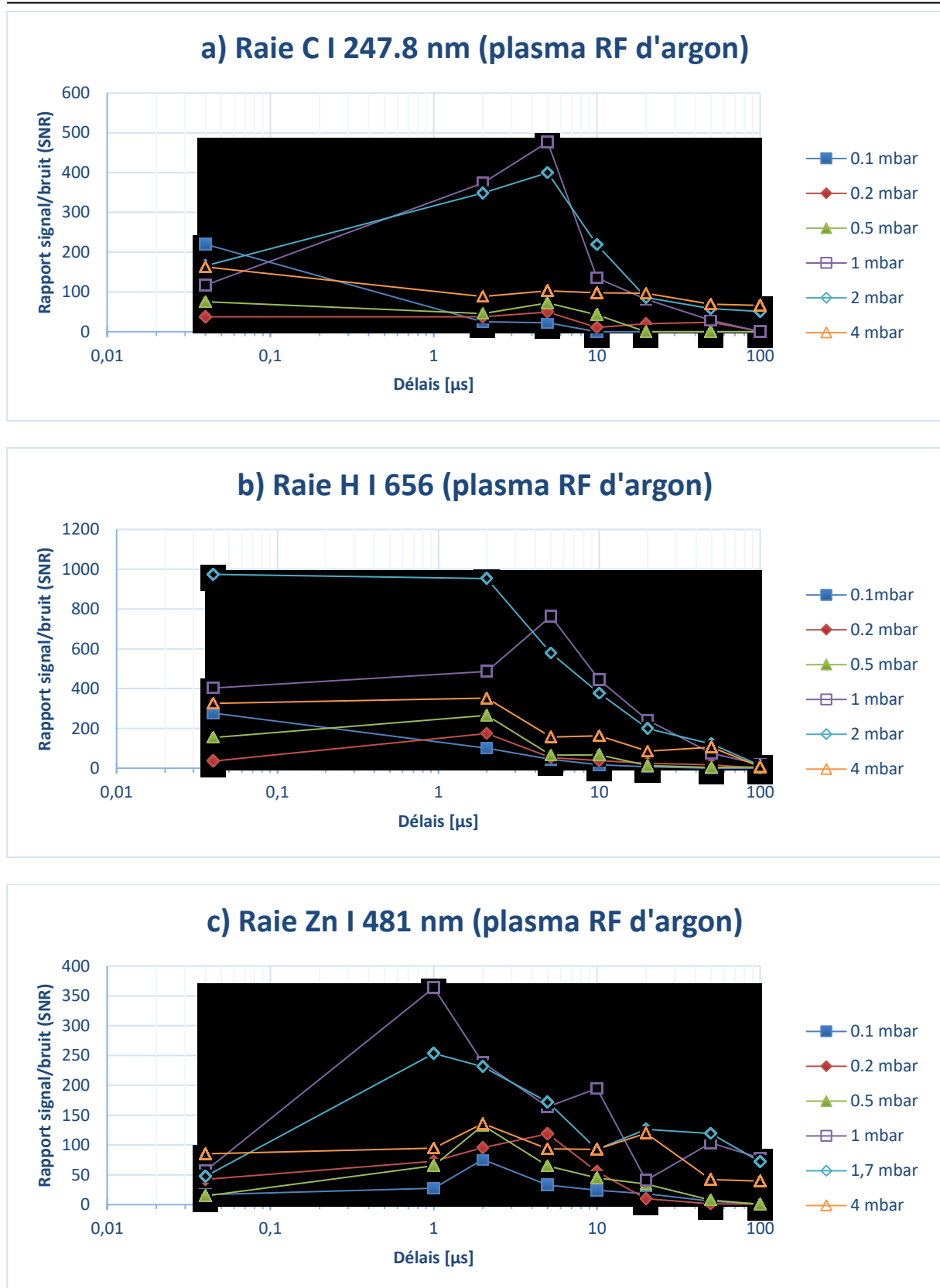


Figure 5.5 - Évolution temporelle des raies C I 247.8 nm (a), H I 656 nm (b) et Zn I 481 nm en fonction de la pression dans un plasma RF d'argon. Acquisition effectuée à une fenêtre d'intégration de 1 μ s.

Influence de la nature du gaz sur le signal LIBS

Une expérience visant à étudier l'influence de la nature du gaz plasmagène sur la qualité du signal LIBS a été effectuée. Elle a consisté en l'utilisation de l'hélium (He) afin d'initier le plasma RF servant de piège pour les particules. L'expérience a été conduite sur les mêmes particules de mélamine formaldéhyde utilisées pour l'analyse sous argon lors des deux sections précédentes.

La Figure 5.6 expose l'évolution temporelle en fonction de la pression d'hélium des raies C I 247.8 nm du carbone et H I 656 nm de l'hydrogène. Le protocole expérimental est semblable à celui des deux expériences précédentes. Néanmoins, les valeurs de pression d'hélium accessibles dans notre configuration expérimentale sont limitées à 1 mbar, 2 mbar et 5 mbar.

Cette expérience confirme l'existence d'un maximum du rapport signal sur bruit à des délais faibles. En effet, pour la raie C I 247.8 nm le maximum du SNR est obtenu aux délais les plus faibles (40 ns) pour les pressions 1 mbar et 5 mbar, et à un délai de 2 μ s pour la pression 2 mbar. Pour la raie H I 656 nm, le maximum se situe à un délai d'acquisition de 5 μ s pour les pressions 2 mbar et 5 mbar, et à un délai de 1 μ s pour la pression 1 mbar. Ceci s'accorde avec les délais optimaux d'acquisition dans un plasma RF d'argon inférieurs à 5 μ s à toutes les pressions.

Cependant, contrairement aux résultats de l'analyse des particules de mélamine formaldéhyde dans un plasma RF d'argon, les pressions optimales d'utilisation d'un plasma RF d'hélium sont plus importantes. En effet, malgré la plage de pression limitée accessible par notre montage expérimental, nous pouvons déduire de la Figure 5.6 que la pression idéale de fonctionnement pour un plasma RF d'hélium est 5 mbar pour le carbone et l'hydrogène.

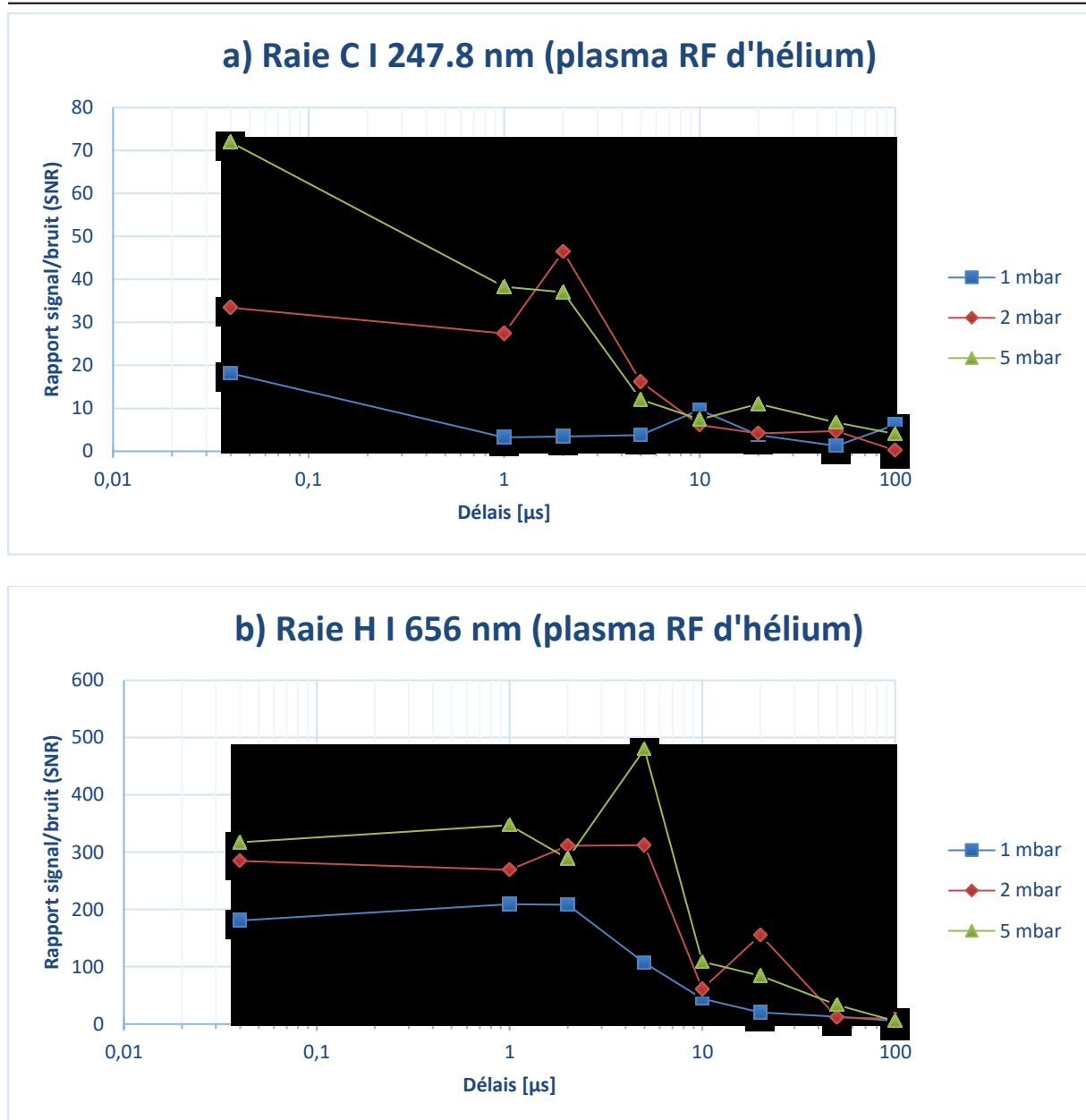


Figure 5.6 - Évolution temporelle des raies C I 247.8 nm (a) et H I 656 nm (b) en fonction de la pression dans un plasma RF d'hélium. Acquisition effectuée à une fenêtre d'intégration de 1 μ s.

À l'issue de cette étude de l'influence de la pression et de la nature du gaz plasmagène sur l'évolution temporelle du signal LIBS, plusieurs résultats ont été déduits. Tout d'abord, le rapport signal sur bruit des raies étudiées présente un délai optimal de détection inférieur ou égal à 5 μ s pour toutes les pressions d'argon et d'hélium. Ensuite, nous avons établi une pression optimale d'analyse pour l'argon et l'hélium en fonction du maximum du SNR. Pour l'argon la pression optimale était entre 1 mbar et 2 mbar. Quant à l'hélium, la pression de 5 mbar permettait d'obtenir le maximum du rapport signal sur bruit. En comparant les valeurs du SNR entre l'analyse dans un plasma RF d'argon ou d'hélium, nous nous apercevons que les valeurs lors de l'analyse dans

l'hélium sont plus faibles que celles obtenues avec de l'argon. De ce fait, il est plus intéressant d'utiliser un plasma RF d'argon pour les analyse LIBS. Enfin, nous remarquons dans tous les cas d'analyse dans un plasma RF que le SNR aux délais les plus faibles n'est pas un minimum. Ceci motive une investigation particulière du fond continu du plasma induit par laser lors de l'analyse dans un plasma RF.

5.2 *Continuum du plasma LIBS*

L'analyse LIBS nécessite des acquisitions déclenchées et résolues en temps (création d'un délai d'acquisition et d'une fenêtre d'intégration) afin de choisir l'émission étudiée (élément chimique, degré d'ionisation ...) mais aussi pour réduire le fond continu du plasma qui coexiste avec le signal utile et qui peut devenir très intense. C'est particulièrement le cas des acquisitions à des délais faibles et/ou à des fenêtres d'intégration importante dépassant la durée de vie de l'émission d'intérêt.

Dans cette section nous nous proposons d'investiguer le niveau d'intensité du fond continu du plasma induit par laser lors de l'analyse LIBS couplée au piégeage par plasma RF. En effet, l'étude de l'influence des paramètres du gaz plasmagène sur l'évolution du signal LIBS a permis de noter les valeurs importantes du SNR des raies du carbone, d'hydrogène et du zinc à des délais aussi faibles que 40 ns. Ainsi, ces valeurs étaient équivalentes aux valeurs du rapport signal sur bruit enregistrés à des délais supérieurs ou égaux à 10 μ s (voir Figure 5.5 et Figure 5.6).

Tout d'abord, afin de pouvoir étudier le signal LIBS dès l'initiation du plasma induit par laser, il est important d'acquérir le signal optique en incluant l'impulsion laser. Ceci est possible en effectuant idéalement une acquisition qui commence avant la focalisation de l'impulsion laser. Pour cela, il faut s'assurer de la synchronisation du signal optique de l'impulsion et le signal du déclenchement de l'acquisition.

La Figure 5.7 expose schématiquement un diagramme temporel du signal délivré par une photodiode et du signal de déclenchement délivré par le Q-Switch interne au laser. La photodiode permet de détecter le passage de l'impulsion laser sur la face d'un miroir avant d'être focalisé dans le nuage de particules. À la détection de l'impulsion laser, la photodiode délivre un signal électrique d'une tension de 5 V. Le signal Q-Switch OUT est également un signal électrique délivré par le laser pour le déclenchement des instruments d'acquisition.

Il est possible de créer un délai entre le déclenchement de l'impulsion laser et l'envoi du signal Q-Switch OUT via une commande du laser. Dans notre configuration expérimentale, la valeur utilisée pour ce délai est de 60 ns. Ceci se traduit par un retard de 60 ns ajouté à l'impulsion laser

par rapport au signal Q-Switch OUT. La lecture à l'oscilloscope de ce retard entre les deux signaux est d'environ 56 ns (voir Figure 5.7).

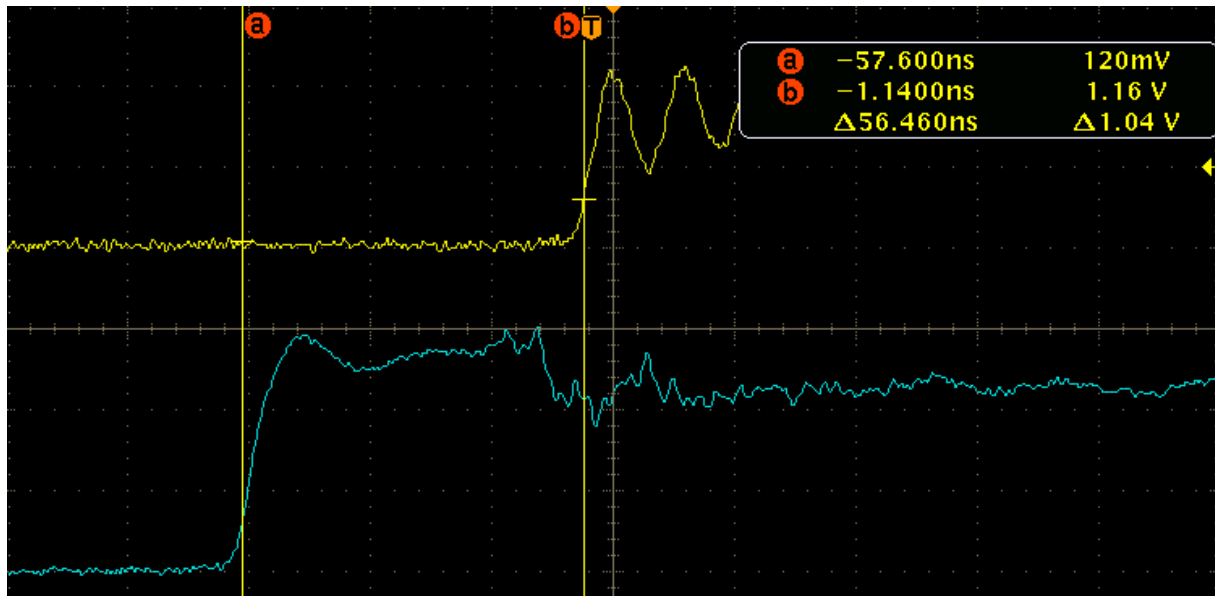


Figure 5.7 - Synchronisation du signal de la photodiode (jaune, haut) détectant l'impulsion laser avant la focalisation, et du signal Q-Switch OUT (bleu, bas) servant de déclencheur de l'acquisition.

Nous pouvons donc considérer que dans notre configuration expérimentale l'initiation du plasma induit par laser a au moins 60 ns de retard par rapport au début de l'acquisition des spectres sans aucun délai manuel supplémentaire. Lorsqu'un délai d'acquisition est créé, il vient alors s'ajouter au retard de 60 ns décrit précédemment.

Ensuite, nous avons étudié l'évolution de l'intensité du fond continu moyen du plasma intégré sur 100 ns à différents délais d'acquisition (0-900 ns), ainsi que l'évolution des raies d'émission du zinc : Zn I 468 nm, Zn I 472.2 nm et Zn I 481 nm pour les mêmes paramètres temporels. Les spectres enregistrés pour cette étude correspondent à l'accumulation de 20 tirs laser par point. Cette étude est illustrée sur la Figure 5.8.

L'intensité du fond continu moyen connaît une faible variation durant toute la plage 0-900 ns. En particulier, elle reste constante à partir de 200 ns de délai. De plus, le rapport signal sur bruit des raies de zinc croît rapidement. En effet, à partir de 200 ns de délai l'intensité des trois raies devient élevée et devient globalement constante. Par exemple, la raie Zn I 481 nm passe d'une intensité quasi-nulle à un délai de 0 ns à $2,12 \cdot 10^5$ coups, comme illustré dans la série des spectres ayant servis pour cette étude dans la Figure 5.9.

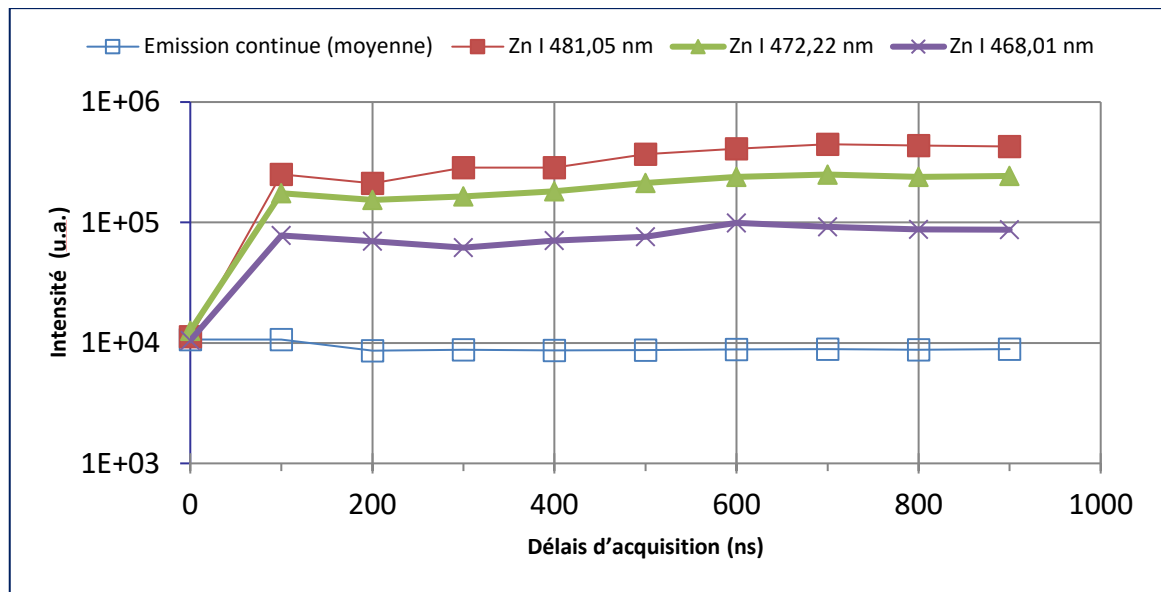


Figure 5.8 – Intensité des raies de zinc Zn I 481 nm, Zn I 472.2 nm et Zn I 468 nm, et l'intensité du fond continu moyen du plasma à différents délais d'acquisition. La fenêtre d'intégration a été fixée à 100 ns et les points correspondent à l'accumulation de 20 tirs laser (voir Figure 5.9).

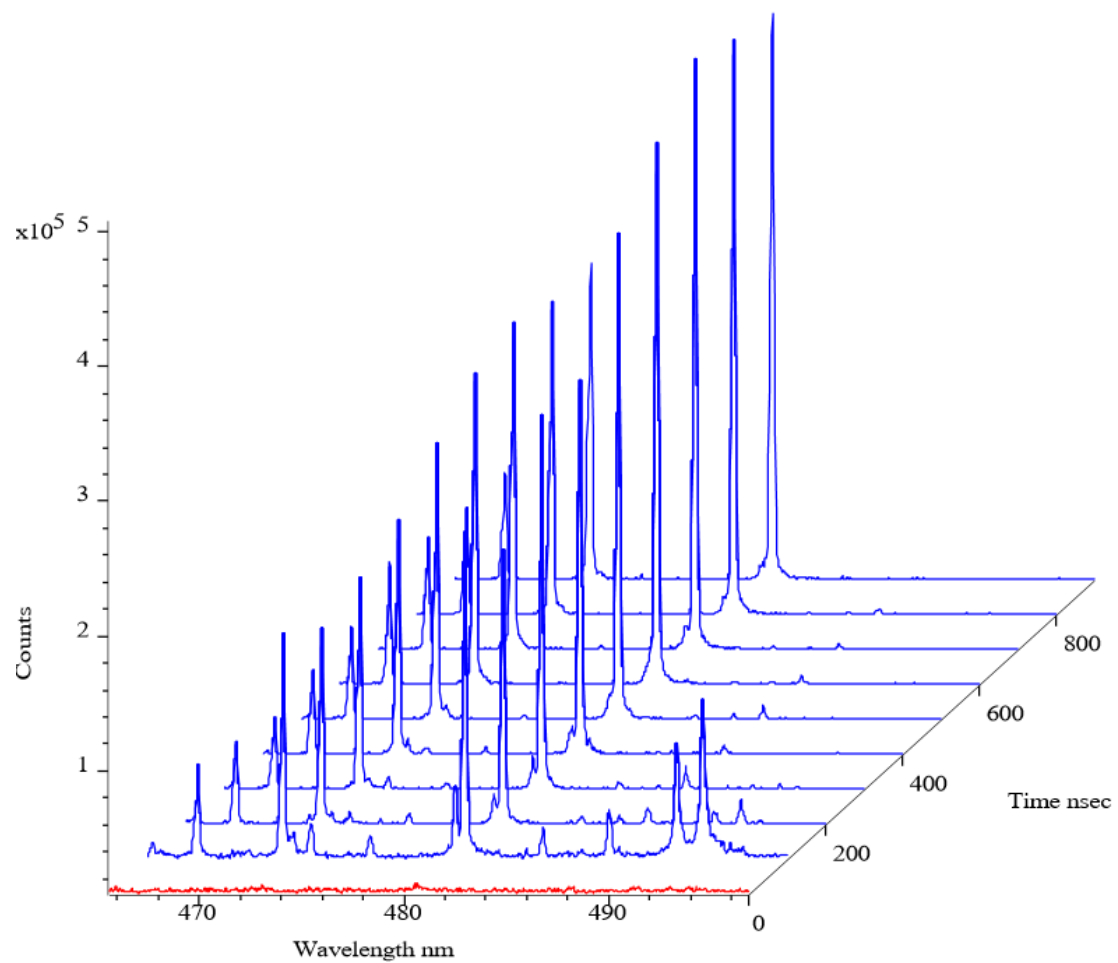


Figure 5.9 - Spectres de l'évolution temporelle pour des délais 0-900 ns, intégrés sur une fenêtre de 100 ns. Chaque spectre correspond à une accumulation de 20 tirs laser.

Contrairement à ce qui se produit lors des analyses LIBS classiques étudiées dans la littérature (sans plasma RF, à l'air et à pression atmosphérique), l'émission du plasma induit par laser lors d'une analyse LIBS couplée à un plasma RF présente un fond continu atténué. Si bien que à quelques dizaines de nanosecondes après l'initiation du plasma LIBS, le fond continu est réduit et les raies d'émission des éléments présents dans le plasma sont détectables avec un bon rapport signal sur bruit. Cette atténuation peut être attribuée à deux effets ; le premier est la basse pression régnant dans le réacteur RF, cet effet a été remarqué dans certains travaux utilisant une basse pression pour l'analyse LIBS [126].

À l'issue de cette de cette étude paramétrique nous avons pu établir les avantages de l'utilisation du couplage de la technique LIBS au plasma RF. En effet, ce couplage permet de réduire significativement le fond continu de plasma induit par laser aux faibles délais. De plus, la pression et la nature du gaz plasmagène peuvent optimiser le signal LIBS. Ainsi, dans notre cas nous avons optimisé notre dispositif expérimental en travaillant à des paramètres correspondant à l'utilisation de l'argon pour initier le plasma RF, à une pression de 2 mbar. Bien que nous puissions définir un délai optimal d'acquisition pour chaque pression, l'atténuation du fond continu ainsi que la diminution du rapport signal sur bruit à partir d'un délai de 10 μ s nous ont permis d'effectuer des acquisitions optimales sur une fenêtre temporelle relativement large, égale à 10 μ s. En effet, l'atténuation du fond continu rend possible l'acquisition des premiers instants de vie du plasma, et la diminution du rapport signal sur bruit aux délais plus tardif permet d'intégrer le signal sur des larges fenêtre. En combinant les deux effets, l'acquisition d'une fenêtre de 10 μ s sans délai est possible.

Avec les paramètres optimisés du couplage de la technique LIBS et le plasma RF, nous nous sommes proposés d'étudier quelques aspects quantitatifs de l'analyse des particules par ce couplage. Ainsi, dans les sections suivantes nous évaluerons le volume d'échantillonnage du plasma LIBS et nous estimerons à la base de ce volume une limite de détection théorique.

5.3 Évaluation du volume d'échantillonnage

Comme nous l'avons discuté dans la section § 2.5, la limitation du taux d'échantillonnage des particules lors d'une analyse LIBS peut être contournée par un procédé statistique. Ce procédé permet aussi d'établir une relation entre le volume d'échantillonnage et la concentration des particules lorsque le taux d'échantillonnage est inférieur à 10%, impliquant une statistique des évènements rares. Cette relation s'exprime comme :

$$V_s = \frac{PSR}{100 \times C} \quad (5.1)$$

où V_s est le volume d'échantillonnage, PSR est le taux d'échantillonnage et C la concentration en nombre des particules par unité de volume. Cette approche nous a permis d'évaluer le volume d'échantillonnage des particules piégées dans un plasma RF.

Tout d'abord, nous avons mis en place un montage expérimental afin de vérifier la condition d'analyse des événements rares. Pour cela, nous avons choisi d'injecter un aérosol de dioxyde de silicium (SiO_2) généré à l'aide d'un agitateur vortex. Nous avons choisi l'injection directe (sans prélèvement) de l'aérosol, car ce type d'injection ne permet le piégeage que d'un faible nombre de particules à cause de la forte dépression générée à l'injection. Ensuite, nous avons analysé les particules dans le plasma RF en enregistrant 1000 spectres à une fréquence de tir de 20 Hz. Nous avons enfin développé un algorithme afin de trier les spectres en fonction d'un seuil d'intensité défini comme 10% de l'intensité de la raie de Si I 288 nm la plus intense de l'analyse.

Le taux d'échantillonnage déterminé lors de cette analyse statistique est $PSR = 4.5\%$. En appliquant l'équation (5.1) nous en déduisons un volume d'échantillonnage $V_s = 4.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$. Cette valeur traduit le volume nécessaire pour que la température et la densité électronique permettent une émission de la raie de silicium selon le seuil d'intensité de la raie Si I 288 nm utilisé.

5.4 Limites de détection

Comme nous venons de le voir, l'utilisation du couplage LIBS-Plasma RF a modifié considérablement le comportement des paramètres de la technique LIBS, comme par exemple, les paramètres temporels ou le volume d'échantillonnage. Il est donc intéressant d'estimer ses limites de détection.

Nous avons utilisé à cet effet deux approches différentes.

Par la limite de détection, nous entendons la concentration minimale effectivement détectée par le système LIBS-Plasma RF. Cette limite analytique caractérise donc non seulement le couplage de la technique LIBS avec le plasma RF, mais aussi tout le dispositif expérimental y compris la focalisation, le piégeage, la collection, etc.

Lors de la première approche nous avons entamé des expériences visant à mesurer les limites de détection des aérosols contenant des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) et d'argent (Ag). Les aérosols ont été générés via un générateur par arc électrique alimenté par de l'argon. Les aérosols ainsi générés ont été caractérisés par un SMPS et un APS, et les particules avaient

alors des modes de granulométrie inférieurs à 100 nm comme illustré dans la Figure 5.10. L'injection des particules dans le plasma RF s'est effectuée selon la méthode de l'injection en deux temps décrite § 3.3.2 à un débit de prélèvement de 5 l/min durant environ 12 min. Le volume d'aérosol prélevé vaut alors $60 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

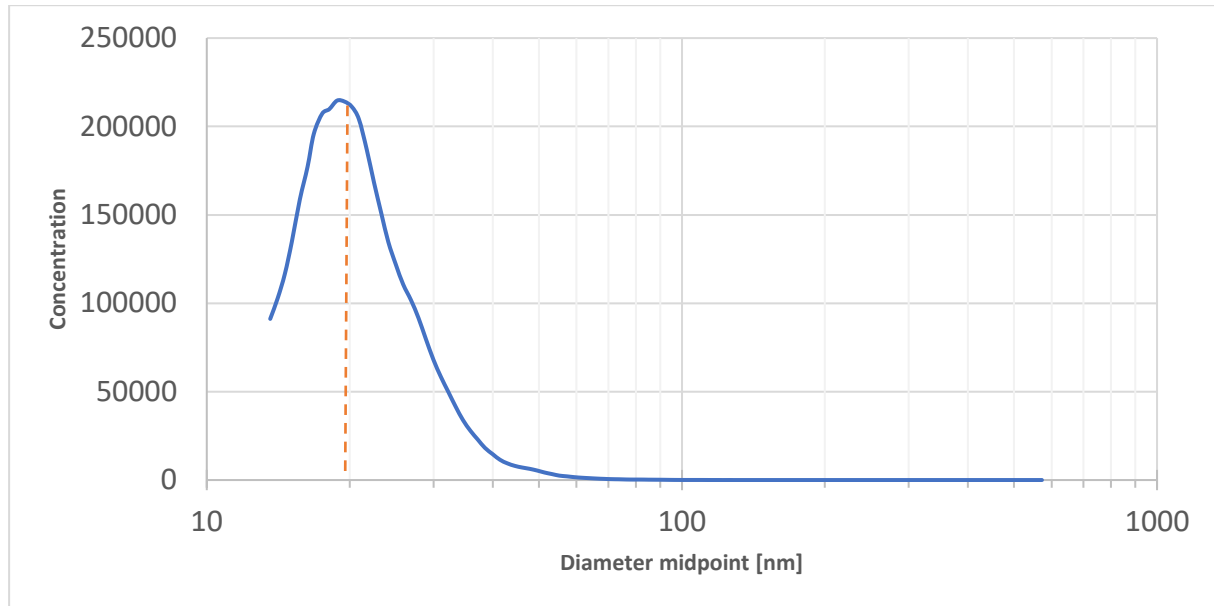


Figure 5.10 - Granulométrie (SMPS) d'un aérosol de TiO_2 généré par arc électrique

Lors de l'analyse LIBS des aérosols à des faibles concentrations (de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nous avons rencontré des difficultés de détection en utilisant notre système d'injection. En effet, lorsqu'une faible concentration de particules est injectée dans le plasma RF, les particules pourraient ne pas décoller de la grille de prélèvement, ou elle peut ne pas être piégées correctement ou aussi être piégées mais non confinées en nuage de particules. Ces phénomènes peut-être constituer une raison d'absence de détection à faible concentration, car de plus la cellule utilisée pour initier le plasma RF n'a pas été conçue pour les analyses LIBS. Elle présente des dimensions $7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ impliquant un grand volume de $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ où les particules peuvent être piégées. Le laser sonde quant à lui un volume focal d'environ $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$. Les particules à faible concentration, peuvent donc ne pas être sondées par le laser lors du piégeage RF.

Par ailleurs, en mesurant les concentrations d'aérosols à l'aide d'un SMPS, avec et sans grille de prélèvement, nous avons estimé une efficacité de prélèvement E_p d'environ 18%. La masse prélevée peut être alors estimée à $C \cdot 10^{-2} \text{ g}$, où C est la concentration de l'aérosol en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ainsi, en estimant une efficacité d'injection E_i de 10%, la masse injectée devient environ : $C \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

Pour la deuxième approche, nous avons évalué la limite de détection instrumentale en termes de masse absolue de particules dans le réacteur RF, nous le désignons par LDI_{RF} . Tout d'abord

nous avons estimé le volume équivalent d'interaction laser-particules à $V_i = 10^{-4} \text{ cm}^3$. En effet, l'émission locale autour des particules s'étend sur une longueur d'environ 2 cm, et un waist de diamètre 100 μm . Appliqué à une densité de particules de 10^6 cm^{-3} [127], ce volume peut contenir environ $1.5 \cdot 10^4$ particules.

Ensuite, nous avons analysé des particules de ZnO en série (en tir à tir) jusqu'à consommation quasi-complète des particules piégées. Le premier spectre de cette série, ayant une raie Zn I 481 nm d'intensité $I_p = 62421$ coups, correspond à l'analyse d'une concentration de particules de $C_p = 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Cette concentration correspond à la concentration des particules piégées dans le plasma RF. Elle a été trouvée constante dans notre configuration et a été estimée à 10^6 cm^{-3} [127]. Le dernier spectre présentant une raie détectable présente une intensité de la même raie de Zn de $I_d = 1450$ coups. Notons que pour ce spectre, la déviation standard de la plage de la raie du zinc est d'environ $\sigma = 3$ permettant ainsi d'affirmer que l'intensité de cette raie est plus importante que l'intensité de la définition théorique d'une limite de détection 3σ . La concentration des particules analysées correspondant à la raie minimale détectable, C_d , peut être estimée via le rapport des raies du premier et du dernier spectre :

$$\frac{C_p}{I_p} = \frac{C_d}{I_d}$$

Nous déterminons donc une concentration $C_d \sim 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ dans le volume d'interaction. S'agissant des particules de ZnO d'une masse volumique $\rho = 5.6 \text{ g.cm}^{-3}$, et d'une taille primaire de 50 nm, nous estimons la masse d'une particule supposée sphérique à $m_{\text{ZnO}} \sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ g}$.

Enfin, nous en déduisons la concentration en masse minimale de ZnO détectable par notre système $C_{\text{min}}^{\text{ZnO}} = C_d \times V_i \times m_{\text{ZnO}}$. Cette concentration peut être considérée dans notre cas comme la limite de détection instrumentale car il s'agit de la plus petite concentration détectable par notre système que nous estimons à $LDI_{\text{RF}} = C_{\text{min}}^{\text{ZnO}} \sim 1 \text{ fg}$. De plus, en utilisant ce même calcul ainsi que les valeurs des efficacités de prélèvement et d'injection, de temps de prélèvement et de son débit mesurés lors de l'injection d'un aérosol, nous estimons la limite de détection en terme d'aérosol à :

$$LDI_{\text{aérosol}} = \frac{LDI_{\text{RF}}}{(E_p \times E_i) \times (Q \times t)} \sim 2 \text{ pg.m}^{-3}$$

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons démontré l'intérêt du couplage de la technique LIBS avec un piégeage des particules par un plasma froid basse pression. Nous avons étudié l'apport de ce

couplage à la qualité du signal LIBS utile. Ainsi, nous avons établi que l'utilisation de ce couplage améliore nettement le rapport signal sur bruit aux faibles délais. Ceci s'explique par une forte atténuation de l'intensité du fond continu du plasma induit par laser.

Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres du plasma RF. Ainsi, nous avons démontré qu'il existe des paramètres optimaux pour la détection LIBS. Par exemple, nous avons établi que l'argon permettait un meilleur SNR que l'hélium, et que la détection sous argon entre 1 mbar et 2 mbar permettait le maximum de rapport signal sur bruit.

Nous avons évalué le volume d'échantillonnage de notre système d'analyse. De plus, nous avons estimé une limite de détection analytique des particules dans le plasma RF. Malgré que la détermination de cette limite sur des aérosols n'a pas abouti, nous avons pu estimer une limite de détection instrumentale et la traduire en termes de limite de détection instrumentale d'aérosol de zinc.

Nous avons rencontré des difficultés à injecter des aérosols de manière directe dans le réacteur RF. Cette limitation mérite d'être étudiée de plus près afin de résoudre ce verrou technologique en exploitant d'autres méthodes d'injection et de prélèvement. De même, l'étude paramétrique du prélèvement et de l'injection permettrait d'améliorer significativement la limite de détection. En effet, dans notre étude nous nous sommes limités à un temps de prélèvement et un débit fixes.

Conclusion et perspectives

La technique LIBS est un outil d'analyse des particules et des aérosols qui a démontré ses potentialités sur le terrain et en laboratoire depuis plusieurs années. Néanmoins, la LIBS connaît quelques limitations qui lui sont propres. C'est le cas par exemple des effets de matrice ou le faible taux d'échantillonnage. Ces limitations impactent la qualité des analyses LIBS, et plusieurs études ayant pour objectif d'éliminer ces obstacles ont eu lieu. Insi, c'est dans le cadre de l'amélioration de performance de la technique LIBS lors des analyses des particules et des aérosols que ce travail de thèse s'est déroulé.

Cette étude s'est alors construite autour de deux objectifs principaux. Le premier consiste à démontrer la faisabilité de l'analyse des aérosols par la technique LIBS sans étalonnage. En effet, les effets de matrice sont les principales sources d'erreur lors de la quantification et l'étalonnage des mesures LIBS. Cette approche sans étalonnage appliquée à l'analyse des aérosols n'a fait l'objet que d'une seule étude dans la littérature, mais qui a procédé très différemment de notre travail. Le deuxième objectif consiste à étudier le couplage de la technique LIBS à un plasma RF froid à basse pression agissant en tant que piège à particules. Ce couplage a le potentiel d'améliorer le taux d'échantillonnage des particules grâce la suspension en lévitation des particules dans le plasma RF. Ce système est innovant, et n'a fait l'objet d'aucune étude par le passé.

Afin d'étudier l'analyse LIBS des aérosols sans étalonnage, nous nous sommes proposés de déterminer la composition relative d'un aérosol d'alumine. Pour cela nous avons choisi d'analyser des particules d'alumine qui présentent deux éléments chimiques assez connus dans la littérature LIBS. L'aérosol d'alumine a été généré par un agitateur vortex à partir d'une poudre d'alumine. L'analyse sans étalonnage consistait en une comparaison des spectres d'émission d'un plasma induit par laser à l'irradiance calculée en se basant sur un modèle de radiation simplifiée. Pour cette analyse, deux gaz ont été étudiés à différents délais afin de trouver les paramètres optimaux permettant une analyse LIBS quantitative sans étalonnage précise.

En résultat, nous avons établi que l'analyse sous argon ne permettait pas de vérifier les critères de l'analyse sans étalonnage. Nous avons alors opté pour l'utilisation de l'hélium dans lequel l'analyse LIBS des particules d'alumine vérifiait les critères du modèle simplifié. De plus, l'évolution temporelle de la composition chimique a montré que l'analyse sans étalonnage était sensible aux délais d'acquisitions. Ainsi, seules les valeurs de la composition chimique déduites des spectres acquis à des délais $\leq 1 \mu\text{s}$ étaient proches de la valeur de référence (3/2). Lorsque les spectres ont été enregistrés à des délais plus longs, la composition chimique diverge systématiquement de la valeur de référence.

Lors de l'étude du couplage de la technique LIBS avec un plasma froid, nous avons utilisé un réacteur capacitif RF basse pression afin de piéger des particules en lévitation. Pour cela, nous avons utilisé différents types de particules micrométriques et nanométriques, ainsi que différents aérosols. Ces derniers ont été générés par arc électrique à partir des tiges solides ou via un agitateur vortex à partir d'une poudre. Nous avons par la suite effectué une étude paramétrique de ce système. Ainsi, nous avons étudié l'influence des paramètres du plasma RF sur le signal LIBS, ainsi que ses paramètres d'optimisation. Afin d'illustrer les capacités de ce couplage, nous avons évalué le volume d'échantillonnage et nous avons estimé ses limites de détection.

L'étude paramétrique a démontré que l'utilisation de l'argon comme gaz plasmagène permettait un meilleur rapport signal sur bruit que l'hélium. De plus, nous avons établi que des pressions entre 1 mbar et 2 mbar permettaient systématiquement un maximum du SNR des raies d'intérêt. Par ailleurs, nous avons montré l'atténuation du fond continu de plasma induit par laser lors de l'utilisation de ce couplage permettant ainsi d'intégrer le signal LIBS dès l'initiation du plasma laser. Ceci implique qu'il est possible d'utiliser des détecteurs sans déclenchement tout en assurant un signal LIBS de qualité. En termes de limite de détection, ce système permet de détecter quelques centaines de particules, correspondant pour le ZnO à une masse de $7.5 \cdot 10^{-20} \text{ g}$ et à une concentration $C_{\text{min}}^{\text{ZnO}} = 5 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ou en termes de concentration d'aérosol avant injection à $7.5 \cdot 10^{-17} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

D'une part, ce travail a permis d'étudier les capacités de l'analyse LIBS des aérosols sans étalonnage. D'autres expériences sur des poudres de composition plus complexes permettraient d'affiner le modèle utilisé pour cette analyse. De plus, nous avons établi que la validité de l'hypothèse d'un plasma à l'ETL n'était valide dans notre cas que pour les délais $\leq 1 \mu\text{s}$. Cet aspect mérite d'être investigué en particulier, afin de valider la théorie de l'ETL lors des analyses LIBS. Par exemple, l'étude de l'analyse de poudres plus complexes : MnTiO_3 , CaTiO_3 sont toutes les deux des poudres dont l'analyse a été entamée avec cette même procédure CF-LIBS. Notre étude est limitée du point de vue quantitatif puisque nous n'avons pas pu donner des valeurs d'incertitude.

L'estimation de cette dernière est donc particulièrement intéressante afin de valider la procédure CF-LIBS. De même, l'application de la technique LIBS sans étalonnage dans un procédé de fabrication sur site peut être très intéressante pour la validation de cette procédure pour le contrôle des procédés industriels.

D'autre part, le couplage de la technique LIBS avec un plasma RF a induit des améliorations du rapport signal sur bruit, si bien que des acquisitions sans déclenchement et à longues expositions peuvent être envisagées. Une cellule capacitive pour plasma RF basse pression spécialement dédiée à l'analyse LIBS, avec une géométrie et des dimensions adaptées peut améliorer les performances de ce couplage. Les limites de détection de ce système sont très faibles, rendant ce système très intéressant pour le développement d'un outil de surveillance des concentrations des particules à risques. Néanmoins, un travail de recherche transversal est nécessaire avant d'assurer d'une part l'injection d'aérosol et d'autre part le piégeage des particules à faible concentration. En effet, l'injection d'aérosol de manière directe a limité ce couplage de la technique LIBS avec un plasma RF, c'est donc un verrou à résoudre afin dans l'objectif d'améliorer encore plus les performances de ce couplage. Enfin, grâce au potentiel de ce système, des prototypes pourraient voir le jour dans des applications environnementales ou médicales comme dans le cadre du projet en toxicologie (BioScanRF) ou le projet du réacteur « Marguerite » du GREMI permettant la mesure de la granulométrie, morphologie, composition chimique (LIBS) et d'autres propriétés optiques.

Bibliographie

- [1]. **Tanguy Amodeo, Christophe Dutouquet, François Tenegal, Benoît Guizard, Hicham Maskrot, Olivier Le Bihan, and Emeric Frejafon**, *On-line monitoring of composite nanoparticles synthesized in a pre-industrial laser pyrolysis reactor using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2008. 63(10): p. 1183-1190.
- [2]. **T. Amodeo, C. Dutouquet, O. Le Bihan, M. Attoui, and E. Frejafon**, *On-line determination of nanometric and sub-micrometric particle physicochemical characteristics using spectral imaging-aided Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with a Scanning Mobility Particle Sizer*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2009. 64(10): p. 1141-1152.
- [3]. **C. B. Faye, T. Amodeo, E. Frejafon, N. Delepine-Gilon, and C. Dutouquet**, *Sampling considerations when analyzing micrometric-sized particles in a liquid jet using laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2014. 91: p. 5-11.
- [4]. **C. Dutouquet**, *Lasers and Optics Interface LIBS Detection of Nanomaterials for Process Control and in the Workplace*. Spectroscopy, 2015. 30(4): p. 24-33.
- [5]. **M. Boudhib, J. Hermann, and C. Dutouquet**, *Compositional Analysis of Aerosols Using Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2016. 88(7): p. 4029-4035.
- [6]. **Renoux André and Boulaud Denis**, *Physique des aérosols Partie 1*. Techniques de l'ingénieur États de la matière, 2003. base documentaire : TIB109DUO(ref. article : af3612).
- [7]. **Robert J Charlson and SE Schwartz**, *Climate forcing by anthropogenic aerosols*. Science, 1992. 255(5043): p. 423.
- [8]. **David E Abbey, Naomi Nishino, William F McDonnell, Raoul J Burchette, Synnøve F Knutsen, W Lawrence Beeson, and Jie X Yang**, *Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers*. American journal of respiratory and critical care medicine, 1999. 159(2): p. 373-382.

- [9]. **Roy M Harrison and Jianxin Yin**, *Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?* Science of the total environment, 2000. 249(1): p. 85-101.
- [10]. *ISO/TS 80004-2:2015 Nanotechnologies - Vocabulaire - Partie 2 : Nano-objets*. 2015 ; Available from: <https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:ts:80004:-2:ed-1:v1:fr>.
- [11]. **DA Jefferson**, *The surface activity of ultrafine particles*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2000. 358(1775): p. 2683-2692.
- [12]. **Othmar Preining**, *The physical nature of very, very small particles and its impact on their behaviour*. Journal of Aerosol Science, 1998. 29(5): p. 481-495.
- [13]. **Paul Costa**, *Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies*. Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés, 2006. base documentaire : TIB186DUO(ref. article : nm110).
- [14]. **Robert Vassen and Detlev Stöver**, *Processing and properties of nanograin silicon carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. 82(10): p. 2585-2593.
- [15]. **Lian Lu, ML Sui, and Ke Lu**, *Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature*. Science, 2000. 287(5457): p. 1463-1466.
- [16]. **Guo-Dong Zhan, Joshua D Kuntz, Javier E Garay, and Amiya K Mukherjee**, *Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2003. 83(6): p. 1228-1230.
- [17]. **D Bahnemann, Arnim Henglein, J Lilie, and L Spanhel**, *Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal titanium dioxide*. The Journal of Physical Chemistry, 1984. 88(4): p. 709-711.
- [18]. **Detlef W Bahnemann, Claudius Kormann, and Michael R Hoffmann**, *Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study*. Journal of physical chemistry, 1987. 91(14): p. 3789-3798.
- [19]. **Arnim Henglein**, *Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles*. Chemical Reviews, 1989. 89(8): p. 1861-1873.
- [20]. **Paul COSTA**, *Nanomatériaux Propriétés et applications*. Techniques de l'ingénieur. Matériaux fonctionnels, 2001. 1(M4027).

- [21]. **Masatake Haruta, Tetsuhiko Kobayashi, Hiroshi Sano, and Nobumasa Yamada**, *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0. DEG. C.* Chemistry Letters, 1987(2): p. 405-408.
- [22]. **Yahachi Saito**, *Nanoparticles and filled nanocapsules.* Carbon, 1995. 33(7): p. 979-988.
- [23]. **Christiane Damgé, Christine Michel, Marc Aprahamian, and Patrick Couvreur**, *New approach for oral administration of insulin with polyalkylcyanoacrylate nanocapsules as drug carrier.* Diabetes, 1988. 37(2): p. 246-251.
- [24]. **Ali Al-Mohamad and Abdul W Allaf**, *Fullerene-60 thin films for electronic applications.* Synthetic metals, 1999. 104(1): p. 39-44.
- [25]. **Bailure S Sherigara, Wlodzimierz Kutner, and Francis D'Souza**, *Electrocatalytic properties and sensor applications of fullerenes and carbon nanotubes.* Electroanalysis, 2003. 15(9): p. 753-772.
- [26]. **Jie Liu, Andrew G Rinzler, Hongjie Dai, Jason H Hafner, R Kelley Bradley, Peter J Boul, Adrian Lu, Terry Iverson, Konstantin Shelimov, and Chad B Huffman**, *Fullerene pipes.* Science, 1998. 280(5367): p. 1253-1256.
- [27]. **Maurizio Prato**, *[60] Fullerene chemistry for materials science applications.* Journal of Materials Chemistry, 1997. 7(7): p. 1097-1109.
- [28]. **Ray H Baughman, Anvar A Zakhidov, and Walt A de Heer**, *Carbon nanotubes--the route toward applications.* science, 2002. 297(5582): p. 787-792.
- [29]. **ICRP**, *ICRP Publication 66: Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection.* 1994: Elsevier Health Sciences.
- [30]. **Ken Donaldson, David Brown, Anna Clouter, Rodger Duffin, William MacNee, Louise Renwick, Lang Tran, and Vicki Stone**, *The pulmonary toxicology of ultrafine particles.* Journal of aerosol medicine, 2002. 15(2): p. 213-220.
- [31]. **Günter Oberdörster**, *Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles.* International archives of occupational and environmental health, 2000. 74(1): p. 1-8.
- [32]. **Abderrahim Nemmar, PH Mq Hoet, B Vanquickenborne, D Dinsdale, Maarten Thomeer, MF Hoylaerts, H Vanbilloen, Luc Mortelmans, and Benoit Nemery**, *Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans.* Circulation, 2002. 105(4): p. 411-414.

- [33]. **M Semmler, J Seitz, F Erbe, P Mayer, J Heyder, G Oberdörster, and WG Kreyling**, *Long-term clearance kinetics of inhaled ultrafine insoluble iridium particles from the rat lung, including transient translocation into secondary organs*. *Inhalation toxicology*, 2004. 16(6-7): p. 453-459.
- [34]. **Günther Oberdörster, Zachary Sharp, Viorel Atudorei, Alison Elder, Robert Gelein, Wolfgang Kreyling, and Christopher Cox**, *Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain*. *Inhalation toxicology*, 2004. 16(6-7): p. 437-445.
- [35]. **H Greim, P Borm, R Schins, K Donaldson, K Driscoll, A Hartwig, E Kuempel, G Oberdörster, and G Speit**, *TOXICITY OF FIBERS AND PARTICLES? REPORT OF THE WORKSHOP HELD IN MUNICH, GERMANY, 26? 27 OCTOBER 2000*. *Inhalation toxicology*, 2001. 13(9): p. 737-754.
- [36]. **Mitsuyasu Watanabe, Mitsushi Okada, Yuichiro Kudo, Yoko Tonori, Masato Niitsuya, Toshihiko Sato, Yoshiharu Aizawa, and Makoto Kotani**, *Differences in the effects of fibrous and particulate titanium dioxide on alveolar macrophages of Fischer 344 rats*. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2002. 65(15): p. 1047-1060.
- [37]. **D. W. Hahn and U. Panne**, *LIBS for aerosol analysis*, in *Laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Singh and S. Thakur, Editors. 2007, Elsevier. p. 381-417.
- [38]. **Maher I Boulos, Pierre Fauchais, and Emil Pfender**, *Thermal plasmas: fundamentals and applications*. 2013: Springer Science & Business Media.
- [39]. **RWP McWhirter, RH Huddleston, and SL Leonard**, *Plasma diagnostic techniques*. Academic, New York, 1965.
- [40]. **HR Griem**, *Principles of plasma spectroscopy*. New York: Cambridge, 1997.
- [41]. **Leon J Radziemski and David A Cremers**, *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. 2006: John Wiley & Sons, West Sussex, England.
- [42]. **Leon J Radziemski, Thomas R Loree, David A Cremers, and Nelson M Hoffman**, *Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols*. *Analytical chemistry*, 1983. 55(8): p. 1246-1252.
- [43]. **William L Flower, Lawrence W Peng, Michel P Bonin, Nina Bergan French, Howard A Johnsen, David K Ottesen, Ronald F Renzi, and Lindsey V Westbrook**, *A laser-based technique to continuously monitor metal aerosol emissions*. *Fuel processing technology*, 1994. 39(1-3): p. 277-284.

- [44]. **RE Neuhauser, U Panne, R Niessner, GA Petrucci, P Cavalli, and N Omenetto**, *On-line and in-situ detection of lead aerosols by plasma-spectroscopy and laser-excited atomic fluorescence spectroscopy*. *Analytica chimica acta*, 1997. 346(1): p. 37-48.
- [45]. **D. W. Hahn, W. L. Flower, and K. R. Hencken**, *Discrete Particle Detection and Metal Emissions Monitoring Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. *Applied Spectroscopy*, 1997. 51(12): p. 1836-1844.
- [46]. **Ryo Yoshiie, Yusuke Yamamoto, Shigeyuki Uemiya, Shinji Kambara, and Hiroshi Moritomi**, *Simple and rapid analysis of heavy metals in sub-micron particulates in flue gas*. *Powder Technology*, 2008. 180(1-2): p. 135-139.
- [47]. **Alejandro Molina, Christopher R. Shaddix, Shane M. Sickafoose, Peter M. Walsh, and Linda G. Blevins**, *Effect of temperature and CO₂ concentration on laser-induced breakdown spectroscopy measurements of alkali fume*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005. 60(7-8): p. 1103-1114.
- [48]. **Christophe Dutouquet, G. Gallou, O. Le Bihan, J. B. Sirven, A. Dermigny, B. Torralba, and E. Frejafon**, *Monitoring of heavy metal particle emission in the exhaust duct of a foundry using LIBS*. *Talanta*, 2014. 127: p. 75-81.
- [49]. **J. E. Carranza, B. T. Fisher, G. D. Yoder, and D. W. Hahn**, *On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001. 56(6): p. 851-864.
- [50]. **G. A. Lithgow, A. L. Robinson, and S. G. Buckley**, *Ambient measurements of metal-containing PM_{2.5} in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy*. *Atmospheric Environment*, 2004. 38(20): p. 3319-3328.
- [51]. **B. R'mili, C. Dutouquet, J. B. Sirven, O. Aguerre-Chariol, and E. Frejafon**, *Analysis of particle release using LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) and TEM (transmission electron microscopy) samplers when handling CNT (carbon nanotube) powders*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011. 13(2): p. 563-577.
- [52]. **Dibyendu Mukherjee and Meng-Dawn Cheng**, *Characterization of Carbon-Containing Aerosolized Drugs Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. *Applied Spectroscopy*, 2008. 62(5): p. 554-562.
- [53]. **Stéphane Morel, Nicolas Leone, Philippe Adam, and Jacques Amouroux**, *Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy*. *Applied Optics*, 2003. 42(30): p. 6184-6191.

- [54]. **Alan C. Samuels, Frank C. DeLucia, Kevin L. McNesby, and Andrzej W. Miziolek**, *Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein: initial studies of discrimination potential*. Applied Optics, 2003. 42(30): p. 6205-6209.
- [55]. **Emily Gibb-Snyder, Brian Gullett, Shawn Ryan, Lukas Oudejans, and Abderrahmane Touati**, *Development of Size-Selective Sampling of Bacillus anthracis Surrogate Spores from Simulated Building Air Intake Mixtures for Analysis via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2006. 60(8): p. 860-870.
- [56]. **P. B. Dixon and D. W. Hahn**, *Feasibility of Detection and Identification of Individual Bioaerosols Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2005. 77(2): p. 631-638.
- [57]. **David W. Hahn and Nicoló Omenetto**, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields*. Applied Spectroscopy, 2012. 66(4): p. 347-419.
- [58]. **Marcelino Essien, Leon J. Radziemski, and Joseph Sneddon**, *Detection of cadmium, lead and zinc in aerosols by laser-induced breakdown spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1988. 3(7): p. 985-988.
- [59]. **Jorge E. Carranza and David W. Hahn**, *Assessment of the Upper Particle Size Limit for Quantitative Analysis of Aerosols Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2002. 74(21): p. 5450-5454.
- [60]. **E. Vors and L. Salmon**, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for carbon single shot analysis of micrometer-sized particles*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. 385(2): p. 281-286.
- [61]. **Guillaume Gallou, J. Baptiste Sirven, Christophe Dutouquet, Olivier Le Bihan, and Emeric Frejafon**, *Aerosols Analysis by LIBS for Monitoring of Air Pollution by Industrial Sources*. Aerosol Science and Technology, 2011. 45(8): p. 918-926.
- [62]. **V. Hohreiter and D. W. Hahn**, *Plasma-Particle Interactions in a Laser-Induced Plasma: Implications for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2006. 78(5): p. 1509-1514.
- [63]. **G. A. Lithgow and S. G. Buckley**, *Influence of particle location within plasma and focal volume on precision of single-particle laser-induced breakdown spectroscopy measurements*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. 60(7-8): p. 1060-1069.

- [64]. **G. A. Lithgow and S. G. Buckley**, *Effects of focal volume and spatial inhomogeneity on uncertainty in single-aerosol laser-induced breakdown spectroscopy measurements*. Applied Physics Letters, 2005. 87(1): p. 011501.
- [65]. **Erin S. Simpson, Gregg A. Lithgow, and Steven G. Buckley**, *Three-dimensional distribution of signal from single monodisperse aerosol particles in a laser induced plasma: Initial measurements*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007. 62(12): p. 1460-1465.
- [66]. **V. Hohreiter and D. W. Hahn**, *Calibration Effects for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Gaseous Sample Streams: Analyte Response of Gas-Phase Species versus Solid-Phase Species*. Analytical Chemistry, 2005. 77(4): p. 1118-1124.
- [67]. **P. K. Diwakar, P. B. Jackson, and D. W. Hahn**, *The effect of multi-component aerosol particles on quantitative laser-induced breakdown spectroscopy: Consideration of localized matrix effects*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007. 62(12): p. 1466-1474.
- [68]. **PS Dalyander, IB Gornushkin, and DW Hahn**, *Numerical simulation of laser-induced breakdown spectroscopy: modeling of aerosol analysis with finite diffusion and vaporization effects*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008. 63(2): p. 293-304.
- [69]. **J. E. Carranza and D. W. Hahn**, *Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. 57(4): p. 779-790.
- [70]. **J. E. Carranza and D. W. Hahn**, *Plasma volume considerations for analysis of gaseous and aerosol samples using laser-induced breakdown spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002. 17(11): p. 1534-1539.
- [71]. **D. W. Hahn**, *Laser-induced breakdown spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles*. Applied Physics Letters, 1998. 72(23): p. 2960-2962.
- [72]. **Jorge E. Carranza, Kenjiro Iida, and David W. Hahn**, *Conditional data processing for single-shot spectral analysis by use of laser-induced breakdown spectroscopy*. Applied Optics, 2003. 42(30): p. 6022-6028.
- [73]. **A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni**, *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 1999. 53(8): p. 960-964.
- [74]. **D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni**, *A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced*

- breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. 57(2): p. 339-353.
- [75]. **I. B. Gornushkin, A. Ya Kazakov, N. Omenetto, B. W. Smith, and J. D. Winefordner**, *Experimental verification of a radiative model of laser-induced plasma expanding into vacuum*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. 60(2): p. 215-230.
- [76]. **Cristian A. D'Angelo, Diego M. Díaz Pace, Graciela Bertuccelli, and Daniela Bertuccelli**, *Laser induced breakdown spectroscopy on metallic alloys: Solving inhomogeneous optically thick plasmas*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008. 63(3): p. 367-374.
- [77]. **Emanuel Axente, Jorg Hermann, Gabriel Socol, Laurent Mercadier, Sid Ahmed Beldjilali, Mihaela Cirisan, Catalin R. Luculescu, Carmen Ristoscu, Ion N. Mihailescu, and Valentin Craciun**, *Accurate analysis of indium-zinc oxide thin films via laser-induced breakdown spectroscopy based on plasma modeling*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014. 29(3): p. 553-564.
- [78]. **D Mukherjee, A Rai, and MR Zachariah**, *Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for aerosols via internal calibration: Application to the oxidative coating of aluminum nanoparticles*. Journal of aerosol science, 2006. 37(6): p. 677-695.
- [79]. **Brian T. Fisher, Howard A. Johnsen, Steven G. Buckley, and David W. Hahn**, *Temporal Gating for the Optimization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection and Analysis of Toxic Metals*. Applied Spectroscopy, 2001. 55(10): p. 1312-1319.
- [80]. **Meng-Dawn Cheng**, *Field measurement comparison of aerosol metals using aerosol beam focused laser-induced plasma spectrometer and reference methods*. Talanta, 2003. 61(2): p. 127-137.
- [81]. **U. Panne, R. E. Neuhauser, M. Theisen, H. Fink, and R. Niessner**, *Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001. 56(6): p. 839-850.
- [82]. **Kihong Park, Gangnam Cho, and Ji-hyun Kwak**, *Development of an Aerosol Focusing-Laser Induced Breakdown Spectroscopy (Aerosol Focusing-LIBS) for Determination of Fine and Ultrafine Metal Aerosols*. Aerosol Science and Technology, 2009. 43(5): p. 375-386.
- [83]. **Prasoon Diwakar, Pramod Kulkarni, and M. Eileen Birch**, *New Approach for Near-Real-Time Measurement of Elemental Composition of Aerosol Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Aerosol Science and Technology, 2012. 46(3): p. 316-332.
- [84]. **Francisco J. Fortes, Angel Fernández-Bravo, and J. Javier Laserna**, *Chemical characterization of single micro- and nano-particles by optical catapulting-optical*

trapping–laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014. 100: p. 78-85.

- [85]. **Samu T. Järvinen, Jaakko Saarela, and Juha Toivonen**, *Detection of zinc and lead in water using evaporative preconcentration and single-particle laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013. 86: p. 55-59.
- [86]. **Samu T. Järvinen, Sampo Saari, Jorma Keskinen, and Juha Toivonen**, *Detection of Ni, Pb and Zn in water using electrodynamic single-particle levitation and laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014. 99: p. 9-14.
- [87]. **Michael A Lieberman and Alan J Lichtenberg**, *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2005: John Wiley & Sons.
- [88]. **Robert L. Merlino**, *Dusty plasmas and applications in space and industry*. *Plasma Physics Applied*, 2006: p. 73-110.
- [89]. **Cui Chunshi and J. Goree**, *Fluctuations of the charge on a dust grain in a plasma*. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1994. 22(2): p. 151-158.
- [90]. **D. B. Graves, J. E. Daugherty, M. D. Kilgore, and R. K. Porteous**, *Charging, transport and heating of particles in radiofrequency and electron cyclotron resonance plasmas*. *Plasma Sources Science and Technology*, 1994. 3(3): p. 433-441.
- [91]. **P.S. Epstein**, *Zur theorie des radiometers*. *S.Physik*, 1929. 54: p. 537-563.
- [92]. **L. Talbot, R. K. Cheng, R. W. Schefer, and D. R. Willis**, *Thermophoresis of particles in a heated boundary layer*. *Journal of Fluid Mechanics*, 1980. 101(04): p. 737-758.
- [93]. **M. D. Kilgore, J. E. Daugherty, R. K. Porteous, and D. B. Graves**, *Ion Drag on an Isolated Particulate in a Low-Pressure Discharge*. *Journal of Applied Physics*, 1993. 73(11): p. 7195-7202.
- [94]. **M. R. Akdim and W. J. Goedheer**, *Modeling of voids in colloidal plasmas*. *Physical Review E*, 2001. 65(1): p. 015401.
- [95]. **H. Thomas, G. E. Morfill, V. Demmel, J. Goree, B. Feuerbacher, and D. Möhlmann**, *Plasma Crystal: Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma*. *Physical Review Letters*, 1994. 73(5): p. 652-655.

- [96]. **L. Boufendi, A. Bouchoule, R. K. Porteous, J. P. Blondeau, A. Plain, and C. Laure**, *Particle Particle Interactions in Dusty Plasmas*. Journal of Applied Physics, 1993. 73(5): p. 2160-2162.
- [97]. **Katheleen De Bleecker**, *Modeling of the formation and behavior of nanoparticles in dusty plasmas*. 2006, University of Antwerp.
- [98]. **Andor Technology**, *Mechelle - Users Guide*. 2008.
- [99]. **Andor Technology**, *Andor iStar - Users Guide*. 2008.
- [100]. **Aurélien Ustache and Christophe Bressot**, *Sanowork -wp3- worker exposure assessment*. 2013, INERIS.
- [101]. **Martin Morgeneuer, Olivier Le Bihan, Aurélien Ustache, and Olivier Aguerre-Chariol**, *Experimental study of the aerosolization of fine alumina particles from bulk by a vortex shaker*. Powder Technology, 2013. 246: p. 583-589.
- [102]. *TSI Scanning Mobility Particle Sizer™ Spectrometer*
2016 ; Available from: <http://www.tsi.com/spectrom%C3%A8tre-de-mobilit%C3%A9-%C3%A9lectrique-spms-3936/>.
- [103]. **A Wiedensohler and HJ Fissan**, *Aerosol charging in high purity gases*. Journal of Aerosol Science, 1988. 19(7): p. 867-870.
- [104]. **AEMC Wiedensohler, E Lütke-meier, M Feldpausch, and C Helsper**, *Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions*. Journal of Aerosol Science, 1986. 17(3): p. 413-416.
- [105]. *TSI CONDENSATION PARTICLE COUNTER MODEL 3775*. 2016 ; Available from: <http://www.tsi.com/Compteur-de-particules-%C3%A0-noyau-de-condensation-3775/>.
- [106]. *aerodynamic Par Ticle sizer® model 3321*. 2016.
- [107]. **Jörg Hermann**, *System and method for quantitative analysis of the elemental composition of a material by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. US8942927, 2015. <https://patents.google.com/patent/US8942927B2/>.
- [108]. **Tanguy Amodeo**, *Caractérisation de l'interactin d'aérosols avec un plasma induit par laser : application à la métrologie de nanoparticules manufacturées*, in *Optique et photonique*. 2008, Université Picardie Jules Vernes: INERIS. p. 191.

- [109]. **Ya B Zel'Dovich and Yu P Raizer**, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic, New York, 1966). Vol. I, 1960: p. 93-101.
- [110]. **LI Sedov**, *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics*, Acad. Press, New York, 1959.
- [111]. **J Hermann and T Le Floch**, *Generation of absorption waves by CO₂ laser pulses at low power density*. Journal of applied physics, 2004. 96(6): p. 3084-3094.
- [112]. **Jörg Hermann, Antonella Lorusso, Alessio Perrone, Francesco Strafella, Christophe Dutouquet, and Béatrice Torralba**, *Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas*. Physical Review E, 2015. 92(5): p. 053103.
- [113]. **N. Konjevic and J. R. Roberts**, *A critical review of the Stark widths and shifts of spectral lines from non-hydrogenic atoms*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1976. 5(2): p. 209-257.
- [114]. **C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C. R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, and W. Viöl**, *Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014. 101: p. 32-45.
- [115]. **HR Griem**, *Plasma Spectroscopy McGraw-Hill Book Company*. New York, 1964.
- [116]. **X. Z. Zhao, L. J. Shen, T. X. Lu, and K. Niemax**, *Spatial distributions of electron density in microplasmas produced by laser ablation of solids*. Applied Physics B, 1992. 55(4): p. 327-330.
- [117]. **C Gerhard, J Hermann, L Mercadier, L Loewenthal, E Axente, CR Luculescu, T Sarnet, M Sentis, and W Viöl**, *Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014. 101: p. 32-45.
- [118]. **J. Hermann and C. Dutouquet**, *Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation*. Journal of Applied Physics, 2002. 91(12): p. 10188-10193.
- [119]. **Hans R. Griem**, *High-Density Corrections in Plasma Spectroscopy*. Physical Review, 1962. 128(3): p. 997-1003.
- [120]. **J Hermann, C Boulmer-Leborgne, B Dubreuil, and IN Mihailescu**, *Influence of irradiation conditions on plasma evolution in laser-surface interaction*. Journal of applied physics, 1993. 74(5): p. 3071-3079.

- [121]. **A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team**, *NIST Atomic Spectra Database*. 2015.
- [122]. **J. Hermann, A. Lorusso, A. Perrone, F. Strafella, C. Dutouquet, and B. Torralba**, *Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas*. *Physical Review E*, 2015. 92(5).
- [123]. **N. Konjevic, A. Lesage, J. R. Fuhr, and W. L. Wiese**, *Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (A critical review of selected data for the period 1989 through 2000)*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002. 31(3): p. 819-927.
- [124]. **J. Hermann, C. Gerhard, E. Axente, and C. Dutouquet**, *Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes: Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2014. 100: p. 189-196.
- [125]. **G. Cristoforetti, E. Tognoni, and L. A. Gizzi**, *Thermodynamic equilibrium states in laser-induced plasmas: From the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013. 90: p. 1-22.
- [126]. **A. J. Effenberger, Jr. and J. R. Scott**, *Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra*. *Sensors (Basel)*, 2010. 10(5): p. 4907-25.
- [127]. **Marie. Hénault**, *Méetrologie des nanoparticules dans un plasma froid capacitif basse pression*, in *EMSTU*. 2015, Université d'Orléans. p. 146.

Mohamed BOUDHIB

Analyse d'aérosols par méthodes LIBS sans étalonnage et LIBS couplée à une cellule radio-fréquence utilisée comme piège à particules

Résumé

Pour répondre aux besoins des nouvelles techniques de caractérisation sur site in-situ et temps réel, l'unité NOVA de l'INERIS en partenariat avec les laboratoires LP3 et GREMI, a entamé des travaux pour étudier deux approches afin d'améliorer les performances de la technique Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) pour l'analyse des aérosols. LIBS est une technique optique de spectroscopie atomique. Elle consiste à focaliser un faisceau laser impulsif sur un échantillon à analyser créant ainsi un plasma. L'émission optique du plasma contient alors la signature des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

La première approche concerne la détermination de la composition chimique relative (stœchiométrique) d'aérosols sans étalonnage. En effet, l'étalonnage présente des problèmes pratiques. Pour ce faire, les spectres expérimentaux enregistrés lors de l'analyse des particules d'alumine (Al₂O₃) suspendues dans de l'hélium (He) ont été comparés à des spectres théoriques calculés pour un plasma contenant les mêmes éléments, à l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL). L'ajustement des spectres simulés sur les spectres expérimentaux nous a permis de déterminer correctement la composition chimique relative des éléments présents dans le plasma. L'évolution temporelle du plasma a permis de valider l'ETL, et ainsi estimer la meilleure plage temporelle permettant la détermination de la composition relative de l'aérosol.

La deuxième approche utilise une cellule radiofréquence (RF) à pression réduite comme piège à particules pour analyser des aérosols contenant des nanoparticules. Un tel piège permet d'améliorer la détection en concentrant spatialement les particules. Les paramètres optimaux d'utilisation de ce système ont été étudiés. Cette étude a permis d'établir que l'émission continue du plasma est fortement réduite dès ses premiers instants de vie. Le volume d'échantillonnage de ce système a été évalué et la limite de détection a été estimée de manière théorique.

Mots clés : LIBS, sans étalonnage, plasma RF, nanoparticules, aérosols

Aerosols analysis using Calibration-Free LIBS technic and LIBS technic coupled to a low-pressure RF-plasma cell used as particles trap

Abstract

New issues related to process control and workplace surveillance accompany the emergence of nanotechnology industry. This involves the development of new real-time and in-situ characterization techniques. In this context, the NOVA unit from the INERIS institute collaborated with LP3 and GREMI laboratories to study two approaches aiming to enhance the LIBS technic performances.

The first approach used a flow cell to determine the relative elemental composition of an aerosol with a calibration-free procedure. The recorded spectra were compared to theoretical spectra calculated for a plasma in the Local Thermodynamic Equilibrium LTE. The best agreement between recorded and computed spectra allowed the determination of the relative composition with a good agreement with the reference value, for an alumina aerosol. The study of the temporal evolution of the plasma allowed the estimation of a temporal range within which the LTE hypothesis was verified.

The second approach used a low-pressure radiofrequency plasma generated in an inert gas as a particle trap to analyse aerosols and nanoparticles. The use of such a system allowed the enhancement of particles detection by concentrating them spatially. We determined the optimal parameters for the LIBS analysis using this system. Furthermore, we established the plasma continuum was attenuated even at very low time delays. We evaluated the sampling volume of this new system and compared it to case of LIBS analysis on air. Finally, we estimated the detection limits of this system when analysing nanoparticles.

Keywords: LIBS, calibration-free, RF plasma, nanoparticles, aerosols



GREMI

INERIS

**Université d'Orléans B.P. 6744
45067 Orléans Cedex 2**

**Parc Technologique ALATA B.P. 2
60550 Verneuil-en-Halatte**

