



**HAL**  
open science

# Développement de l'analyse élémentaire directe pour le contrôle de procédés d'élaboration de matériaux nucléaires

Edouard Rollin

► **To cite this version:**

Edouard Rollin. Développement de l'analyse élémentaire directe pour le contrôle de procédés d'élaboration de matériaux nucléaires. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCK085 . tel-02886123

**HAL Id: tel-02886123**

**<https://theses.hal.science/tel-02886123>**

Submitted on 1 Jul 2020

**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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ  
PRÉPARÉE AU COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES**

École doctorale n°553

Carnot-Pasteur

Doctorat de Physique

Par

Édouard ROLLIN

**Développement de l'analyse élémentaire directe pour le contrôle  
de procédés d'élaboration de matériaux nucléaires**

Thèse présentée et soutenue au CEA Paris-Saclay, le 4 décembre 2019

Composition du Jury :

Olivier FAUCHER  
Stéphane PELLERIN  
Olivier FORNI  
Arnaud BULTEL  
Fabien POINTURIER  
Olivier MUSSET  
Jean-Baptiste SIRVEN  
Guillaume LEGAY

Professeur, ICB, Université Bourgogne Franche-Comté  
Professeur, GREMI, Université d'Orléans  
Directeur de recherche, IRAP  
Maître de conférences, CORIA, Université de Rouen  
Ingénieur-chercheur, CEA DAM Ile-de-France  
Professeur, ICB, Université Bourgogne Franche-Comté  
Ingénieur-chercheur, CEA Paris-Saclay  
Ingénieur-chercheur, CEA Valduc

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Invité  
Invité



Mais... chanter,  
Rêver, rire, passer, être seul, être libre,  
Avoir l'œil qui regarde bien, la voix qui vibre,  
Mettre, quand il vous plaît, son feutre de travers,  
Pour un oui, pour un non, se battre, – ou faire un vers !  
Travailler sans souci de gloire ou de fortune,  
À tel voyage, auquel on pense, dans la lune !

Edmond Rostand, Cyrano de Bergerac, II-8

« Y a quéqu'chos' qui cloch' là-d'dans  
J'y retourne immédiat'ment »



# Remerciements

D'abord, en premier lieu et avant tout autre, je tiens à remercier du fond du cœur Jean-Baptiste Sirven, qui a été pendant trois ans l'incarnation, bien tangible et plutôt fidèle, du concept très abstrait de l'encadrant de thèse idéal : aussi disponible et bienveillant que rigoureux et pointilleux.

Un grand merci à l'équipe bourguignonne : en particulier à Olivier Musset, mon directeur de thèse, géographiquement éloigné mais qui fut toujours présent en cas de besoin. Je remercie aussi chaleureusement Danièle Cardona, Lé Vi Nguyen et Guillaume Legay pour leur aide au cours de ces trois années.

C'est en grande partie grâce aux bonnes relations que j'ai pu entretenir avec tous mes encadrants que cette aventure a pu être menée à bien, c'est pourquoi je tiens à exprimer toute ma gratitude envers vous cinq.

Mes plus sincères remerciements au jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux. À son président, Olivier Faucher, aux deux rapporteurs, Stéphane Pellerin et Olivier Forni, et aux autres membres du jury, Arnaud Bultel et Fabien Pointurier. Nos échanges au cours de la soutenance furent aussi bienveillants qu'enrichissants, et je vous en remercie.

Merci également à l'Université Bourgogne Franche-Comté, notamment à Hans Jauslin pour sa flexibilité vis à vis de mon calendrier décalé, et à Emeline Iltis pour avoir géré l'essentiel de l'administratif. Ce que, étant à 300 km de là, j'aurais été bien en peine de faire moi-même.

J'ai eu le bonheur d'effectuer ma thèse au sein du Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire, au CEA de Saclay. Je remercie donc cordialement celles et ceux qui m'y ont accueilli et donné les moyens de réaliser mes travaux : Fanny Balbaud, Lionel Gosmain, Franck Gabriel, Catherine Gallou et Thomas Vercoüter.

Un très grand merci à toutes les personnes du laboratoire et de ses plus proches alentours, avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois ans, que ce soit autour d'un laser ou d'un café. Ça fait un certain nombre, mais tâchons d'être exhaustifs !

Merci bien sûr à l'équipe LIBS qui m'a tant appris, et avec qui la discussion a toujours pu nourrir mes réflexions ! À Daniel, à Jean-Luc, à Nadine, à Évelyne, et un merci tout spécial à Céline ! Céline, figure maternelle de ces trois ans, Céline qui m'a aidé de nombreuses fois, sur des problèmes tant professionnels que personnels, et qui a notamment réalisé les dernières manips, sans lesquelles ma thèse serait d'une conclusion trop courte.

En-dehors de ce premier cercle, je remercie chaudement toutes celles et tous ceux qui m'ont aidé au cours de mes travaux : Christian, pour d'occasionnels bricolages. Barbara, Géraldine et Martine, pour leur aide dans tout ce qui relevait de l'administratif. Adeline, Gabriel et Pascal pour les manips en ICP. Nabil, pour l'interface de contrôle de la manip VUV. Laurent et Sébastien, pour leur aide précieuse quant à cette même manip. Alexandre M, pour le prêt d'échantillons. Hélène et Michel A, pour leurs conseils et pour avoir été pendant un temps les gardiens de la clé. Michel S, pour avoir toléré le bruit des pompes à vide et la présence ô combien disgracieuse d'un trèfle radioactif sur la porte du labo. Et, bien sûr, un très grand merci à Michel T pour son aide sur ma manip ainsi que pour ses nombreux et précieux conseils sur des sujets si divers qu'on aurait peine à croire qu'ils puissent être à la portée d'un seul homme.

Ma gratitude va également à toutes les personnes qui ont rendu ces trois années vivantes et enrichissantes sur le plan humain... oui, cette fois, je parle bien des pauses café ! En sus de celles et ceux cités au-dessus, je pense notamment à Nicolas, Pascal, Guillaume, Laure, Fernando, Guy, Hervé, Alexandre S, Hicham, Clarisse, Daria... mais j'en oublie probablement. Et comment pourrait-on parler de la vie au labo sans évoquer tous les camarades thésards, stagiaires et autres post-doc ? Qu'ils soient

pigeons, volatiles affiliés ou juste des personnes fort sympathiques, leur présence a été le sel de ces trois ans. Merci donc à mes deux co-bureaux, Luisa et Angélique, pour leur amitié et leur patience vis-à-vis de mon humour nul, nul et re-nul parfois surprenant. Merci aussi à Sylvain, Kévin, Erwan, Gautier, Anne-Sophie, Aziz, Michael, Ayoub, Benjamin, Bassem, Fouzi, Axel, Jérôme, Benoît, Évelyne, Marion, Vincent, Gary, Kelly, Anastasia, Vignesh et, enfin, Vignesh ! Tout aurait clairement été beaucoup plus triste sans vous.

Enfin, ma plus profonde reconnaissance va à ma famille, qui m'a toujours soutenu, à mes amis, qui m'ont souvent soutenu, et à mon amoureuse, qui m'a globalement bien supporté !

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Table des matières</b>	<b>vii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xiii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : La LIBS comme technique d'analyse pour les matériaux nucléaires, une méthodologie développée à partir de simulants</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Généralités</b>	<b>4</b>
I.1.a Principe général de la LIBS et instrumentation	4
I.1.a.i Mécanismes physiques	5
I.1.a.ii Avantages et inconvénients de la LIBS	8
I.1.b Analyse quantitative en LIBS	10
I.1.b.i Principe	10
I.1.b.ii Phénomènes limitants	11
<b>I.2 Une approche du transfert d'étalonnage</b>	<b>21</b>
I.2.a Les effets de matrice	21
I.2.a.i Influence de la longueur d'onde du laser	21
I.2.a.ii Influence de la mise en forme de l'échantillon	22
I.2.a.iii Au-delà de l'étalonnage	24
I.2.a.iv Conclusion partielle : l'importance des caractéristiques du plasma	29
I.2.b La caractérisation du plasma LIBS	31
I.2.b.i L'équilibre thermodynamique local	31
I.2.b.ii Détermination des paramètres du plasma	36
I.2.b.iii Conclusion partielle : plasma, ablation et transfert d'étalonnage	39
I.2.c Modélisation empirique des caractéristiques de l'ablation et du plasma	40
<b>I.3 Le cas des matériaux nucléaires</b>	<b>46</b>
I.3.a Usages de la LIBS dans le domaine du nucléaire	46
I.3.a.i Développements récents de la LIBS dans le domaine du nucléaire	46
I.3.a.ii Étude des matériaux nucléaires à partir de simulants	49
I.3.b L'intérêt particulier de la gamme Vacuum UltraViolet	52
<b>I.4 Conclusion et démarche de travail</b>	<b>55</b>
<b>Chapitre II : Analyse LIBS de l'uranium dans les domaines UV et VUV</b>	<b>57</b>
<b>II.1 Dispositif expérimental et échantillons</b>	<b>58</b>
II.1.a Description du dispositif LIBS-VUV	58
II.1.a.i Spécificités liées à l'usage du VUV	59
II.1.a.ii Spécificités liées à l'analyse de matériaux nucléaires	60
II.1.b Description des échantillons	62
II.1.c Analyse par ICP-OES	63
<b>II.2 Analyse d'échantillons d'uranium appauvri</b>	<b>64</b>
II.2.a Considérations générales sur le spectre VUV de l'uranium	64
II.2.b Caractérisation du plasma d'uranium sous vide	67
II.2.c Détection d'impuretés dans l'uranium dans les gammes UV et VUV	70
II.2.c.i Détection de l'impureté carbone	70
II.2.c.ii Détection de l'impureté vanadium	71
<b>II.3 Conclusion</b>	<b>74</b>



<b>Chapitre III :</b>	<b>Caractérisation du plasma LIBS pour la mise en évidence d'effets de matrice</b>	<b>77</b>
<b>III.1</b>	<b>Démarche de travail et matériel</b>	<b>79</b>
III.1.a	Démarche	79
III.1.b	Dispositif expérimental	80
III.1.c	Gamme spectrale d'étude	81
<b>III.2</b>	<b>Caractérisation du plasma à partir de raies d'un élément commun</b>	<b>83</b>
III.2.a	Faisabilité de la caractérisation du plasma	83
III.2.a.i	Mesure de la température du plasma	83
III.2.a.ii	Mesure de la densité électronique du plasma	86
III.2.a.iii	Vérification de l'équilibre thermodynamique local	87
III.2.b	Tentative de quantification des effets de matrice	89
III.2.b.i	Protocole expérimental	89
III.2.b.ii	Mesures de température	90
III.2.b.iii	Discussion	94
<b>III.3</b>	<b>Recherche d'une méthode standardisée de caractérisation du plasma</b>	<b>95</b>
III.3.a	Position du problème	95
III.3.b	Recherche de raies d'éléments ubiquitaires	95
III.3.b.i	Raies des éléments de l'air ambiant	95
III.3.b.ii	Raies de contaminants de surface	95
III.3.c	Méthode du dépôt d'électrolyte	97
III.3.c.i	Travaux antérieurs	97
III.3.c.ii	Caractérisation du plasma LIBS par ajout d'un traceur	97
III.3.c.iii	Vérification de l'applicabilité de la méthode du dépôt	98
<b>III.4</b>	<b>Discussion et conclusion</b>	<b>113</b>
<b>Chapitre IV :</b>	<b>Quantification et correction des effets de matrice</b>	<b>115</b>
<b>IV.1</b>	<b>Caractérisation des effets de matrice par la méthode du dépôt</b>	<b>116</b>
IV.1.a	Démarche	116
IV.1.b	Mesure de la masse ablatée	117
IV.1.c	Mesure des caractéristiques du plasma	118
IV.1.c.i	Application du dépôt à une matrice complexe	118
IV.1.c.ii	Mesure de la température électronique	119
IV.1.c.iii	Mesure de la densité électronique	123
IV.1.d	Discussion	125
<b>IV.2</b>	<b>Prédiction des paramètres de l'ablation et du plasma</b>	<b>127</b>
IV.2.a	Démarche	127
IV.2.b	Résultats	128
IV.2.c	Discussion	129
<b>IV.3</b>	<b>Mise en œuvre du transfert d'étalonnage</b>	<b>131</b>
IV.3.a	Réalisation des étalonnages	131
IV.3.a.i	Protocole expérimental	131
IV.3.a.ii	Unification des étalonnages	133
IV.3.a.iii	Performances de l'étalonnage unifié	138
IV.3.b	Discussion	140
<b>IV.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>143</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>145</b>
	<b>Annexe A : Composition des matériaux de référence certifiés</b>	<b>149</b>
	<b>Annexe B : Paramètres spectroscopiques des raies étudiées</b>	<b>150</b>
	<b>Annexe C : Spectres VUV des échantillons OPERA 103 (uranium) et 1155 (acier)</b>	<b>151</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>152</b>

# Table des figures

Figure 1 : Schéma de principe de la LIBS. _____	4
Figure 2 : Schéma de la dynamique du plasma pendant le tir laser. _____	6
Figure 3 : Comparaison du profil instrumental (cercles vides) et du profil obtenu par LIBS (cercles pleins) de la raie de fer à 375,823 nm dans un alliage Fe-Ni. _____	12
Figure 4 : Évolution des profils d'émission des raies du fer neutre à (a) 538,34 nm et (b) 381,58 nm pour différentes fenêtres temporelles : 3–3,5 $\mu$ s, 5–6 $\mu$ s et 25–50 $\mu$ s. On remarquera que les échelles en abscisse ne sont pas identiques en (a) et en (b), trahissant les largeurs très différentes de ces deux raies. L'intensité des raies est normalisée pour permettre la comparaison des largeurs à différents délais. _____	13
Figure 5 : Exemple d'interférences spectrales. RP est le pouvoir de résolution (resolving power) ; il est égal à $\lambda/\Delta\lambda$ , où $\Delta\lambda$ est le plus petit écart de longueur d'onde qu'il soit possible de distinguer à une longueur d'onde $\lambda$ . [20] _____	14
Figure 6 : Profils simulés de raies auto-absorbées : a) faiblement, b) moyennement, c) fortement. La raie bleue correspond au cas sans auto-absorption. Les échelles en abscisse et en ordonnée sont arbitraires. _____	14
Figure 7 : Courbe d'étalonnage du chrome dans de l'acier inoxydable à un délai de 5 $\mu$ s. Chaque point est issu de 20 répétitions de 20 tirs laser chacune. _____	15
Figure 8 : Raie de chrome à 425,435 nm issue d'une lampe à cathode creuse (en haut) et de mesures LIBS sur des échantillons d'acier inoxydable de différentes concentrations en chrome. L'énergie du laser est de 20 mJ, le délai est égal à 5 $\mu$ s. Chaque point est issu de 20 répétitions de 20 tirs laser chacune. _____	16
Figure 9 : Valeur prédite par LIBS de la concentration en cobalt dans des échantillons géologiques, en fonction de sa valeur réelle, mesurée par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). À gauche, toutes les matrices étudiées (cinq) sont utilisées pour la construction de l'étalonnage. À droite, une seule (nommée Idaho) est utilisée. _____	19
Figure 10 : Signal net de la raie d'émission à 231,60 nm du nickel en fonction de sa fraction atomique dans les matrices cuivre, titane et aluminium. _____	19
Figure 11 : Images obtenues au microscope électronique à balayage de cratères produits par 1000 tirs d'un laser infrarouge (a et b) et ultraviolet (c et d). Les cratères visibles en b) et d) sont les mêmes que ceux montrés en a) et c) respectivement, sous un autre angle de vue. La flèche blanche sur les images a) et b) indique une bordure de métal fondu ayant coulé hors du cratère avant de se solidifier à nouveau. _____	22
Figure 12 : Principe de la LA-LIBS (à gauche) et comparaison d'étalonnages obtenus en LIBS classique et en LA-LIBS (à droite). L'intensité de la raie de l'analyte (Mn) a été normalisée par celle d'une raie de fer, présent dans tous les étalons, afin de permettre une meilleure comparaison entre les deux techniques. _____	24
Figure 13 : principe d'une variante de la méthode LIBS autocalibrée. _____	25
Figure 14 : Principe du transfert d'étalonnage dans le contexte de la correction des effets de matrice. _____	27
Figure 15 : Intensité de la raie de Cu (510,55 nm) en fonction de la concentration en Cu dans différentes matrices : laiton, aluminium et acier. a) intensité brute, b) intensité normalisée par le signal acoustique et la température d'excitation du plasma. _____	29
Figure 16 : Tentative de correction des effets de matrice via la normalisation du signal par la masse ablatée. L'étalonnage de la mesure du nickel dans trois matrices est représenté avec le signal LIBS du nickel brut (à gauche) et normalisé par la masse ablatée (à droite). _____	30
Figure 17 : Diagrammes de Boltzmann obtenus avec des raies de Fe II dans les matrices Ni, Cu et Al. Le plasma est généré par un laser Nd:YAG à 1064 nm et délivrant des impulsions de 100 mJ pendant 4,5 ns, avec un taux de répétition de 20 Hz. Le délai de la mesure est de 3 $\mu$ s. _____	37
Figure 18 : Corrélation du seuil de fluence pour la formation de plasma avec le point de fusion à différentes longueurs d'onde, pour des impulsions de 5 ns. _____	41
Figure 19 : Température d'excitation du plasma en fonction de la dureté Vickers d'alliages Fe-V <sub>18%</sub> -C <sub>1%</sub> . Les barres d'erreur représentent l'écart-type des données expérimentales. _____	43
Figure 20 : Modèle opérationnel prédictif de l'efficacité d'ablation de quelques métaux sous vide. _____	44

Figure 21 : Répliques d'analyse pour quatre échantillons : (a) 4.9 %m, (b) 10.8 %m, (c) 18.6 %m et (d) 20.5 %m en U. La zone grisée correspond au critère de justesse de 1 % de l'industrie nucléaire. La zone bleutée correspond à un écart-type des résultats expérimentaux obtenus par PLSR. _____	48
Figure 22 : Concentration d'impuretés prédites par un modèle PLSR en fonction de la concentration réelle pour (a) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) MoO <sub>3</sub> et (d) NiO. Sont indiqués le nombre de composantes principales (PC) du modèle, son coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> ) et son erreur quadratique moyenne (RMSEC). _____	50
Figure 23 : Transmittances de la silice fondue et du fluorure de magnésium telles que données par la société Newport, fabricant de matériel optique. _____	52
Figure 24 : Cartographie de la surface d'un échantillon minier. Le rectangle (1) correspond à une image de 600 x 400 pixels avec une résolution de 60 µm. Le rectangle (2) correspond à une image de 500 x 300 pixels avec une résolution de 10 µm. Les principales phases minérales sont représentées par différentes couleurs : bleu pour le silicate, vert pour la tourmaline, magenta pour le carbonate de calcium, blanc pour le phosphate de calcium, jaune pour l'oxyde de titane et rouge pour la pyrite. Les éléments représentatifs de chaque phase sont indiqués par un astérisque. Les rectangles en pointillés (i) et (ii) correspondent à des régions analysées par ailleurs sur des images non présentées ici. _____	54
Figure 25 : Schéma de principe du dispositif expérimental LIBS-VUV _____	58
Figure 26 : Vue d'ensemble du dispositif LIBS-VUV. 1 : boîte noire contenant le laser et les différents composants optiques ; 2 : enceinte d'analyse sous vide ; 3 : système de détection. _____	58
Figure 27 : Courbe d'efficacité quantique de la caméra CCD PIXIS-XO (fournie par Princeton Instruments). ____	60
Figure 28 : Plan en coupe (à gauche) et photographie (à droite) du conteneur à matériaux nucléaires _____	61
Figure 29 : Face avant du programme LabView pour le pilotage des platines de positionnement de l'échantillon ainsi que de l'obturateur du laser _____	62
Figure 30 : échantillon OPERA 103 avant (à gauche) et après (au centre, observé dans le conteneur) les analyses LIBS. À droite, représentation schématique du motif décrit par le déplacement de l'échantillon lors de l'analyse. Notons que les taches brunes sur l'ensemble de l'échantillon ne sont pas des impacts de tirs laser, mais une dégradation générale de l'état de surface, vraisemblablement due à de l'oxydation en surface. _____	62
Figure 31 : Comparaison de spectres LIBS d'uranium (OPERA 103) et d'aluminium dans les gammes VUV (a) et UV-visible (b) _____	65
Figure 32 : Spectres ICP-OES d'une solution acide d'uranium à 1g/L dans les gammes VUV (a) et UV-visible (b). Le spectre du solvant leur a été soustrait de sorte à minimiser les contributions du continuum ainsi que des raies du solvant. La résolution des spectres a été artificiellement dégradée pour obtenir une résolution instrumentale (nombre de pm par pixel) semblable à celle des spectres LIBS. _____	66
Figure 33 : Diagramme de Boltzmann de raies d'uranium ionique (U II) permettant une évaluation de la température d'excitation du plasma d'uranium. _____	67
Figure 34 : Spectre LIBS d'uranium (OPERA 103) sous vide indiquant les raies utilisées dans la détermination de la température du plasma. _____	68
Figure 35 : Raies d'émission du carbone dans l'uranium, à une concentration de 226 ppm, dans les gammes VUV (a) et (UV). _____	70
Figure 36 : Spectres d'émission LIBS d'uranium contenant environ 0,2 % de vanadium, comparés à des spectres de vanadium pur obtenu dans des conditions semblables, dans les gammes VUV (a) et UV (b). L'échelle en ordonnée des spectres de vanadium pur a été adaptée pour une meilleure lisibilité. _____	72
Figure 37 : Vue d'ensemble du dispositif LIBS-air ambient. 1 : boîte noire contenant le laser et les différents composants optiques ; 2 : chambre d'analyse : on peut y voir le plasma issu d'un tir laser ; 3 : spectromètre ; 4 : caméra intensifiée _____	80
Figure 38 : Gamme spectrale 372-386 nm visualisée sur l'échantillon 51XG00H2, alliage d'aluminium avec des impuretés fer (0,36 %m) et titane (0,13 %m). Le signal de 400 tirs laser répartis en 10 cratères a été accumulé et normalisé par le nombre de tirs. Délai : 1000 ns, porte : 500 ns. _____	82
Figure 39 : Diagrammes de Boltzmann de raies de Fe I issus des échantillons BST22 (titane, 1,19% Fe), 31101 (aluminium, 0,21 % Fe), CT1 (cuivre, 0,17 % Fe) et ECRM 289-1 (acier, 55,3 % Fe). Délai : 1000 ns. Les ordonnées ont été décalées artificiellement pour faciliter la lisibilité. _____	84

Figure 40 : Évolution temporelle de la température du plasma mesurée à partir des raies du fer pour les échantillons CT1 (cuivre), 31101 (aluminium) et BST 22 (titane).	85
Figure 41 : Diagrammes de Boltzmann de raies de Fe I et Ti I dans l'échantillon 31101. Signal intégré entre 1000 ns et 11000 ns, soit sur 8000 tirs laser.	86
Figure 42 : Évolution temporelle de la densité électronique obtenue par mesure de l'élargissement d'une raie de Ti II dans les échantillons ECRM 289-1 (acier), 01002 (aluminium) et B7011 (nickel).	87
Figure 43 : Diagrammes de Boltzmann des raies de Fe I observées dans les échantillons 12404 (Al), CT3 (Cu), B7011 (Ni) et BSTSU-1 (Ti). Pour chaque matrice, les raies considérées sont celles mesurables dans chaque échantillon de cette matrice (voir Tableau 9). Délai = 1000 ns, porte = 9000 ns.	91
Figure 44 : Diagrammes de Boltzmann des raies de Fe I observées dans les échantillons 12404 (Al), CT3 (Cu), B7011 (Ni) et BSTSU-1 (Ti). Les raies utilisées sont les raies mesurables dans tous les échantillons de toutes les matrices. Délai = 1000 ns, porte = 9000 ns.	92
Figure 45 : Indicateur de température du plasma mesuré dans différents échantillons de quatre matrices par un jeu commun de raies de Fe I. Délai = 1000 ns, porte = 9000 ns. Les barres d'erreur représentent la répétabilité de la mesure ; les valeurs en haut de la figure sont les moyennes et écarts-types pour chaque matrice.	92
Figure 46 : Indicateur de température du plasma des échantillons de matrice aluminium mesuré à partir des raies du fer, en fonction de la concentration de celui-ci dans chaque échantillon.	93
Figure 47 : Spectres d'un alliage d'aluminium (90 %) et de silicium (10 %) lors de tirs successifs en un même point. Le délai est de 1000 ns.	96
Figure 48 : Principe de la méthode du dépôt. $m_0$ , $T_e$ , $n_e$ représentent respectivement la masse d'échantillon ablatée par le laser, la température électronique et la densité électronique du plasma.	97
Figure 49 : Échantillon 51XG00H2 avec trois résidus de $FeCl_3$ avant (à gauche) et après (à droite) les tirs laser.	99
Figure 50 : Gamme spectrale d'intérêt observée dans 3 cas : sur un échantillon (198 F) d'aluminium avec 10 ppm de fer, sur le même échantillon avec un dépôt de chlorure de fer à 10 ppm, et sur un échantillon d'alliage d'aluminium avec 1100 ppm de fer (52963). La longueur d'onde des raies du fer est indiquée en nanomètres.	101
Figure 51 : Première composante du modèle ACP de spectres de silicium avec dépôt de $FeCl_3$ . Cette composante traduit 86 % de la variance totale des spectres. Les spectres ont été centrés avant l'ACP.	102
Figure 52 : Score des 1170 spectres sur la première composante du modèle ACP, et illustration des différentes zones d'acquisition des spectres et de l'inhomogénéité du résidu.	103
Figure 53 : Cratère d'un tir laser sur un échantillon de cuivre (CT 5) recouvert d'un dépôt de solution de fer à 100 ppm, observé au microscope optique. La profondeur maximale du cratère est d'environ 12 $\mu m$ , son profil étant approximativement gaussien.	104
Figure 54 : Profil SDL d'un échantillon de cuivre (CT 3).	104
Figure 55 : Observation au microscope optique de cratères d'un tir laser sur un échantillon de cuivre CT 5 (à gauche), sur le même échantillon avec un dépôt de $FeCl_3$ à 100 ppm (au centre), et sur un échantillon d'aluminium 198 F (à droite). La profondeur du cratère est d'environ 13 $\mu m$ dans le cuivre et 25 $\mu m$ dans l'aluminium.	105
Figure 56 : Observation au microscope interférométrique de cratères d'ablation induits par monotir laser dans deux matrices, cuivre et aluminium.	106
Figure 57 : Moyenne des volumes mesurés de cinq cratères dans deux échantillons et trois cas de dépôt de $FeCl_3$ différents. Les barres d'erreur correspondent à un écart-type des mesures.	106
Figure 58 : Diagrammes de Boltzmann de raies de Fe I dans l'échantillon 52963 avec et sans dépôt de $FeCl_3$ . Les raies particulièrement sujettes à l'auto-absorption sont marquées d'une flèche rouge.	108
Figure 59 : a) Température mesurée par les diagrammes de Boltzmann en fonction de leur coefficient de détermination $R^2$ . b) Coefficient de détermination ( $R^2$ ) des diagrammes de Boltzmann en fonction de leur ordonnée à l'origine, pour les trois échantillons d'aluminium. La concentration du dépôt, en ppm, est donnée en étiquette de chaque point (l'étiquette « 0 » correspond au cas sans dépôt). L'échantillon 198 F sans dépôt a été exclu car les raies du fer, trop peu concentré, y sont trop faibles pour pouvoir construire le diagramme de Boltzmann (voir Figure 50).	109

Figure 60 : Largeur des raies de fer dans l'échantillon 52963 avec un dépôt de $\text{FeCl}_3$ 100 ppm ou de 10 ppm. Chaque point correspond à la mesure d'une raie de Fe I, les mêmes raies dans les deux cas. _____	110
Figure 61 : Diagrammes de Boltzmann de raies de Fe I dans l'échantillon 52963 avec et sans dépôt de $\text{FeCl}_3$ . Seules les raies les moins intenses ont été prises en compte. _____	111
Figure 62 : Température et densité électroniques moyennes obtenues pour les matrices cuivre et aluminium à partir de trois échantillons de chacune, avec et sans dépôt de chlorure de fer. _____	112
Figure 63 : Observation au microscope interférométrique de cratères d'ablation induits par un tir laser unique dans quatre matrices sans dépôt : cuivre, aluminium, tantale et tungstène. _____	117
Figure 64 : Masse ablatée évaluée par la mesure des cratères d'ablation en monotir dans différents métaux. _____	118
Figure 65 : Gamme spectrale d'intérêt observée dans un échantillon de titane avec et sans dépôt de chlorure de fer. Chacun est issu de la moyenne de 200 tirs laser. La soustraction des deux spectres est également affichée, de même que les raies du fer les plus visibles. La longueur d'onde de ces raies est indiquée en nanomètres. _____	119
Figure 66 : Diagrammes de Boltzmann construits à partir des raies de Fe I observées via un dépôt séché de chlorure de fer à la surface de différents échantillons de métaux. _____	122
Figure 67 : Mesure de la température du plasma issu de différents métaux. _____	123
Figure 68 : Comparaison de la raie à 373,49 nm aux ordres de diffraction 1 et 2 dans les matrices cuivre et aluminium. Les spectres sont moyennés sur 200 tirs laser, et l'intensité de la raie a été normalisée pour permettre la comparaison des deux ordres. _____	125
Figure 69 : Modèle opérationnel prédictif de l'efficacité d'ablation de quelques métaux sous air. Ces résultats sont issus des travaux de [1]. _____	127
Figure 70 : Volume ablaté par un tir laser unique en fonction du rapport $L\lambda/n$ a) dans les matrices en commun avec les travaux de la thèse précédente et b) dans toutes les matrices étudiées dans nos travaux. _____	127
Figure 71 : a) coefficients du vecteur de régression du modèle rPLS pour chacune des variables sélectionnées après convergence du modèle. b) Volume ablaté ( $\mu\text{m}^3$ ) prédit par le modèle en fonction du volume mesuré expérimentalement. La structure cristalline, soupçonnée d'avoir une influence sur l'ablation [111], est indiquée. cc = cubique centré ; cfc = cubique face centrée ; hc = hexagonal compact. _____	129
Figure 72 : Mesures de masse ablatée et de température électronique issues de l'ablation laser par tir unique de plusieurs métaux purs. _____	131
Figure 73 : Étalonnage de la raie de Fe I à 404,58 nm dans quatre matrices. Les barres d'erreur correspondent à un écart-type de la répétabilité expérimentale calculée sur les cinq répliques de chaque spectre. Elles ne tiennent donc pas compte de l'incertitude sur la mesure de $m_0$ ou de T. Dans chaque graphe, les intensités ont été normalisées pour s'échelonner entre 0 et 100, l'intensité la plus élevée (en l'occurrence, celle de l'échantillon de titane BST22) étant fixée à 100. _____	135
Figure 74 : Étalonnage de la raie de Fe I à 404,58 nm dans le cuivre. _____	136
Figure 75 : Étalonnage de la raie de Fe I à 404,58 nm dans les matrices aluminium, cuivre et nickel. _____	137
Figure 76 : Pente des étalonnages de la raie de Fe I à 404,58 nm dans les matrices Al, Cu et Ni, à partir des intensités brutes (a), normalisées par la masse ablatée (b), et normalisées par la température et la densité électronique du plasma (c). Les barres d'erreur correspondent à un écart-type de la répétabilité expérimentale. Pour une meilleure lisibilité, les valeurs ont été normalisées pour s'échelonner entre 0 et 100, la pente dans le cuivre étant fixée à 100. _____	138
Figure 77 : Étalonnage de la raie de Fe I à 404,58 nm après correction des effets de matrice dans les matrices aluminium, cuivre et nickel (a), dans la matrice aluminium seule (b), dans les trois matrices avec surestimation (c) et sous-estimation (d) de 200 K de la température du plasma pour chaque matrice. Les hyperboles représentent l'intervalle de confiance à 95 %. _____	139
Figure 78 : Détermination des limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ) à partir des hyperboles de confiance. _____	139
Figure 79 : Évolution de l'intensité théorique de la raie de Fe I à 404,58 nm en fonction de la température du plasma pour $n_e$ fixé à $8,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (a) et son évolution en fonction de la densité électronique pour T fixé à 7500 K (b). L'intensité a été normalisée pour varier entre 0 et 100. _____	141

# Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales caractéristiques des différents éléments du montage LIBS-VUV. _____	59
Tableau 2 : Principaux paramètres utilisés pour l'acquisition des spectres ICP-OES. _____	63
Tableau 3 : Données spectroscopiques des raies d'émission de U I et U II utilisées pour la détermination de la température et de la densité électronique. Les indices <i>i</i> et <i>j</i> désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de chaque transition. <i>E</i> désigne l'énergie de chaque niveau, <i>g</i> sa dégénérescence et <i>A</i> le coefficient d'Einstein de la transition associée. [15] _____	68
Tableau 4 : Données spectroscopiques de deux raies du carbone (C I) observées dans l'uranium. Les indices <i>i</i> et <i>j</i> désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de chaque transition. <i>E</i> désigne l'énergie de chaque niveau, <i>g</i> sa dégénérescence et <i>A</i> le coefficient d'Einstein de la transition associée. [15] _____	70
Tableau 5 : Données spectroscopiques de raies d'émission du vanadium ionique (V II) en VUV et en UV. Les indices <i>i</i> et <i>j</i> désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de chaque transition. <i>E</i> désigne l'énergie de chaque niveau, <i>g</i> sa dégénérescence et <i>A</i> le coefficient d'Einstein de la transition associée. [15] _____	72
Tableau 6 : Principales caractéristiques des différents éléments du montage LIBS-air ambiant _____	81
Tableau 7 : Référence et composition élémentaire en pourcent massique des échantillons analysés. _____	83
Tableau 8 : Référence et composition élémentaire en pourcent massique des échantillons analysés. _____	89
Tableau 9 : Raies mesurées dans chaque matrice. Seules les raies mesurables dans tous les échantillons d'une matrice donnée sont validées. Les couleurs associées aux énergies d'excitation $E_i$ ont pour vocation de mettre en évidence les différents groupes de raies apparaissant sur les diagrammes de Boltzmann. [15] _____	90
Tableau 10 : Référence et composition élémentaire en pourcent massique des échantillons utilisés. _____	99
Tableau 11 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition de spectres d'échantillons recouverts d'un résidu de $FeCl_3$ . _____	100
Tableau 12 : Données spectroscopiques des raies d'émission du fer neutre utilisées pour la détermination de la température du plasma LIBS. Les indices <i>i</i> et <i>j</i> désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de chaque transition. <i>E</i> désigne l'énergie de chaque niveau, <i>g</i> sa dégénérescence et <i>A</i> le coefficient d'Einstein de la transition associée. Les couleurs associées aux énergies d'excitation $E_i$ ont pour vocation de mettre en évidence les différents groupes de raies apparaissant sur les diagrammes de Boltzmann. [15] _____	107
Tableau 13 : Données spectroscopiques des raies d'émission de Fe I utilisées pour la détermination de la température du plasma LIBS, après élimination des raies sujettes à auto-absorption. _____	110
Tableau 14 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition de spectres pour la caractérisation du plasma LIBS. _____	116
Tableau 15 : Raies de Fe I utilisées pour la construction du diagramme de Boltzmann de chaque élément. Les risques de biais sont élevés pour les raies intenses sensibles à l'auto-absorption (raies 1, 6, 7, 9, 10, 11, 13). _____	120
Tableau 16 : Données physiques des différents métaux étudiés [115], [176]–[180]. _____	128
Tableau 17 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'étalonnage de la mesure de l'impureté fer dans différentes matrices. _____	132
Tableau 18 : Concentration en fer des échantillons utilisés dans les étalonnages _____	133
Tableau 19 : paramètres spectroscopiques de la raie de Fe I à 404,58 nm. _____	134



# Introduction générale

La production et le recyclage de matériaux nucléaires nécessitent une fine connaissance de leur composition. En effet, au cours des différentes étapes de leur mise en forme, ils peuvent être contaminés par une grande variété d'éléments, dont certains peuvent dégrader sensiblement l'efficacité des combustibles, même à très faibles concentrations. Il s'agit notamment des poisons à neutrons, parmi lesquels se trouvent le bore, le cadmium, le samarium, l'europium et certains autres. Ces substances, du fait de leur grande section efficace d'absorption de neutrons, ont un impact significatif sur un dispositif à fission nucléaire. Bien qu'ils ne soient pas aussi néfastes que ces poisons à neutrons, divers éléments métalliques comme le fer, le nickel, le vanadium, le chrome ou le manganèse, peuvent également s'avérer nuisibles de par leur relative abondance. En outre, la radioactivité des matériaux nucléaires provoque l'apparition d'impuretés indépendantes de leurs conditions d'élaboration. Il est donc nécessaire de contrôler la composition des matériaux tout au long de leur mise en forme.

Pour ce faire, les méthodes actuelles font le plus souvent appel à des instruments de laboratoire tels que des spectromètres de masse à plasma à couplage inductif, très précis mais nécessitant des analyses hors ligne et des étapes de préparation d'échantillons. Celles-ci induisent des délais, des risques ainsi que des quantités non-négligeables de déchets. Le besoin de développer une méthode d'analyse chimique directement sur les lignes de production (*in line*) a alors émergé. La spectroscopie de plasma induit par laser, ou LIBS pour *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, permet des analyses rapides, à distance, automatisables et sans préparation d'échantillon. Elle a donc été choisie dans ce but, et l'objectif de nos travaux est alors de développer sa mise en œuvre afin de quantifier des impuretés métalliques dans des métaux uranifères et plutonifères solides.

Cependant, l'uranium (U) et le plutonium (Pu) ont une spectroscopie complexe et n'existent que peu à l'état d'étalons certifiés, propices au développement d'une analyse quantitative. À cause des risques radiologiques qu'ils suscitent, ils requièrent par ailleurs d'être manipulés sous confinement, généralement dans des boîtes à gants. La nature particulière de ces matériaux impose donc un développement analytique complet à partir de matériaux simulants. Ainsi, une première thèse, soutenue en 2015, a eu pour objet l'identification de matériaux simulant les matériaux nucléaires du point de vue de l'ablation laser, mécanisme fondamental en LIBS, ainsi que le développement de la quantification d'impuretés sur ces simulants. Au cours de cette thèse, le choix a été fait de travailler dans le domaine spectral Vacuum UltraViolet (VUV), qui est la bande du spectre électromagnétique se situant entre 80 et 200 nanomètres et qu'on opposera ici à la gamme UV-visible, de 200 à 750 nanomètres. Cette décision se fondait sur des travaux antérieurs ayant montré que l'usage du VUV pouvait être bénéfique quant à la détection de certaines impuretés dans U et Pu en Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL). Toutefois, faute d'échantillons, il n'avait pas été possible de confirmer ni d'infirmer ces résultats en LIBS au cours de cette première thèse.

Par ailleurs, la LIBS présente l'inconvénient d'être particulièrement sensible aux effets de matrice, c'est-à-dire à la nature des éléments majoritaires du matériau : une même quantité d'une même impureté ne se traduit pas par un même signal analytique dans des matériaux différents. Il est donc nécessaire d'étalonner la méthode pour chaque matériau sur lequel on veut l'appliquer. Ainsi, le travail sur simulants ne peut pas être appliqué tel quel aux matériaux nucléaires. Différentes méthodes existent pour corriger ou contourner ce problème. Par exemple, certains auteurs ont mis au point des techniques de quantification sans étalonnage. Il s'agit de la LIBS autocalibrée, qui permet des analyses précises dans différents matériaux. Reposant sur une exploitation plus complète des spectres LIBS que la méthode étalonnée classique, via des routines informatiques itératives pour caractériser le plasma d'ablation, elle permet le développement de systèmes utilisables dans une certaine mesure par des non-experts. Toutefois, elle présente certains défauts qui la rendent inemployable dans le cas qui nous préoccupe : pour la quantification de traces, elle ne permet généralement pas une précision aussi



bonne que les méthodes étalonnées classiques, et n'est que peu fiable sur des matériaux présentant une spectroscopie trop complexe ou mal connue, comme c'est le cas de l'uranium et du plutonium.

Une autre approche possible est de normaliser le signal analytique par différents paramètres susceptibles de varier d'un matériau à un autre et d'être responsables des effets de matrices. De cette façon, une normalisation adéquate peut permettre de réaliser un étalonnage sur des simulants et d'utiliser directement cet étalonnage pour analyser un matériau nucléaire inconnu. On parle alors de transfert d'étalonnage. L'étude de la littérature montre que de tels transferts d'un matériau vers un autre sont possibles. Toutefois, la thèse précédente a prouvé que, dans le cas des matériaux métalliques sous ablation par laser ultraviolet, la normalisation du signal par la masse ablatée n'est pas suffisante pour y parvenir, bien que celle-ci soit connue comme l'un des paramètres représentatifs des effets de matrice. Il s'avère donc nécessaire d'approfondir la démarche de transfert d'étalonnage en s'intéressant aux caractéristiques du plasma d'ablation en plus de l'ablation elle-même.

**Cette étude consiste donc à élaborer une démarche de transfert d'étalonnage en LIBS, basée sur la caractérisation du plasma issu de matériaux conventionnels, afin de permettre une utilisation de cette technique pour le contrôle sur lignes de production de la composition de matériaux nucléaires métalliques.**

**Le chapitre I décrit le principe de la LIBS, ses avantages et ses limitations.** En s'appuyant sur la littérature adéquate, il pose les bases théoriques de la **démarche de transfert d'étalonnage** que nous nous proposons de développer, et traite également des spécificités relatives à l'usage de la LIBS pour l'étude de matériaux nucléaires.

**L'objectif du chapitre II est de déterminer la gamme spectrale à privilégier pour la suite de l'étude.** Nous avons mené des expériences sur uranium appauvri afin d'apporter une réponse à la question : « Laquelle des deux gammes spectrales, VUV ou UV-visible, offre les meilleures performances quant à la détection en LIBS d'impuretés métalliques dans les matériaux nucléaires ? » Cette question est particulièrement importante dans la mesure où ces deux gammes spectrales impliquent des dispositifs et des conditions expérimentales très différentes, conditionnant ainsi la démarche de transfert d'étalonnage que nous souhaitons développer.

**Le chapitre III explore la possibilité de caractériser le plasma issu de l'ablation laser** dans les conditions expérimentales fixées dans le chapitre II, ainsi que de quantifier les effets de matrice qui y surviennent. Une démarche standardisée de caractérisation est développée afin de permettre cette quantification en minimisant les biais.

**Le chapitre IV est consacré à la mise en œuvre de la caractérisation du plasma et du transfert d'étalonnage.** Pour ce faire, les paramètres responsables des effets de matrice sont mesurés dans différents métaux purs. À l'aide de méthodes chimométriques, ces mesures sont mises en relation avec les propriétés physico-chimiques des matériaux dans le but de développer un modèle de prédiction de ces paramètres dans des matériaux où l'on ne les aurait pas mesurés. Enfin, des étalonnages sont réalisés dans différentes matrices, et les performances analytiques atteignables par la correction des effets de matrice sont évaluées.

# Chapitre I : La LIBS comme technique d'analyse pour les matériaux nucléaires, une méthodologie développée à partir de simulants

Les techniques d'analyse chimique applicables à des matériaux solides sont aussi nombreuses que variées, même dans le contexte particulier des matériaux nucléaires. Parmi elles, on peut définir le sous-ensemble des techniques de spectroscopie optique d'émission, dont le principe est de décomposer la lumière émise par un échantillon, excité au préalable, en fonction de l'énergie de ses photons. On obtient alors un spectre, c'est-à-dire un ensemble de bandes d'énergie, les raies, émises plus ou moins fortement par l'échantillon. Or, chaque espèce chimique étant caractérisée par des raies qui lui sont propres, l'étude de ce spectre permet de déterminer la composition chimique, voire isotopique dans certains cas, de l'échantillon.

Ce principe, qui peut déjà sembler très spécifique, donne en réalité naissance à de nombreuses techniques expérimentales bien distinctes, utilisées dans divers domaines scientifiques et qui diffèrent tant par leurs performances analytiques que par la mise en forme de l'échantillon ou que par la façon dont celui-ci est excité. Par exemple, la spectrométrie à plasma à couplage inductif requiert un échantillon sous forme d'une solution diluée mais offrira de très basses limites de détection, tandis que la spectrométrie à décharge lumineuse permet d'analyser directement des solides en extrême surface au prix d'une quantification plus délicate. La spectroscopie de plasma induit par laser (ou LIBS), est encore différente : elle consiste à focaliser une impulsion laser à la surface d'un échantillon pour l'ablater très localement, créant un plasma dont la lumière est analysée par un spectromètre. Sa mise en œuvre simple en fait une méthode particulièrement adéquate pour la réalisation d'analyses hors d'un laboratoire. Pour cette raison, elle a été choisie dans le but de développer une démarche de quantification d'impuretés métalliques dans des échantillons de matériaux nucléaires solides issus de chaînes de production. C'est ce développement qui fait l'objet de la présente thèse.

Toutefois, si la LIBS est relativement simple d'un point de vue expérimental, elle met en jeu des phénomènes complexes d'interaction laser-matière et de physique des plasmas, parfois mal compris et difficiles à modéliser. Dans ce contexte, nos travaux poursuivent une thèse précédente, qui a permis d'évaluer favorablement les performances de la LIBS pour l'analyse de matériaux simulant les matériaux nucléaires d'intérêt. Leur enjeu est double : il s'agit d'une part de commencer à mettre en place l'analyse directe des matériaux nucléaires, dont la spectroscopie complexe impose certaines précautions. D'autre part, ces travaux ont pour but de mettre au point une démarche de transfert des résultats obtenus sur simulants vers les actinides eux-mêmes, uranium et plutonium. Or, la possibilité d'un tel transfert repose notamment sur une mise en relation rigoureuse des phénomènes physiques et du signal analytique dont ils sont à l'origine.

Ce chapitre vise donc à décrire la LIBS en se focalisant tout particulièrement sur ses aspects relatifs aux deux problématiques exposées ci-avant, afin d'établir une méthodologie qui permettra de les traiter au mieux. Ainsi, à l'aide de la littérature scientifique sur le sujet, on s'attachera d'abord à décrire le principe et la mise en œuvre générale de la LIBS, avant de s'intéresser aux différentes façons d'appliquer aux matériaux nucléaires le travail réalisé sur simulants. Enfin, certains aspects spécifiques à l'étude de ces matériaux atypiques seront abordés.

## I.1 Généralités

Cette section, essentiellement descriptive, s'appuie particulièrement sur les références [1]–[9].

### I.1.a Principe général de la LIBS et instrumentation

La spectroscopie de plasma induit par laser, ou LIBS pour *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, est une technique d'analyse élémentaire des matériaux. À l'instar de la Spectrométrie de Décharge Luminescente (SDL) ou de la Spectrométrie Optique à Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES), elle vise à déterminer la composition chimique d'un matériau via l'émission optique de ses atomes, ions ou molécules. Comme représenté en Figure 1, son principe est le suivant : la focalisation d'une impulsion laser sur une surface provoque la vaporisation locale du matériau, le plus souvent sur une épaisseur de quelques microns à quelques dizaines de microns ; un plasma est formé, et les particules qui y sont excitées vont spontanément se désexciter en émettant des photons dans un domaine de longueur d'onde allant de l'ultraviolet lointain au proche infrarouge. Chaque espèce chimique possédant des raies d'émission qui lui sont propres, l'étude du spectre lumineux émis par le plasma apporte deux types de renseignements : d'une part, la longueur d'onde de ces raies permet d'identifier qualitativement les éléments présents ; d'autre part, l'évaluation de l'intensité de ces raies permettra de mesurer la concentration de chacun des composants.

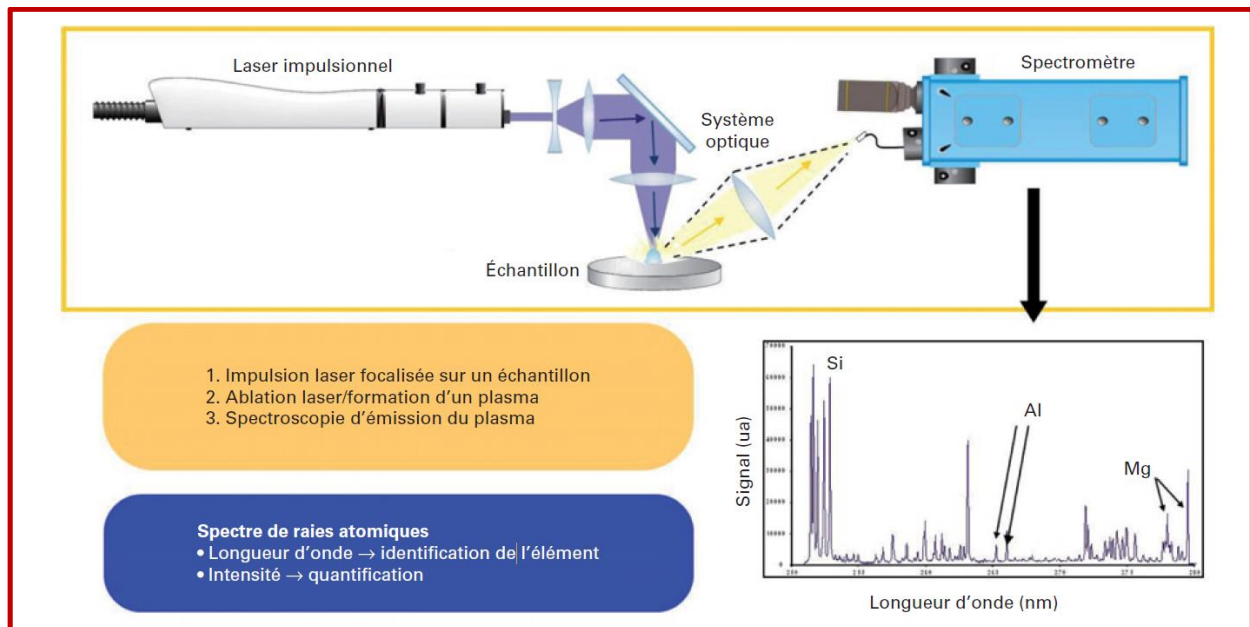


Figure 1 : Schéma de principe de la LIBS. [2]

Les principaux éléments communs à tout système LIBS sont les suivants :

- **Un laser impulsionnel**, délivrant généralement des impulsions de quelques nanosecondes. D'autres régimes temporels, pico ou femtoseconde, peuvent être utilisés. Seulement, ils ne le sont aujourd'hui que de manière marginale, notamment pour des questions de maturité industrielle. Comme les mécanismes physiques en jeu sont très différents d'un régime à un autre, on se limitera dans la suite au régime nanoseconde, plus courant et mieux compris.
- Un dispositif optique permettant de **focaliser le faisceau laser à la surface de l'échantillon**.
- Un dispositif optique qui **collecte la lumière du plasma** et l'achemine vers le spectromètre qui l'analysera.

- **Un spectromètre optique** couplé à un **détecteur** permettant de reconstituer le spectre de raies à partir de la lumière collectée. Différents types de spectromètres peuvent être utilisés. Par exemple, un spectromètre Echelle permet d'observer en une seule acquisition de très grandes gammes spectrales — typiquement, de 200 à 600 nm — avec une bonne résolution (c'est-à-dire une bonne capacité à distinguer des raies très proches les unes des autres) mais pêche par une faible luminosité, obligeant généralement à accumuler le signal sur une plus grande durée. Son architecture complexe entraîne aussi une forte sensibilité aux désalignements, requérant ainsi des étalonnages réguliers et complexes. À l'inverse, un monochromateur de type Czerny-Turner ne permet de visualiser que quelques nanomètres pour chaque spectre mais offre une plus grande luminosité. Sa structure le rend aussi plus robuste. Enfin, un spectromètre compact de faible distance focale est plus adapté à un système portable ou transportable, mais ne possède pas une aussi bonne résolution [10].

Notons enfin que la focalisation du laser et la collecte de la lumière peuvent être mises en œuvre de différentes façons [7] : le laser peut être focalisé de quelques centimètres jusqu'à plusieurs mètres de distance, ce qui fait de la LIBS une des rares techniques capables d'analyser des objets en contact ou éloignés. Dans le même ordre d'idées, pour l'analyse de matériaux dangereux, l'échantillon peut être confiné dans une enceinte sécurisée où est introduit le faisceau laser tandis que l'ensemble de l'instrumentation est déporté.

### I.1.a.i Mécanismes physiques

La LIBS met en jeu des phénomènes complexes qui ne sont pas encore parfaitement compris et modélisés. Nous proposons donc ici une description simplifiée de ses principaux mécanismes.

#### Ablation laser

L'énergie d'une impulsion d'un laser tel que ceux utilisés en LIBS est typiquement de quelques millijoules. À titre d'exemple, considérons un cas typique : une énergie de 5 mJ sur une durée de 5 ns, focalisée sur un disque d'un rayon de 25  $\mu\text{m}$ .

L'éclairement  $I$ , c'est-à-dire la densité de puissance, est calculé de la façon suivante :

$$I = \frac{E}{S \times \tau} \quad (1.1)$$

où  $E$  est l'énergie de l'impulsion laser (J),  $S$  la surface de la tache focale ( $\text{cm}^2$ ), et  $\tau$  la durée de l'impulsion (s).

Pour les valeurs choisies, un éclairement énergétique crête d'environ 51  $\text{GW}/\text{cm}^2$  est obtenu.

L'absorption par l'échantillon d'une telle énergie provoque un très fort échauffement, entraînant en moins d'une nanoseconde une vaporisation locale qui provoque à son tour une éjection de matière.

Remarquons que la nature du matériau a une grande influence lors de cette étape : par exemple, ses propriétés thermiques et physiques conditionneront la vitesse et l'ampleur de l'échauffement, tandis que son efficacité d'absorption à la longueur d'onde du laser influera sur la quantité d'énergie effectivement absorbée et rentrant donc en jeu dans l'échauffement.

La nature du laser est également importante : outre les différences d'absorption de l'échantillon d'une longueur d'onde à une autre, ce paramètre qu'est la longueur d'onde influe aussi notamment sur la profondeur de pénétration du laser dans le matériau, qui lui est proportionnelle [2].

De plus, une trop faible énergie des impulsions ne permettra pas de dépasser le seuil d'ablation du matériau, valeur limite de l'éclairement, propre à chaque matériau, en-deçà de laquelle l'ablation ne se produit pas.

### Formation du plasma

La vapeur issue de l'échauffement du matériau se trouve mêlée à des particules solides ou fondues qui ont été éjectées par ce changement de phase brutal. Le laser interagit alors avec cette matière en expansion : des électrons sont créés par ionisation collisionnelle, multi-photonique et par thermo-ionisation. Ces premiers électrons voient leur énergie cinétique s'accroître rapidement par **effet Bremsstrahlung inverse** : lors de collisions avec les atomes ou les ions du milieu, ils peuvent absorber un photon. Lorsqu'ils ont acquis une énergie suffisante, ces électrons peuvent à leur tour ioniser les atomes environnants lors de collisions, libérant ainsi davantage d'électrons qui seront accélérés par Bremsstrahlung inverse. Ces processus de collisions et de Bremsstrahlung inverse, ionisant toujours plus d'atomes et libérant toujours plus d'électrons dans le milieu, sont responsables de ce que l'on appelle **l'avalanche électronique**. La vapeur est ionisée très rapidement et un plasma se forme et s'étend, comme le montre la Figure 2.

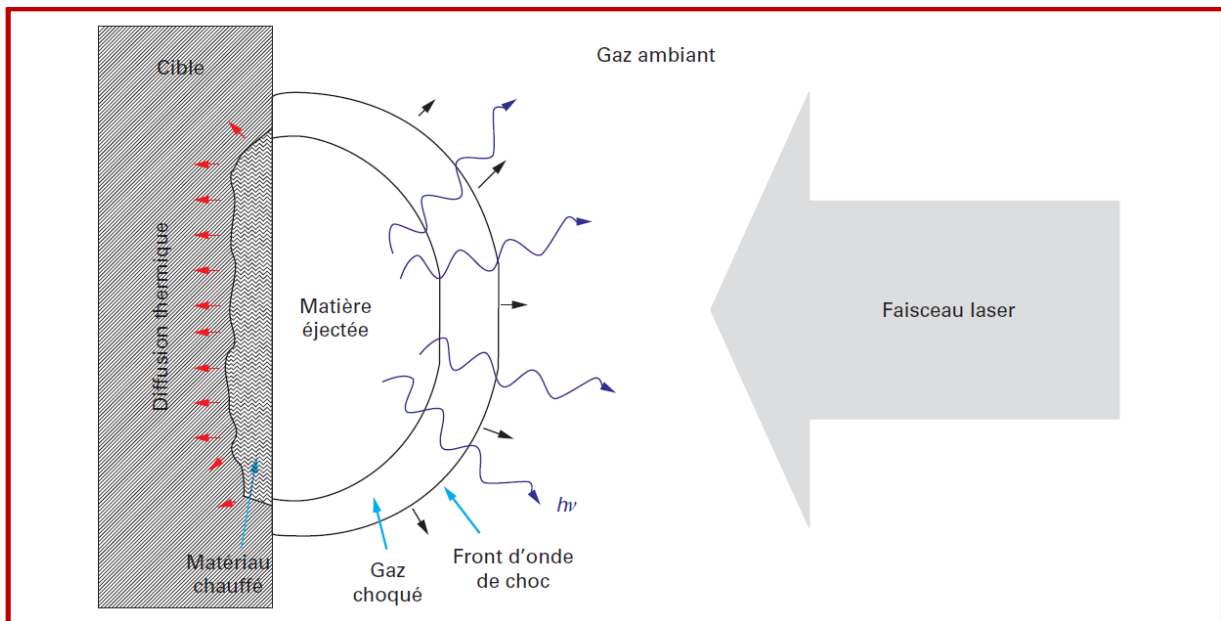


Figure 2 : Schéma de la dynamique du plasma pendant le tir laser. [2]

### Écrantage de la surface par le plasma

Au fur et à mesure que des électrons sont libérés dans la vapeur, le phénomène de Bremsstrahlung inverse est de plus en plus prépondérant. Ceci peut aller jusqu'à ce que, au cours des derniers instants de l'impulsion laser, la quasi-totalité de l'énergie de celui-ci soit absorbée par le plasma par Bremsstrahlung inverse. Le plasma se retrouve alors chauffé à des températures de l'ordre de plusieurs  $10^4$  K, tandis que la surface de l'échantillon n'est plus atteinte par le laser : il y a écrantage de la surface par le plasma. L'énergie du laser est donc partagée entre deux processus antagonistes : d'une part l'ablation de l'échantillon, dont dépendra la quantité de matière qui émettra le signal optique d'intérêt, et d'autre part le chauffage du plasma, dont dépendra grandement le signal optique, puisque les populations des différents niveaux excités des espèces du plasma seront directement liées à la température de celui-ci.

### Influence du gaz ambiant

L'expansion de la vapeur est fortement conditionnée par le milieu environnant. Le gaz ambiant agit en confinant le plasma, et l'efficacité de ce confinement dépend aussi bien de la nature du gaz que de sa pression. Plus la pression est élevée, plus le plasma est condensé : son diamètre est généralement

de l'ordre du millimètre à pression atmosphérique et du centimètre à basse pression. Par ailleurs, un plasma plus dense absorbe plus fortement le faisceau incident et est donc davantage chauffé.

### Émission optique

Après la fin de l'impulsion laser, le plasma poursuit son expansion tout en se refroidissant. Pendant cette phase, les particules qui le composent, atomes, ions et électrons, émettent un rayonnement. Cette émission est due à plusieurs phénomènes physiques distincts :

- Lorsqu'un électron passe au voisinage d'un atome ou d'un ion, il est ralenti et émet un photon : c'est le **Bremsstrahlung**.
- Les ions présents dans le plasma peuvent capturer un électron, émettant un photon. Il s'agit des **recombinaisons radiatives**.
- Enfin, au sein des atomes et des ions, certains électrons se trouvent dans des niveaux d'énergie excités. Ils se **désexcitent spontanément ou par collision avec un électron libre** au fil du temps vers un niveau plus bas en énergie, émettant là encore un photon.

Le spectre de raies analysé en LIBS est issu du troisième phénomène. **Chaque espèce chimique possède des niveaux électroniques bien définis, et c'est la transition d'un niveau à un autre qui est associée à l'énergie, et donc à la longueur d'onde précises du photon émis.** À l'inverse, les deux premiers phénomènes sont à l'origine d'un rayonnement continu (par opposition à un spectre de raies discrètes) qui est particulièrement présent aux premiers instants de l'émission du plasma. Ce continuum, s'il peut apporter des informations quant aux caractéristiques du plasma [6], [11], est généralement considéré comme néfaste dans la mesure où il nuit à l'observation des raies spectrales, notamment pour les plasmas formés à pression atmosphérique pour lesquels la densité d'électrons libres est élevée dans les premiers instants du plasma.

Dans le spectre de raies, l'émission des espèces neutres est distinguée de celle des ions : ces derniers ont une durée d'existence plus courte que les atomes dans la mesure où, d'abord nombreux suite à la formation du plasma, ils se recombinent très rapidement avec les électrons lors de son refroidissement.

Ainsi, la succession des différentes émissions peut être résumée comme suit :

- D'abord, le continuum est prépondérant ;
- Puis l'émission des ions ;
- Enfin, celle des atomes et des molécules.

Difficile toutefois de donner un ordre de grandeur des moments auxquels observer au mieux chacun de ces trois signaux tant cela dépend des conditions expérimentales.

Quoi qu'il en soit, cette évolution temporelle de l'émission du plasma implique qu'il est primordial de bien choisir à quel instant réaliser la mesure : d'une part, on cherchera à s'affranchir du continuum, néfaste quant à l'observation des raies. D'autre part, on essaiera d'isoler l'instant pour lequel le signal que l'on recherche est maximal par rapport à tous les autres, par exemple afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur fond ou signal sur bruit. Cet instant ne sera pas le même selon que la mesure s'effectuera sous air ou sous vide, selon que l'on cherche à observer une raie ionique ou atomique, etc...

Pour ce faire, on utilise généralement des caméras intensifiées (ICCD, pour *Intensified Charge-Coupled Device*), car elles ont l'avantage de permettre des résolutions temporelles de l'ordre de la nanoseconde.

Deux paramètres sont alors introduits, qui sont fondamentaux quant à la réalisation d'analyses LIBS :

- **Le délai** entre le tir laser et le moment où l'on déclenche l'acquisition du signal par la caméra. Dans la suite, on parlera simplement de « délai ».

- **La porte**, c'est-à-dire la durée pendant laquelle le signal sera intégré, une fois l'acquisition débutée.

### I.1.a.ii Avantages et inconvénients de la LIBS

La LIBS présente certains avantages qui la distinguent de la plupart des autres techniques d'analyse élémentaire. Elle permet en effet des mesures :

- Sur tous types d'échantillons : solides, liquides, gaz ou aérosols.
- Rapides : le signal est acquis en temps réel. Les lasers ayant généralement un taux de répétition de plusieurs dizaines de Hertz, il est possible d'accumuler le signal issu d'un grand nombre de tirs très rapidement, ce qui peut par exemple être nécessaire pour détecter des raies peu intenses. Une analyse qualitative basée sur la simple position des raies est donc généralement possible en quelques secondes ou minutes.
- Multi-élémentaires : tous les éléments chimiques émettent des raies spectrales. Si certains sont plus difficiles à observer que d'autres à cause de la position ou de l'intensité de leurs raies, la LIBS permet tout de même de détecter simultanément un très grand nombre d'éléments.
- Quasi non-destructives : seuls quelques nanogrammes ou microgrammes de l'échantillon sont ablatés à chaque tir laser, et les propriétés de l'échantillon ne sont en général pas impactées par l'analyse.
- À partir d'un dispositif compact : la miniaturisation des différents composants, que ce soit au niveau du laser avec le pompage par diode laser ou à celui du spectromètre avec des modèles très compacts, permet de développer des systèmes LIBS transportables ou même portables.
- À distance : À l'aide d'une focalisation adéquate du laser, l'ablation de l'échantillon peut être réalisée à plusieurs mètres de distance. La lumière du plasma est alors collectée par un télescope.
- Directes : La LIBS requiert peu, voire pas de préparation d'échantillon, ce qui peut grandement faciliter les procédés et les manipulations. Le nettoyage de surface avant analyse peut être directement obtenu via le laser d'ablation.

**Ses avantages font de la LIBS une méthode de choix pour l'analyse sur lignes de production, *in situ* et dans des environnements difficiles d'accès [12], [13].** En particulier, la possibilité de réaliser des mesures directes, rapides et à distance a été déterminante quant au choix de la LIBS dans le cadre de l'exploration de la planète Mars avec l'instrument ChemCam du rover Curiosity [14]. Ce choix a d'ailleurs été renouvelé pour le futur rover de la mission Mars 2020 [15].

Bien sûr, la LIBS possède malgré tout quelques inconvénients par rapport à d'autres techniques :

- Tout d'abord, ses performances analytiques, que l'on peut par exemple décrire par la limite de détection d'une impureté, sont souvent inférieures à celles d'autres techniques utilisées en laboratoire : elles se situent dans les meilleurs cas entre 1 et 100 parties par million (ppm) en fonction de l'élément chimique considéré.
- De plus, son caractère local et essentiellement surfacique fait qu'une mesure ne sera pas toujours représentative de l'ensemble de l'échantillon. Sur un échantillon solide et hétérogène, par exemple, il pourra être nécessaire de réaliser des mesures en divers points de l'échantillon et d'en moyenniser les résultats. Le problème se pose aussi dans le sens de la profondeur : un cratère LIBS typique a une profondeur de quelques microns à quelques dizaines de microns, et ceci peut s'avérer trop profond pour étudier l'extrême surface comme le permettrait par exemple la SDL, et trop peu profond pour avoir une vue d'ensemble d'un échantillon très hétérogène.
- En outre, comme évoqué plus haut, la LIBS est polyvalente et peut être mise en œuvre avec un large choix d'instrumentation en fonction de l'objectif fixé, et ce à tous les niveaux : laser, focalisation, collecte de la lumière, spectromètre, tous peuvent être choisis de plusieurs façons différentes selon que l'on veut réaliser une cartographie micrométrique, une mesure

quantitative à distance ou encore un système portable utilisable par des non-experts. Cette polyvalence peut parfois devenir un défaut dans la mesure où elle nuit à l'établissement de méthodes de référence à utiliser pour les manipulations ou le traitement des données.

- Pour finir, si la LIBS permet facilement des analyses qualitatives, les mesures précises de concentration sont généralement plus délicates. Cela est notamment dû aux points évoqués précédemment, tels que la relative absence de standardisation et le problème de représentativité des mesures, mais également à des phénomènes en lien direct avec la nature du plasma et du signal qu'il émet.



## I.1.b Analyse quantitative en LIBS

### I.1.b.i Principe

Un premier niveau d'analyse qualitative d'un spectre LIBS est possible par l'étude de la position des différentes raies d'émission : la présence d'une espèce chimique se traduira par la présence de raies à des longueurs d'onde spécifiques. Ainsi, l'observation de deux raies à 589,0 et 589,6 nm trahira inmanquablement la présence de sodium dans le plasma, et donc dans l'échantillon analysé. De même, les longueurs d'onde de nombreuses raies spectrales de la plupart des éléments chimiques sont abondamment documentées dans la littérature [16].

Une analyse quantitative revient à déterminer les proportions respectives des différentes espèces observées, et donc leur concentration dans le plasma et l'échantillon. Pour ce faire, il est nécessaire de mesurer l'intensité des raies, c'est-à-dire leur aire dans le spectre, et de relier ladite intensité à la concentration en l'espèce considérée. Sous certaines hypothèses, cette relation nous est donnée par la loi de Boltzmann qui décrit la distribution des populations des électrons sur les différents niveaux excités. Lors de la désexcitation de l'un de ces électrons d'un niveau haut  $i$  vers un niveau bas  $j$ , un photon à la longueur d'onde  $\lambda$  est émis. La raie observée correspond à la somme de tous ces photons de même longueur d'onde et son intensité  $I_{ij}$  (en W) est donnée par l'équation (1.2) [2] :

$$I_{ij} = F(\lambda) \times \frac{hc}{\lambda} \times N \times \frac{g_i A_{ij}}{Z(T_{exc})} e^{\frac{-E_i}{k_B T_{exc}}} \quad (1.2)$$

où  $F(\lambda)$  est un facteur expérimental correspondant à l'efficacité du système de collecte et de détection à la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm) étudiée,  $h$  la constante de Planck (en J.s),  $c$  la célérité de la lumière dans le vide (en m.s<sup>-1</sup>),  $N$  le nombre d'atomes (ou d'ions, pour une raie ionique) de l'espèce considérée présents dans le plasma,  $g_i$  la dégénérescence du niveau  $i$ ,  $A_{ij}$  la probabilité de transition (aussi appelée coefficient d'Einstein, en s<sup>-1</sup>),  $T_{exc}$  la température d'excitation de l'espèce considérée (en K),  $Z(T_{exc})$  sa fonction de partition à cette température,  $E_i$  l'énergie du niveau supérieur  $i$  de la transition (en J) et  $k_B$  la constante de Boltzmann (en J.K<sup>-1</sup>).

Notons que cette intensité correspond au cas hypothétique où l'on observe la totalité du rayonnement du plasma, soit sur la surface d'une sphère autour de celui-ci. En pratique, l'on collecte généralement la lumière issue d'un angle solide réduit.

L'intensité d'une raie est donc proportionnelle au nombre d'atomes de l'espèce considérée, et donc à la concentration de celle-ci, qui est supposée identique dans le plasma et dans l'échantillon.

Notons que toutes les raies ne sont pas aussi faciles à observer les unes que les autres : en particulier, plus son produit  $g_i A_{ij}$  est élevé, plus une raie sera intense. À l'inverse, plus l'énergie de son niveau supérieur sera élevée, moins ce niveau sera peuplé et moins la raie sera intense.

Enfin, les caractéristiques du plasma sont également importantes : une température élevée, comme elle peut l'être dans les premiers instants de l'émission du plasma, favorisera le peuplement des niveaux hauts en énergie et donc les raies qui partent de tels niveaux.

Il est toutefois important de remarquer que la loi de Boltzmann n'est vérifiée *stricto sensu* que dans le cas d'un plasma qui est :

- **Optiquement mince**, c'est-à-dire que l'on peut négliger l'absorption par le plasma des photons qu'il a lui-même émis (voir section I.1.b.ii).
- À **l'équilibre thermodynamique local** (ETL), c'est-à-dire quand, localement, les processus collisionnels sont majoritaires devant les processus radiatifs [17]. Autrement dit, dans un

volume infinitésimal de plasma, les variations spatiales et temporelles de température et de densité électroniques sont négligeables. Cette hypothèse permet notamment de considérer une température commune à toutes les espèces du plasma, quoique dépendante de l'endroit où elle est mesurée.

Ces deux conditions représentent des cas idéaux qui ne peuvent être qu'approchés. Cela sera développé dans la section I.2.b.

Quoi qu'il en soit, il est très délicat de déterminer à priori le coefficient de proportionnalité qui existe entre l'intensité d'une raie et la concentration en l'élément émetteur. Ainsi, la façon la plus simple d'exploiter cette relation de proportionnalité est celle de l'étalonnage : l'intensité d'une raie de l'analyte (c'est-à-dire de l'élément dont on cherche à déterminer la concentration) est mesurée dans plusieurs échantillons, les étalons, dont la concentration en l'analyte est connue car elle aura été déterminée au préalable par une autre technique. On trace alors expérimentalement la droite  $I = f(C_{analyte})$ . La relation entre intensité et concentration devient connue, et la mesure de l'intensité de la même raie dans l'échantillon d'intérêt permet alors d'y déterminer la concentration de l'analyte. Certains phénomènes peuvent toutefois compliquer l'utilisation d'une telle démarche d'étalonnage.

### I.1.b.ii Phénomènes limitants

#### Élargissement des raies

On a considéré jusqu'ici qu'à une raie spectrale correspondait une longueur d'onde bien précise. Or en réalité ce n'est pas le cas : une raie subit en effet différents phénomènes d'élargissement d'origines diverses. Son profil spectral n'est donc pas un pic de Dirac mais plutôt un profil de Gauss, de Lorentz, une convolution des deux (profil de Voigt), voire un profil asymétrique. La largeur de la raie est définie comme la largeur à mi-hauteur de ce profil. Cet élargissement constitue une limite à l'analyse quantitative dans la mesure où il complique la mesure de l'intensité d'une raie et où il peut provoquer des interférences spectrales, phénomène décrit dans la partie suivante.

Nous allons introduire ici les trois principaux responsables de la largeur expérimentale d'une raie [3], [4] :

**L'élargissement par la fonction d'appareil, ou élargissement instrumental**, résulte directement de l'instrumentation utilisée. Lorsqu'une onde monochromatique, c'est-à-dire d'une unique longueur d'onde, est analysée par un spectromètre, elle présente une largeur non nulle qui est due à la largeur de la fente d'entrée, à des imperfections dans le réglage des optiques de l'appareil ou encore à des phénomènes de diffraction. Cet élargissement est généralement modélisé par une fonction Gaussienne.

Les deux autres mécanismes d'élargissement sont dus à des phénomènes se déroulant dans le plasma lui-même :

**L'élargissement par effet Doppler** est dû à la variation positive ou négative de la longueur d'onde d'un photon émis par une particule du plasma lorsque cette particule possède une vitesse non nulle. Dans un plasma à l'équilibre thermodynamique local, les espèces suivent une distribution maxwellienne des vitesses. L'élargissement par effet Doppler est alors gaussien, symétrique et est donné par l'équation (1.3) [6] :

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_0 \times 7,16 \cdot 10^{-7} \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde centrale de la raie (en nm),  $T$  la température de l'espèce émettrice (en K) et  $M$  sa masse atomique (en g.mol<sup>-1</sup>).

Enfin, **l'élargissement par effet Stark** est dû à la perturbation des niveaux électroniques des émetteurs par les champs électriques produits par les particules chargées environnantes. Les niveaux d'énergie étant alors décalés, les transitions des uns aux autres le sont aussi, ce qui se traduit par un élargissement des raies spectrales. Les ions et les électrons provoquent deux types d'élargissement Stark différents, mais l'effet des premiers est généralement négligé, ce qui permet d'approximer l'élargissement Stark à un élargissement lorentzien [18]. La valeur de cet élargissement dépend de la température et de la densité électronique du plasma. L'influence de la température est faible et souvent négligée dans la gamme de températures courantes en LIBS, c'est-à-dire entre 5000 K et 20 000 K. Pour les raies des atomes autres que l'hydrogène, la dépendance de l'élargissement vis-à-vis de la densité électronique est généralement considérée comme linéaire [18], avec une pente qui varie d'une raie à une autre. Ainsi, la mesure de cet élargissement peut permettre de déterminer la densité électronique d'un plasma, comme on le verra dans la section I.2.b.ii.

La Figure 3 permet de visualiser la différence entre le profil instrumental et le profil expérimental d'une raie de fer, dans un cas où l'élargissement instrumental est non-négligeable devant la largeur totale de la raie observée en LIBS. La Figure 4 montre d'une part l'évolution temporelle du profil de deux raies au cours de la durée d'émission du plasma, et illustre d'autre part la grande différence d'élargissement qu'il peut exister entre deux raies différentes observées dans des conditions pourtant similaires.

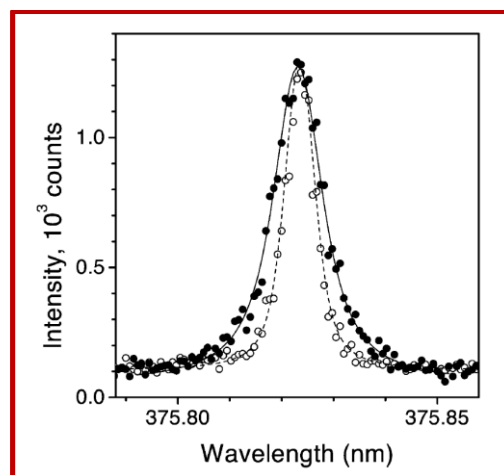


Figure 3 : Comparaison du profil instrumental (cercles vides) et du profil obtenu par LIBS (cercles pleins) de la raie de fer à 375,823 nm dans un alliage Fe-Ni. [19]

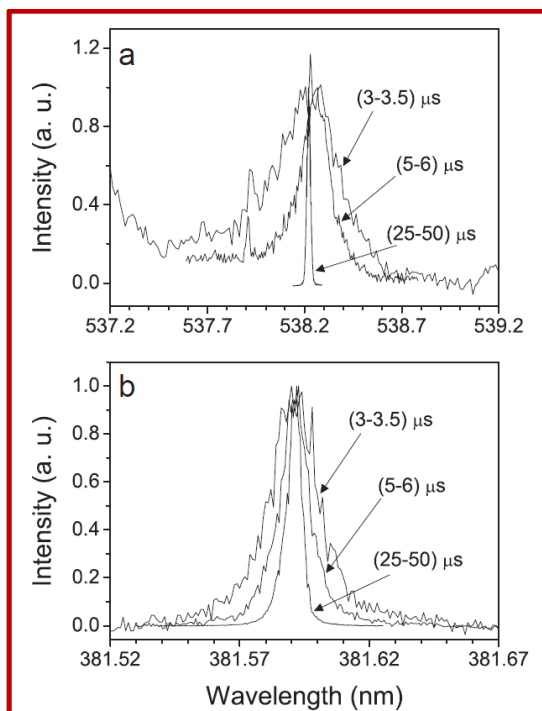


Figure 4 : Évolution des profils d'émission des raies du fer neutre à (a) 538,34 nm et (b) 381,58 nm pour différentes fenêtres temporelles : 3–3,5  $\mu$ s, 5–6  $\mu$ s et 25–50  $\mu$ s. On remarquera que les échelles en abscisse ne sont pas identiques en (a) et en (b), trahissant les largeurs très différentes de ces deux raies. L'intensité des raies est normalisée pour permettre la comparaison des largeurs à différents délais. [20]

### Interférences spectrales

On appelle **interférence spectrale** le recouvrement total ou partiel d'une raie d'intérêt, que l'on souhaite mesurer, par une autre raie. Un exemple est présenté en Figure 5. Une interférence spectrale peut être produite par les éléments majoritaires du matériau aussi bien que par une impureté. Ce recouvrement mène généralement à une surestimation de l'intensité de la raie d'intérêt. Cela se traduira sur une droite d'étalonnage par une ordonnée à l'origine non nulle, voire par un défaut de linéarité si la raie interférente n'a pas la même intensité dans tous les échantillons.

Ce problème peut être rencontré dans toute méthode de spectroscopie optique. Cependant, en LIBS, deux facteurs aggravants surviennent : d'abord, comme il s'agit souvent d'une technique de terrain, le choix du spectromètre peut être contraint, et il n'est donc pas toujours possible d'obtenir une résolution suffisamment élevée pour pouvoir résoudre les raies. En outre, en LIBS, les raies sont plus élargies que dans d'autres techniques analytiques telles que l'ICP-OES où le plasma est moins dense et plus froid (voir paragraphe précédent et chapitre II). Ainsi, même en considérant une résolution expérimentale aussi grande qu'on puisse le souhaiter, certaines raies LIBS peuvent présenter un élargissement Stark ou Doppler trop important pour ne pas montrer d'interférences spectrales. Ce problème est tout particulièrement présent lors de l'étude de matériaux possédant un grand nombre de raies spectrales, tels certains métaux, et plus particulièrement les matériaux nucléaires comme l'uranium ou le plutonium.

Une interférence partielle, où les deux raies se chevauchent mais ne sont pas totalement confondues, peut être résolue en ajustant des profils théoriques (de Gauss, Lorentz ou Voigt par exemple) à chacune des raies, mais une interférence totale ne peut être parfaitement corrigée sans risque d'erreur, et il est donc préférable de privilégier, autant que faire se peut, les raies d'analyte non-interférées.

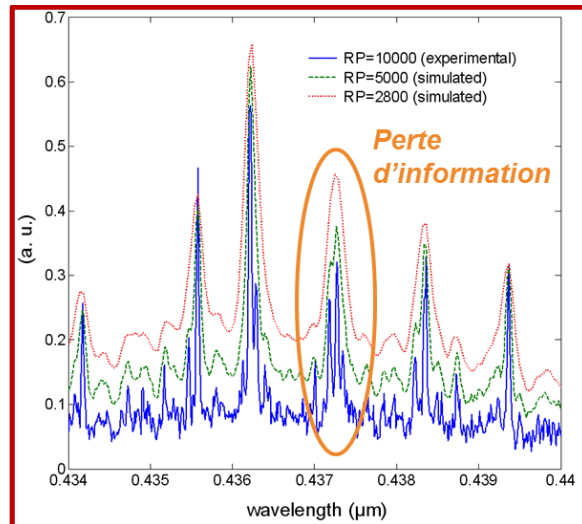


Figure 5 : Exemple d'interférences spectrales.  $RP$  est le pouvoir de résolution (resolving power) ; il est égal à  $\lambda/\Delta\lambda$ , où  $\Delta\lambda$  est le plus petit écart de longueur d'onde qu'il soit possible de distinguer à une longueur d'onde  $\lambda$ . [21]

### Auto-absorption

L'auto-absorption d'une raie spectrale est l'absorption par le plasma des photons qu'il a lui-même émis, avant que ceux-ci puissent atteindre le système de collecte. Elle se traduit donc notamment par une sous-estimation de l'intensité des raies concernées.

Plus précisément, c'est la région périphérique du plasma, plus froide, qui absorbe le rayonnement émis par le centre, plus chaud. Comme la périphérie est également moins dense que le centre, le profil d'absorption est moins élargi que le profil d'émission, ce qui fait que l'atténuation de la raie auto-absorbée est davantage prononcée en son centre. Cette raie apparaît donc aplatie, voire légèrement creusée et, dans les cas extrêmes, on la dit « renversée », comme illustré en Figure 6.

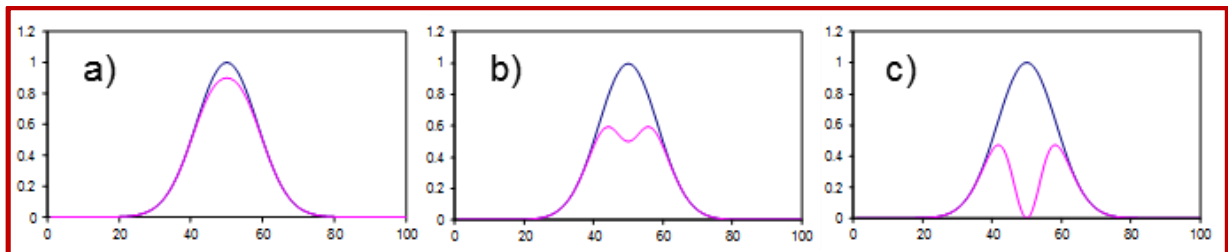


Figure 6 : Profils simulés de raies auto-absorbées : a) faiblement, b) moyennement, c) fortement. La raie bleue correspond au cas sans auto-absorption. Les échelles en abscisse et en ordonnée sont arbitraires.

La probabilité et l'intensité du phénomène d'auto-absorption dépendent aussi bien de l'échantillon que de la raie considérée, ainsi que des conditions expérimentales. Les facteurs qui le favorisent sont :

- Le choix d'une raie très intense, avec une forte probabilité de transition et/ou un niveau inférieur d'énergie  $E_j$  faible, en particulier si celui-ci est le niveau fondamental de l'atome émetteur d'énergie égale à 0 eV.
- Une forte concentration en l'élément émetteur de la raie, puisque c'est également cet élément qui, non excité, est susceptible d'absorber les photons dont il est question.
- Un plasma dense : plus la densité est grande, plus la probabilité pour un photon de rencontrer un atome susceptible de l'absorber est grande.
- Un plasma froid : plus la température est faible, plus les niveaux d'énergie inférieurs sont peuplés et donc susceptibles d'absorber un photon.
- Un plasma de grande taille : plus le plasma est volumineux, plus la probabilité qu'un photon émis y rencontre un atome susceptible de l'absorber est grande.

Si une raie n'est pas sujette à l'auto-absorption, le plasma est dit « optiquement mince » pour cette raie. Dans le cas contraire, il est dit « optiquement épais ».

D'un point de vue analytique, l'auto-absorption est décelable sur les étalonnages : en suscitant une sous-estimation des intensités aux concentrations les plus élevées, elle provoque une inflexion de la courbe d'étalonnage, qui n'est alors plus une droite, comme le montre la Figure 7. Une telle courbe d'étalonnage suscite une perte de précision importante pour les mesures de hautes concentrations.

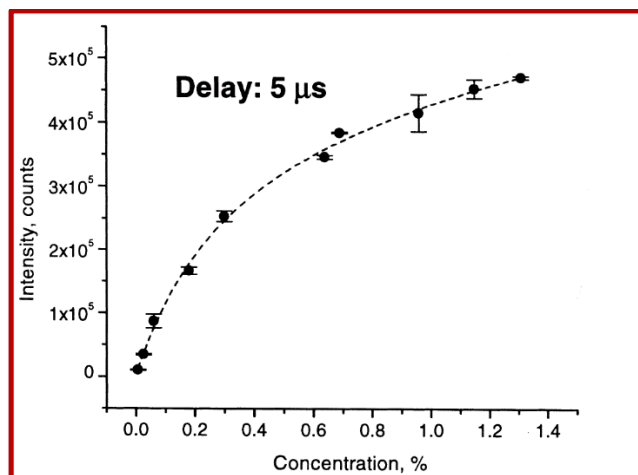


Figure 7 : Courbe d'étalonnage du chrome dans de l'acier inoxydable à un délai de 5  $\mu$ s. Chaque point est issu de 20 répétitions de 20 tirs laser chacune. [22]

L'auto-absorption a également une influence sur la mesure de la largeur des raies, comme on peut le constater sur la Figure 8 :

On l'a dit plus haut, pour une raie d'émission donnée d'un élément donné, l'élargissement de cette raie est dû à des mécanismes liés à l'instrumentation (élargissement instrumental), à la température du plasma (élargissement Doppler) et à sa densité électronique (élargissement Stark). Ainsi, la même raie mesurée dans des conditions semblables devrait présenter la même largeur. Ce n'est pas ce qu'on observe sur la Figure 8 où, outre la raie de lampe à cathode creuse qui permet d'isoler l'élargissement instrumental et apparaît donc très fine, l'on constate que la largeur des raies LIBS dépend de la concentration en l'élément émetteur. Ceci est dû à l'auto-absorption : comme le centre de la raie est aplati, celle-ci apparaît plus large. On voit d'ailleurs que l'intensité au centre plafonne à partir de 0.64 % de concentration en chrome.

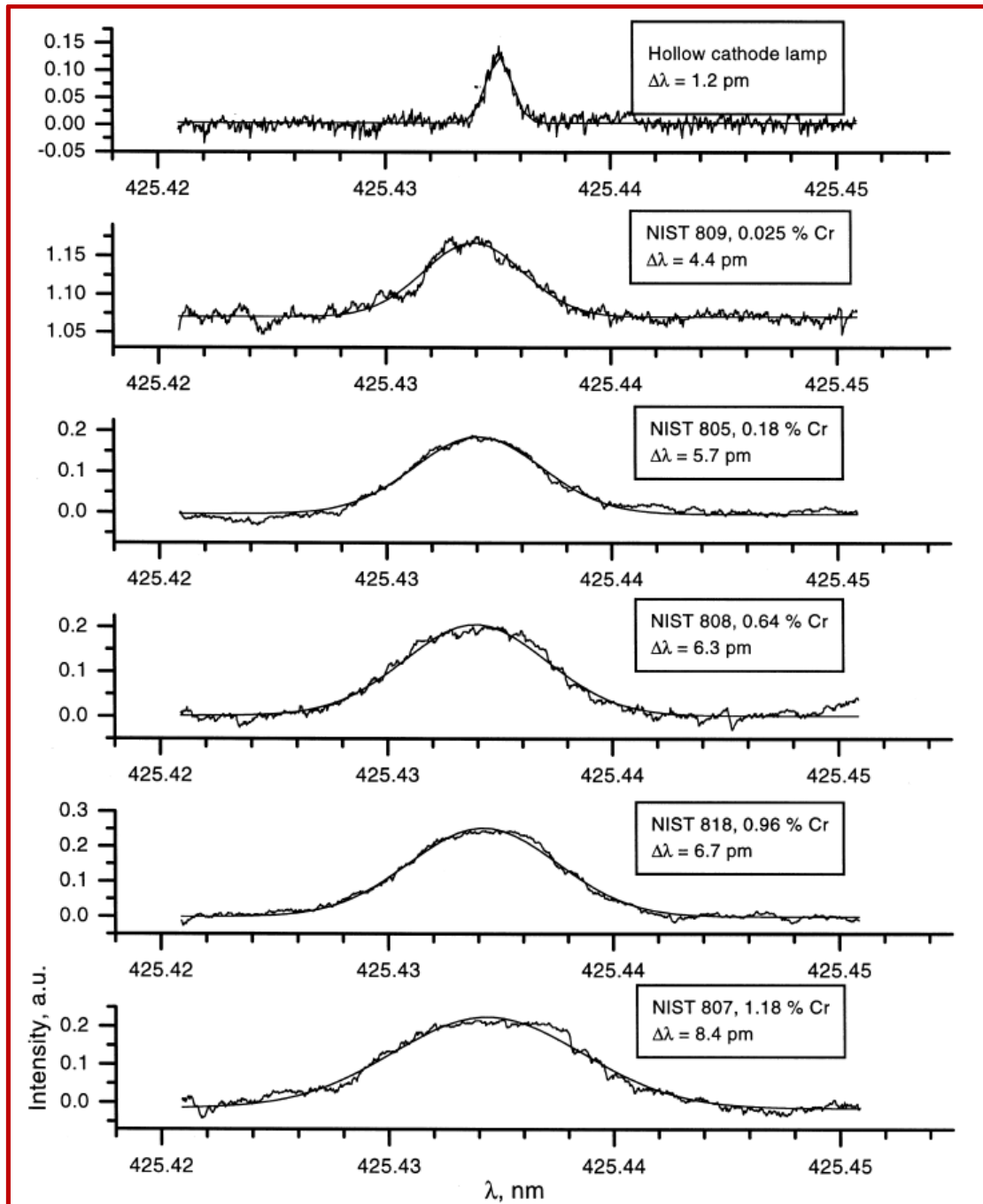


Figure 8 : Raie de chrome à 425,435 nm issue d'une lampe à cathode creuse (en haut) et de mesures LIBS sur des échantillons d'acier inoxydable de différentes concentrations en chrome. L'énergie du laser est de 20 mJ, le délai est égal à 5  $\mu$ s. Chaque point est issu de 20 répétitions de 20 tirs laser chacune. [22]

Plusieurs indices permettent de repérer l'auto-absorption :

- La forme des raies : une raie renversée est très facile à repérer, et une auto-absorption plus faible peut se constater par un écart aux profils de Voigt attendus.
- L'inflexion des courbes d'étalonnage.

- Le rapport des intensités de deux raies bien choisies : d'après l'équation (équation 1.2), si l'on considère deux raies d'une même espèce, ce rapport peut s'écrire sous la forme suivante (équation 1.4) :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \times \frac{g_{i1}A_{ij1}}{g_{i2}A_{ij2}} e^{-\frac{(E_{i1}-E_{i2})}{k_B T_{exc}}} \quad (1.4)$$

où les indices 1 et 2 correspondent à l'une ou l'autre des deux raies mesurées.

Si ces raies sont choisies de telle sorte que leurs longueurs d'onde et leurs énergies d'excitation sont proches, c'est-à-dire de sorte que l'on ait  $\lambda_1 \approx \lambda_2$  et  $E_{i1} \approx E_{i2}$ , cette expression se simplifie comme suit :

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{g_{i1}A_{ij1}}{g_{i2}A_{ij2}} \quad (1.5)$$

Les paramètres  $g$  et  $A$  peuvent le plus souvent être trouvés dans des bases de données [16]. Ainsi, si les intensités mesurées vérifient cette expression, l'on peut considérer qu'il n'y a pas d'auto-absorption notable, ou que celle-ci a la même ampleur pour ces deux raies. Cette dernière possibilité peut être écartée en choisissant deux raies dont les  $gA$  sont très différents — les raies à fort  $gA$  étant nécessairement plus sensibles à l'auto-absorption.

L'auto-absorption, si elle est détectée, peut être évitée de plusieurs manières : l'on peut notamment choisir des raies qui y sont moins propices, ou changer les conditions expérimentales pour se placer dans un cas où le plasma est plus chaud ou moins dense, ce qui peut être fait notamment en ajustant le délai et la porte de la mesure. Enfin, si l'intensité d'une raie est généralement définie comme l'intégrale de son signal supérieur à la mi-hauteur (donc de la partie la plus centrale de la raie), il est possible de la définir autrement afin d'éviter l'auto-absorption, en utilisant plutôt le signal aux pieds de la raie, quitte à y perdre en rapport signal-sur-fond.

### Effets de matrice

Dans le contexte de la chimie analytique, l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* définit le terme « *matrix* » comme « *The components of the sample other than the analyte* » [23]. **Dans tout ce manuscrit, le terme « matrice » désignera l'ensemble des composants majeurs de l'échantillon, autres que l'analyte**, qui est l'élément dont la concentration est à déterminer.

Il est important de faire la distinction entre cette définition du terme matrice et une autre, couramment utilisée et selon laquelle la matrice est un matériau dans lequel l'échantillon est physiquement contenu, comme par exemple une matrice de résine enrobant un échantillon de verre. En effet, la définition que nous utilisons peut très bien s'appliquer à un unique matériau parfaitement homogène, et permet simplement de faire la distinction entre l'espèce chimique dont on mesure la concentration d'une part, et les autres espèces qui constituent ce matériau d'autre part, ces dernières étant regroupées sous l'appellation « matrice ».

Tout potentiel conflit sémantique levé, appelons « effets de matrice » l'effet de la matrice sur le signal analytique : l'analyse quantitative se fonde sur une relation, idéalement linéaire, entre l'intensité d'une raie d'émission de l'analyte et la concentration de celui-ci dans l'échantillon, mais en réalité, les autres composants influent sur cette intensité. Ainsi, la mesure d'une même concentration d'un même analyte ne donnera pas nécessairement la même intensité de ses raies spectrales dans différents matériaux. Si ceci est vrai pour les techniques d'analyse spectroscopique en général, il est souvent admis que les plasmas d'ablation laser sont particulièrement sensibles à ces effets [24], ce qui en fait donc un phénomène particulièrement étudié en LIBS [7], [25]–[28].



La LIBS se fonde sur deux interactions différentes : dans un premier temps l'interaction entre la lumière du laser et la matière de l'échantillon solide, liquide ou gazeux, qui aboutit à la formation d'un plasma ; dans un second temps l'interaction entre ce même laser et le plasma nouvellement formé.

Ici, nous nous intéressons aux variations de signal d'une matrice à l'autre, c'est-à-dire d'un échantillon à l'autre, tandis que le dispositif expérimental (laser, spectromètre, caméra...) reste identique. Nous ne discuterons donc pas des rôles joués par les caractéristiques du laser, telles que sa longueur d'onde ou son énergie, ou par les conditions expérimentales, telles que la nature et la pression du gaz ambiant.

**Les effets de matrice peuvent néanmoins se manifester aux deux niveaux que sont celui de l'ablation du matériau et celui du plasma qui en résulte.** En effet, les propriétés thermodynamiques, physiques ou optiques de la matrice peuvent exercer une grande influence sur le signal LIBS obtenu pour un analyte donné : par exemple, l'état de surface du matériau, sa température de vaporisation, son absorption à la longueur d'onde du laser, tous ces paramètres pourront influencer sur l'ablation laser, modifiant la quantité d'analyte qui sera présent dans le plasma. Mais ils pourront également agir sur les caractéristiques du plasma en lui-même, telles que sa température, sa densité ou encore son taux d'ionisation, et ces caractéristiques auront à leur tour une influence sur le signal obtenu (voir section I.2.b). En outre, le plasma d'ablation étant transitoire et inhomogène par nature, ses caractéristiques deviennent dépendantes à la fois du temps et de l'espace, augmentant la complexité de leur étude et la difficulté à déterminer précisément leur effet sur le signal LIBS.

Quoi qu'il en soit, on suppose que ces effets de matrice sont uniquement dus aux éléments majeurs de l'échantillon, et non aux potentielles impuretés, dont l'influence quant au comportement du matériau vis-à-vis de l'ablation laser est considérée comme négligeable.

Du point de vue de l'analyse quantitative par une méthode étalonnée, telle qu'exposée plus haut, les effets de matrice n'ont pas toujours des conséquences délétères. Si les différents étalons utilisés, ainsi que l'échantillon à analyser, sont tous constitués de la même matrice, alors l'impact de la matrice sur le signal LIBS ne sera pas visible. Cela peut par exemple être le cas dans des analyses de laboratoire, en particulier si l'échantillon à analyser possède une matrice simple, comme un métal peu allié : l'on peut alors utiliser des étalons d'un même métal, certifiés en concentration de l'impureté étudiée, comme peut par exemple en fournir le *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [29].

Cependant, disposer de tels échantillons pour réaliser un étalonnage n'est pas toujours possible, notamment dans un contexte d'analyses de terrains ou de matériaux à la composition complexe tels que des échantillons géologiques [28]. Un étalonnage construit à partir d'échantillons de matrices différentes pourra alors présenter des biais dus aux effets de matrice, donc un manque de précision, voire être absolument inutilisable, selon l'importance des effets de matrice. Les travaux de Lepore et al. [28] sur des échantillons géologiques de différentes provenances l'illustrent bien, comme on peut le voir en Figure 9 : la qualité des étalonnages y est dégradée par l'utilisation de plusieurs matrices différentes.

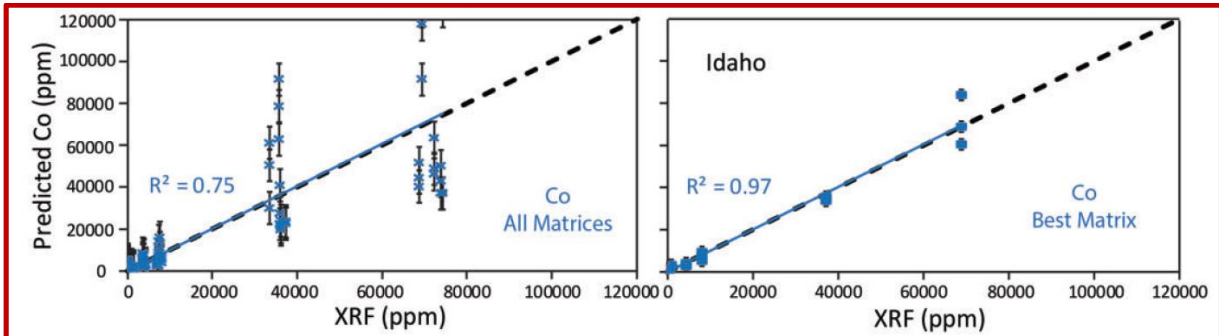


Figure 9 : Valeur prédite par LIBS de la concentration en cobalt dans des échantillons géologiques, en fonction de sa valeur réelle, mesurée par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). À gauche, toutes les matrices étudiées (cinq) sont utilisées pour la construction de l'étalonnage. À droite, une seule (nommée Idaho) est utilisée.

D'autre part, comme décrit dans l'introduction de ce manuscrit, **le but de nos travaux est de développer la LIBS pour quantifier des impuretés métalliques dans des matériaux nucléaires, et ce en travaillant à partir de matrices simulant les matériaux nucléaires uranium et plutonium.** Pour ce faire, différents métaux ont été étudiés au cours de la thèse de Jessica Picard [1], qui a précédé celle-ci, et des simulants adéquats pour U et Pu ont été sélectionnés en utilisant comme critère leur volume ablaté par le laser. **Le problème qui se pose alors est la correction des effets de matrice qui peuvent survenir entre les simulants choisis et les matériaux nucléaires.** En effet, même dans le contexte restreint des matériaux métalliques, dont le comportement mécanique et thermique reste proche, des effets de matrice ont pu être observés au cours des travaux de Jessica Picard [1]. La Figure 10 présente un exemple où les effets de matrice se traduisent alors par un étalonnage de pente différente pour chacune des matrices étudiées.

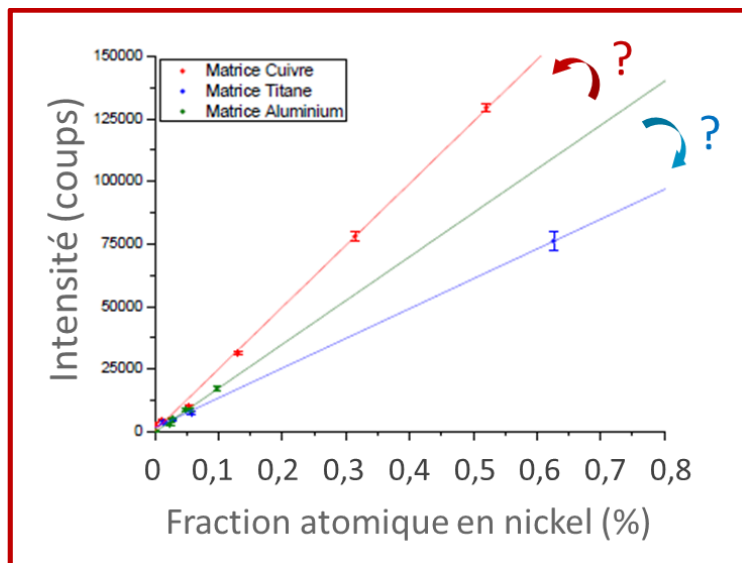


Figure 10 : Signal net de la raie d'émission à 231,60 nm du nickel en fonction de sa fraction atomique dans les matrices cuivre, titane et aluminium. Adapté de [1].

Deux possibilités sont alors envisageables pour utiliser, pour l'étude des matériaux nucléaires, le développement analytique réalisé sur simulants :

- Ou bien les simulants choisis ne doivent présenter aucun effet de matrice vis-à-vis des matériaux nucléaires. Ceci est très difficile à vérifier pour deux raisons : d'abord, il faudrait pour s'en assurer réaliser des étalonnages sur matériaux nucléaires et les comparer à ceux obtenus sur simulants. Or, l'indisponibilité d'échantillons de référence permettant de réaliser ces étalonnages dans les matériaux nucléaires est précisément la raison qui a motivé l'utilisation des simulants. De plus, comme évoqué plus haut dans ce paragraphe, les effets de matrice étant un phénomène complexe et multifactoriel, il est possible qu'un tel simulant

parfait n'existe pas, et que deux matériaux qui réagiraient de la même façon à l'ablation laser, en terme de quantité de matière ablatée, formeraient néanmoins des plasmas aux caractéristiques différentes, et inversement.

- Ou bien il faut trouver un moyen de corriger les effets de matrice, c'est-à-dire de compenser les variations de signal LIBS dues à la matrice par des normalisations bien choisies du signal.

La nécessité que nous avons de travailler à partir de simulants implique que les effets de matrice apparaissent comme le principal obstacle à surmonter : si les travaux de Jessica Picard [1] ont montré que la LIBS permet de bonnes performances vis-à-vis de la quantification d'impuretés métalliques dans les simulants de matériaux nucléaires, il reste à transposer ce développement analytique vers lesdits matériaux nucléaires. Cela implique donc de résoudre le problème des effets de matrice, ce qui peut s'envisager au travers d'une démarche de transfert d'étalonnage. La partie suivante vise donc à établir un état de l'art des différentes méthodes utilisées pour atteindre cet objectif.

## **I.2 Une approche du transfert d'étalonnage**

### **I.2.a Les effets de matrice**

Les effets de matrice constituent une limitation majeure de l'analyse quantitative par LIBS, et amènent même certains auteurs à considérer l'analyse quantitative comme potentiel « talon d'Achille » de cette technique [6]. Il n'est donc pas surprenant de trouver une littérature abondante traitant des différentes façons d'empêcher l'apparition de ces effets, de les réduire ou de les corriger.

Les effets de matrice résultant de l'interaction laser-échantillon et laser-plasma, et ayant des effets sur l'allure des spectres, les solutions que l'on peut leur apporter résident aussi bien dans un choix réfléchi de l'échantillon ou des conditions d'ablation que dans un traitement adéquat des spectres obtenus.

#### **I.2.a.i Influence de la longueur d'onde du laser**

Tout d'abord, signalons que l'apparition d'effets de matrice peut être liée à un fractionnement élémentaire du plasma. À l'inverse d'une ablation dite stœchiométrique, on parle de fractionnement élémentaire quand certains composants de l'échantillon sont vaporisés plus facilement que d'autres. Le plasma ne présente alors pas la même composition que l'échantillon qui lui a donné naissance. Si cela n'est pas particulièrement problématique dans le cas d'un étalonnage avec des étalons de même matrice — tous les échantillons subiront alors le même fractionnement, qui sera donc pris en compte dans la pente de l'étalonnage — ce fractionnement peut induire des effets de matrice non maîtrisés dans le cas contraire. Or il a été constaté à diverses reprises que, plus l'éclairement du laser sur l'échantillon est élevé, plus cet effet de fractionnement est limité [30]. Une valeur de 1 GW/cm<sup>2</sup> est parfois mentionnée comme seuil au-delà duquel on peut considérer l'ablation comme stœchiométrique, quoiqu'elle ne doive être considérée que comme un ordre de grandeur dans la mesure où ce seuil dépend de la nature de l'échantillon et des paramètres du laser [27], [31].

En effet, la longueur d'onde du laser joue également un rôle dans les effets de matrice : si les possibilités sont ici nombreuses, on peut se limiter à la comparaison des lasers infrarouges et ultraviolets, puisque ceux opérant dans une longueur d'onde visible présenteront le plus souvent un mélange des caractéristiques de ces deux extrêmes. Notons d'abord que les lasers infrarouges, moins onéreux et plus robustes, sont particulièrement utilisés dans des processus industriels [32]. Cependant, du point de vue analytique, plusieurs auteurs ont trouvé des performances supérieures avec les lasers UV, notamment une meilleure répétabilité des mesures, une meilleure linéarité des étalonnages, un plasma plus stable... et des effets de matrice réduits ! et ce dans des matériaux très différents, tels que des verres [32], [33], des tissus biologiques calcifiés [34], des métaux [35], [36] ou encore des oxydes de thorium et d'uranium [37].

Ces écarts de performances peuvent s'expliquer par des mécanismes d'ablation différents entre infrarouge et ultraviolet : Geertsen et al. [36] ont étudié l'ablation de cibles métalliques dans ces deux gammes de longueur d'onde et ont comparé la forme des cratères obtenus, visibles en Figure 11. Ils attribuent l'irrégularité des cratères obtenus en IR à des effets thermiques, le plasma érodant la surface. À l'inverse, l'ablation UV est due uniquement à l'interaction directe du laser avec l'échantillon. D'après Russo et al. [38], l'absence d'effets thermiques dans l'ablation UV est à relier à l'énergie des photons, supérieure à celle des photons infrarouges : de 1,16 eV pour un photon à 1064 nm à 6,4 eV à 193 nm. Les énergies de liaison de la plupart des matériaux étant de l'ordre de quelques eV, les photons UV vont ainsi être plus susceptibles de provoquer des photo-ionisations et donc de donner une grande importance aux processus non-thermiques. En outre, la longueur de pénétration optique est plus faible en UV qu'en IR, ce qui mène à davantage d'énergie intervenant dans l'ablation par unité de volume d'échantillon.

Notons tout de même que Cabalín et Laserna [39] trouvent au contraire que les effets de matrice semblent moins importants en infrarouge qu'en ultraviolet. Ces résultats sont néanmoins plus isolés

au sein de la littérature et ne concernent que l'ablation à faible fluence (proche du seuil d'ablation), ce qui n'est de toute façon pas un régime préconisé en LIBS.

L'influence des caractéristiques du laser sur les effets de matrice est donc complexe. Il semble que l'on puisse tout de même tirer de la littérature une règle générale simple : **l'ablation devrait être moins sensible aux effets de matrice si l'éclairement est élevé et la longueur d'onde du laser faible.**

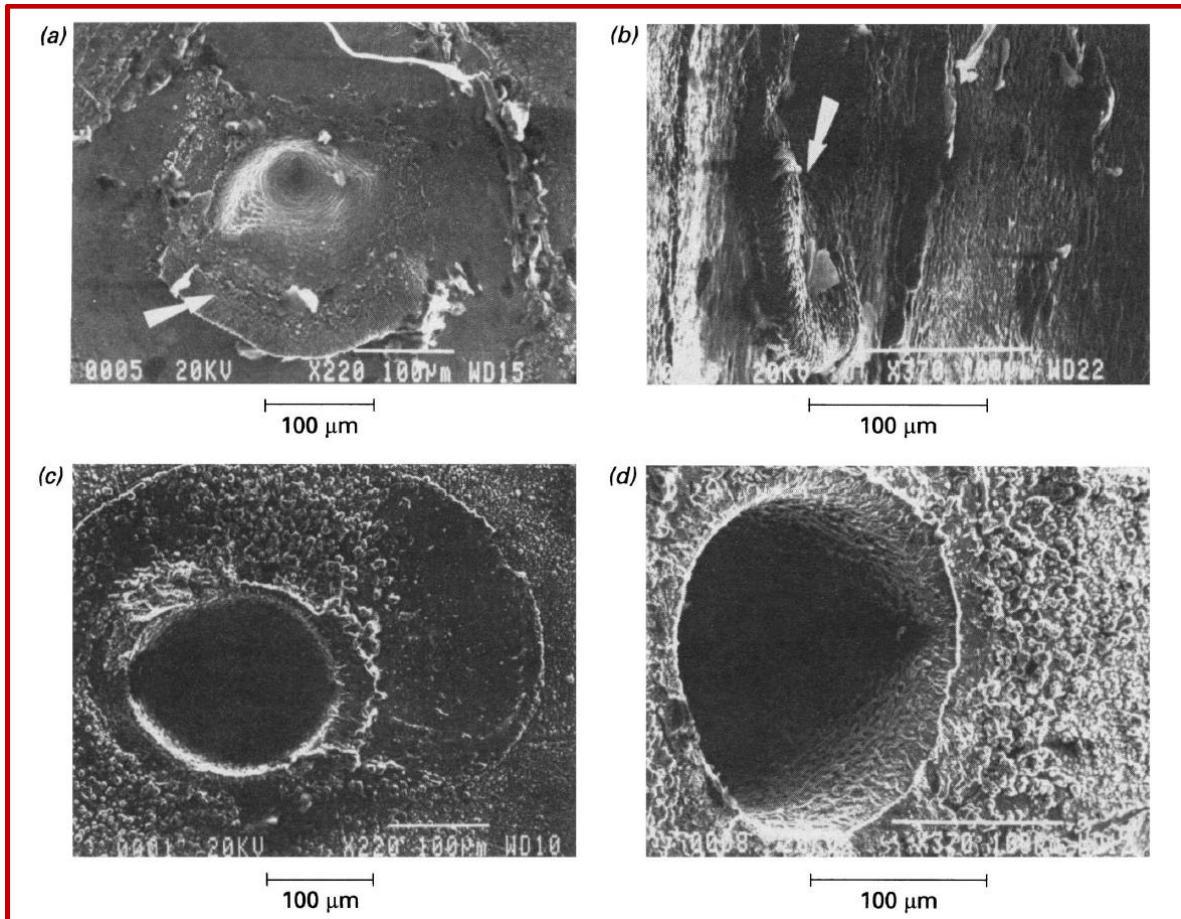


Figure 11 : Images obtenues au microscope électronique à balayage de cratères produits par 1000 tirs d'un laser infrarouge (a et b) et ultraviolet (c et d). Les cratères visibles en b) et d) sont les mêmes que ceux montrés en a) et c) respectivement, sous un autre angle de vue. La flèche blanche sur les images a) et b) indique une bordure de métal fondu ayant coulé hors du cratère avant de se solidifier à nouveau. [36]

### I.2.a.ii Influence de la mise en forme de l'échantillon

L'un des principaux avantages de la LIBS est la possibilité de réaliser des analyses sans préparation d'échantillons. Cette spécificité la rend particulièrement adéquate pour des mesures en ligne ou *in situ*.

Cependant, dans le cas d'échantillons complexes — entendons par là des échantillons peu homogènes, présentant différentes phases, différentes couches, différentes tailles de grains... — et différents les uns des autres, une telle absence de préparation d'échantillon peut être responsable d'effets de matrice [3], [28], [40]. La minimisation de ces effets par des étapes plus ou moins élaborées de préparation d'échantillon peut alors être envisagée.

Une technique largement utilisée consiste à réduire l'échantillon en poudre et à compacter cette poudre en pastilles. Cette méthode est applicable à de nombreux types d'échantillons solides et présente l'intérêt de pouvoir imposer une taille de grains identique à tous les échantillons. Ainsi,

Gomes et al. [41] ont étudié l'effet de plusieurs méthodes de broyage sur le signal LIBS issu d'échantillons végétaux. Pour une durée de broyage donnée, la taille des particules obtenues dépendait de la composition chimique de l'échantillon. Les auteurs ont alors remarqué qu'adapter la durée de broyage pour obtenir des particules de diamètre inférieur à 75  $\mu\text{m}$  pour tous les échantillons permettait de réduire significativement les effets de matrice lors de l'analyse LIBS.

Dans le même ordre d'idées, Anzano et al. [42] ont comparé les effets de matrice obtenus à partir d'échantillons de fer ou d'aluminium dilués intentionnellement dans une matrice de silice  $\text{SiO}_2$  ou de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , selon que les échantillons étaient présentés sous forme de pastilles ou bien de poudre dispersée sur du ruban adhésif, collé sur des lames de microscope. Ils ont montré que l'usage de poudre dispersée permettait de faire disparaître les effets de matrice qui survenaient avec des pastilles, tout en permettant des analyses chimiques en accord avec les valeurs certifiées de concentration. Ces bonnes performances n'étaient toutefois vérifiées que si les particules étaient d'un diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$  environ, et si elles se trouvaient suffisamment dispersées pour pouvoir les observer et les cibler au laser une à une. Les auteurs concluent en attribuant un fort potentiel à cette technique de préparation d'échantillons dans le cadre d'analyses de matériaux bruts en ligne, par exemple dans des contextes d'industrie minière ou chimique.

Notons que si les deux études citées ci-dessus mènent à des recommandations contradictoires quant à la taille optimale des poudres, cela peut s'expliquer par la nature très différente des échantillons considérés : de la matière végétale sèche dans le premier cas et des métaux dans une matrice minérale dans le second.

La méthode du ruban adhésif a été étudiée par la suite par Jantzi et Almirall [43] dans le cadre d'analyses d'échantillons de sol pour la criminalistique. Elle a été comparée au pastillage utilisé précédemment : elle a permis des performances analytiques semblables, tout en limitant la masse et le temps nécessaires à la préparation des échantillons.

Par ailleurs, signalons une technique élaborée par Windom et Hahn [44] que l'on peut classer à mi-chemin entre le choix du laser et celui de la mise en forme de l'échantillon. Il s'agit de la LA-LIBS, pour *Laser Ablation – Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Elle met en œuvre deux lasers au lieu d'un seul. Le principe en est de réaliser l'ablation à l'aide du premier laser, puis de transporter les particules ablatées vers le point de focalisation du second laser via un gaz porteur. Un autre plasma est alors généré par ce laser focalisé directement dans les particules en suspension, et c'est ce plasma qui va générer le spectre d'étude. Ainsi, tout se passe comme si l'analyse LIBS avait lieu sur un aérosol et non sur un échantillon solide, ce qui permet d'éliminer les effets de matrice dus à celui-ci. Les auteurs ont alors comparé les performances de la LIBS classique et de cette technique vis-à-vis de la quantification de quatre éléments (Al, Mn, Mg, Cu) dans diverses matrices métalliques. Ils ont obtenu des performances analytiques systématiquement meilleures par LA-LIBS. Le principe de la technique ainsi qu'une illustration de ses performances analytiques sont présentés en Figure 12.

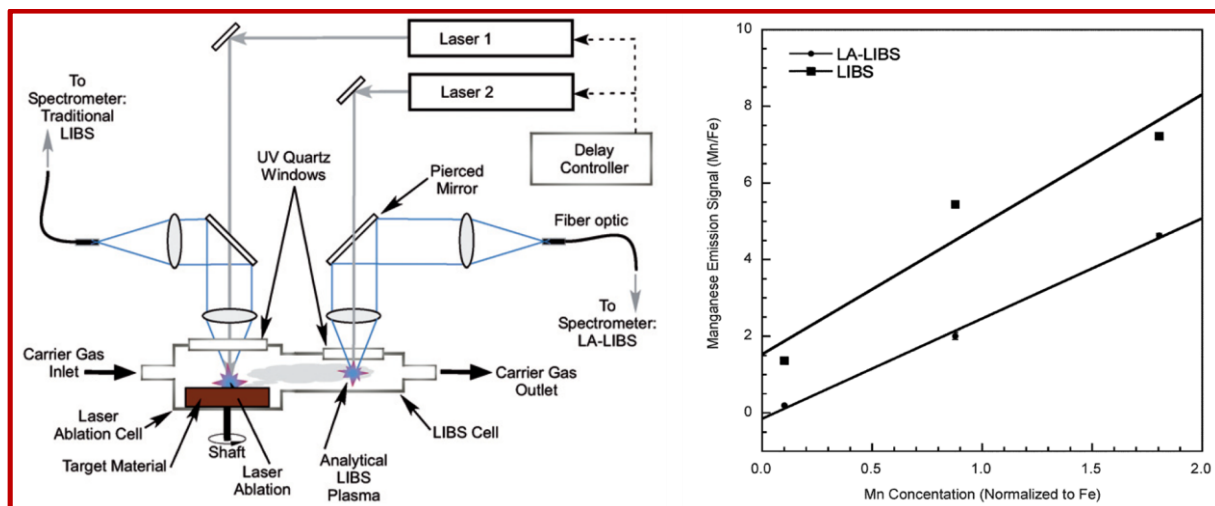


Figure 12 : Principe de la LA-LIBS (à gauche) et comparaison d'étalonnages obtenus en LIBS classique et en LA-LIBS (à droite). L'intensité de la raie de l'analyte (Mn) a été normalisée par celle d'une raie de fer, présent dans tous les étalons, afin de permettre une meilleure comparaison entre les deux techniques. [44]

On peut objecter que cette méthode nécessite à priori une instrumentation plus lourde que la LIBS classique puisque deux lasers sont utilisés ; toutefois les auteurs précisent qu'elle pourrait également être mise en œuvre à partir d'un unique laser dont le faisceau serait séparé en deux, afin de simplifier le dispositif.

Pour finir, remarquons que le principe et l'instrumentation de la LA-LIBS se rapprochent de ceux d'autres techniques proches ou dérivées de la LIBS, telles que la spectrométrie à plasma induit couplée à l'ablation laser (LA-ICP-MS ou LA-ICP-OES pour *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* ou *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) ou la LIBS à double impulsion (DP-LIBS). La première vise à réaliser l'ablation de l'échantillon par un laser et de transférer le panache vers la torche à plasma où l'analyse sera faite par ICP tandis que la seconde consiste en l'usage de deux lasers, l'un pour ablater l'échantillon et former un plasma, l'autre pour ré-exciter ce plasma avec un très léger décalage temporel.

Malgré cette apparente similitude, aucune de ces deux techniques n'a le même objectif de correction des effets de matrice que la LA-LIBS : la LA-ICP produit des plasmas et donc des spectres très différents de ceux que l'on trouve en LIBS, et nécessite une instrumentation bien plus lourde. La DP-LIBS, quant à elle, vise essentiellement à augmenter l'intensité du signal LIBS, et ne permet pas de s'affranchir des effets de matrice [45].

En plus d'un choix adéquat de l'instrumentation et de la mise en forme des échantillons, la correction des effets de matrice peut passer par un traitement des spectres plus élaboré qu'un simple étalonnage basé sur l'intensité d'une raie, voire par des développements analytiques radicalement différents.

### I.2.a.iii Au-delà de l'étalonnage

#### Supprimer le besoin d'étalonnages : les méthodes auto-calibrées

La LIBS autocalibrée, ou CF-LIBS pour *Calibration-Free LIBS*, est un terme générique regroupant un certain nombre de méthodes ayant pour objectif commun de réaliser des analyses quantitatives en LIBS sans avoir recours à des étalonnages. La première version en a été publiée en 1999 [46] et a fait l'objet d'un brevet [47]. Elle a depuis suscité un vif intérêt de la part de la communauté LIBS [48], dans la mesure où elle présente l'avantage de permettre l'analyse quantitative d'un échantillon inconnu, quelle que soit sa matrice et sans besoin d'étalons. La CF-LIBS repose sur l'idée que le plasma LIBS est

très sensible aux variations de la matrice. Ainsi, tout changement de celle-ci peut être mesuré via l'analyse d'un spectre LIBS. Ciucci et al. [46] postulent donc que le spectre contient toutes les informations nécessaires pour déterminer les grandeurs caractéristiques du plasma, et par suite la composition de la matrice, rendant caduque la nécessité d'un étalonnage sur des échantillons de même matrice.

En pratique, la CF-LIBS se base sur la caractérisation du plasma d'ablation et sur sa modélisation plus ou moins raffinée selon la méthode et les applications envisagées. Par exemple, quelques groupes ont élaboré des méthodes pour prendre en compte l'auto-absorption de certaines raies [49] ainsi que les inhomogénéités du plasma [50], [51]. Dans son optique d'analyse sans étalon, la CF-LIBS a été utilisée dans de nombreux domaines d'application, parmi lesquels on peut citer l'analyse d'échantillons géologiques [52], de matériaux biologiques [53], [54], de produits de combustion d'hydrocarbures [55] ou encore de patrimoine culturel [56], [57].

Cet engouement pour la CF-LIBS, compréhensible de par ses promesses d'analyse directe et rapide sans étalonnage, s'est toutefois vu nuancé au cours de ces dernières années. En effet, la CF-LIBS présente certaines faiblesses d'exactitude, en particulier vis-à-vis de la quantification d'éléments minoritaires et de traces [48], limitations qui sont intrinsèques à la méthode : même une faible incertitude sur les éléments majoritaires amène à une grande incertitude relative sur la concentration des éléments minoritaires. Plus précisément, ceci est dû à l'emploi d'une relation de conservation de la masse à 100 % des concentrations de tous les éléments de l'échantillon — qui doivent donc nécessairement être tous détectés.

Par ailleurs, l'application rigoureuse de la CF-LIBS nécessite un plasma homogène et optiquement fin, ce qui est bien souvent une approximation assez grossière du plasma LIBS. Une alternative a donc été proposée et brevetée par Jörg Hermann [58], alternative qui tient compte des potentiels écarts du plasma vis-à-vis de ces hypothèses à l'aide d'un processus itératif tel que décrit schématiquement en Figure 13.

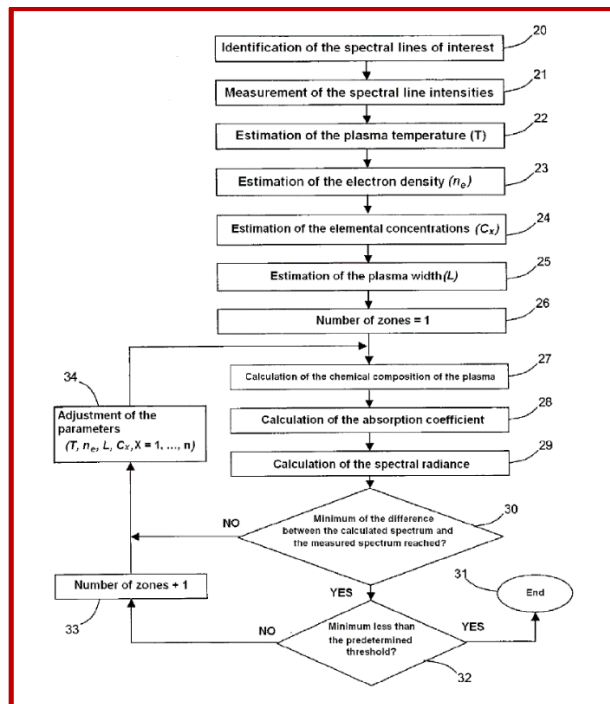


Figure 13 : principe d'une variante de la méthode LIBS autocalibrée. [58]



Les inconvénients précédemment cités de la CF-LIBS demeurent toutefois. Ainsi, l'intérêt de certains groupes a récemment basculé vers des démarches hybrides ne nécessitant qu'un nombre réduit d'étalons, et toujours fondées sur la caractérisation du plasma d'ablation [59] : citons par exemple la méthode « Csigma » proposée par Aragón et Aguilera [60], [61] qui permet de compenser l'effet de l'auto-absorption, ou bien la « One-Point Calibration CF-LIBS » de Cavalcanti et al. [62] qui peut s'avérer particulièrement robuste vis-à-vis des effets de matrice, tout en ne requérant qu'un unique étalon.

Si ces approches permettent d'améliorer les performances de la CF-LIBS au prix d'une application un peu plus contraignante, elles ne se prêtent toutefois que difficilement à la quantification de traces ou à l'analyse de matrices complexes avec des raies mal connues ou avec de fortes densités de raies spectrales telles que l'uranium et le plutonium [63], [64]. Pour de tels objectifs, la démarche de transfert d'étalonnage peut être envisagée.

### Corriger le signal pour supprimer les effets de matrice : le transfert d'étalonnage

#### Principe du transfert d'étalonnage

En spectrométrie, dans de nombreux cas, un étalonnage réalisé sous certaines conditions expérimentales précises ne pourra pas être utilisé tel quel sous d'autres conditions. La modification de la température ou de la pression ambiante, le vieillissement ou le changement d'instrument sont autant de facteurs qui peuvent invalider le premier étalonnage réalisé. Dans ce cas, plutôt que de faire un nouvel étalonnage, il peut s'avérer plus simple de trouver un moyen d'adapter le premier aux nouvelles conditions expérimentales. C'est l'idée du transfert d'étalonnage.

Cette notion est assez mal définie car applicable à de nombreux cas très différents, mais c'est en spectrométrie infrarouge que l'on peut trouver le plus de références. En raison de la diversité des instruments et des applications de cette spectrométrie, la question du transfert d'étalonnage d'un instrument à un autre s'est posée à plusieurs reprises. Dans la plupart des cas, des méthodes de chimométrie basées sur des régressions univariées ou multivariées ont été choisies [65]–[67]. Dans ce contexte, le transfert d'étalonnage est décrit par Mark et Workman [68] comme le fait de créer un modèle d'étalonnage sur un instrument et de l'appliquer sur des échantillons mesurés sur un autre instrument (« *to create a calibration model on one instrument and apply it to samples measured on a different instrument* »). Ils décrivent également les principes, enjeux et limitations de cette démarche.

En LIBS, il existe beaucoup moins de documentation sur de tels transferts d'étalonnage. Citons cependant López-Moreno et al. [69], [70] qui ont utilisé une fonction de transfert linéaire pour analyser des échantillons sous haute température à partir d'un étalonnage réalisé à température ambiante. Plus récemment, Yang et al. [71] ont pu améliorer des étalonnages obtenus sur seulement quatre échantillons à haute température à l'aide de mesures réalisées sur quinze échantillons à température ambiante. Le but en est de pouvoir réduire les coûts de développement analytique pour des mesures à haute température. Dans le même ordre d'idées, on peut citer Boucher et al. [72] qui utilisent des transferts d'étalonnage pour compenser les variations de conditions expérimentales entre l'instrument ChemCam du rover Curiosity sur la planète Mars et le laboratoire sur Terre. Le problème de la correction des effets de matrice est tout à fait différent, mais ces exemples illustrent tout de même bien l'intérêt fondamental de la démarche de transfert d'étalonnage : **s'épargner la nécessité de réaliser un étalonnage, processus long et minutieux par essence, dans des conditions expérimentales qui le rendraient encore plus complexe à mettre en place.**

#### Le transfert d'étalonnage : une voie alternative vers la correction des effets de matrice en LIBS

La LIBS est très sensible aux effets de matrice, ce qui impose a priori de réaliser un étalonnage pour chaque analyte à quantifier, et ceci dans chacune des matrices rencontrées. Dans le cas où ceci n'est pas possible pour une certaine matrice d'intérêt, que ce soit par manque d'échantillons ou par

difficulté de mise en œuvre, la démarche de transfert d'étalonnage à partir de matériaux simulant peut s'avérer particulièrement intéressante. En effet, la réalisation des étalonnages sur simulants peut permettre d'évaluer quantitativement les performances atteignables pour la quantification de telle ou telle impureté, à condition toutefois que ces simulants soient suffisamment représentatifs de la matrice d'intérêt, de sorte que le transfert d'étalonnage soit le plus simple possible.

L'idée est alors analogue à ce qui a été décrit au-dessus. Cependant, la source des variations entre les étalonnages n'est pas la même, et la façon de traiter ces variations ne le sera pas non plus : ici, nous nous intéressons à des variations entre différents matériaux, avec l'idée de pouvoir déterminer la concentration d'un élément dans un certain matériau à partir d'un étalonnage réalisé dans un autre. Or, on l'a dit, les effets de matrice en LIBS sont un phénomène complexe et multifactoriel, dont l'influence exacte sur le signal obtenu est difficile à prédire. Une approche pratique consiste alors à déterminer un certain nombre de paramètres mesurables et représentatifs des variations d'une matrice à une autre, paramètres qui sont donc responsables des écarts de pente des étalonnages dans différentes matrices. Il s'agit ensuite d'utiliser ces paramètres pour normaliser le signal de façon à faire disparaître les effets de matrice, comme illustré en Figure 14.

**Le résultat attendu suite à cette démarche est de passer, pour chacun des analytes, d'une droite d'étalonnage pour chaque matrice à une seule droite d'étalonnage commune à toutes les matrices.**

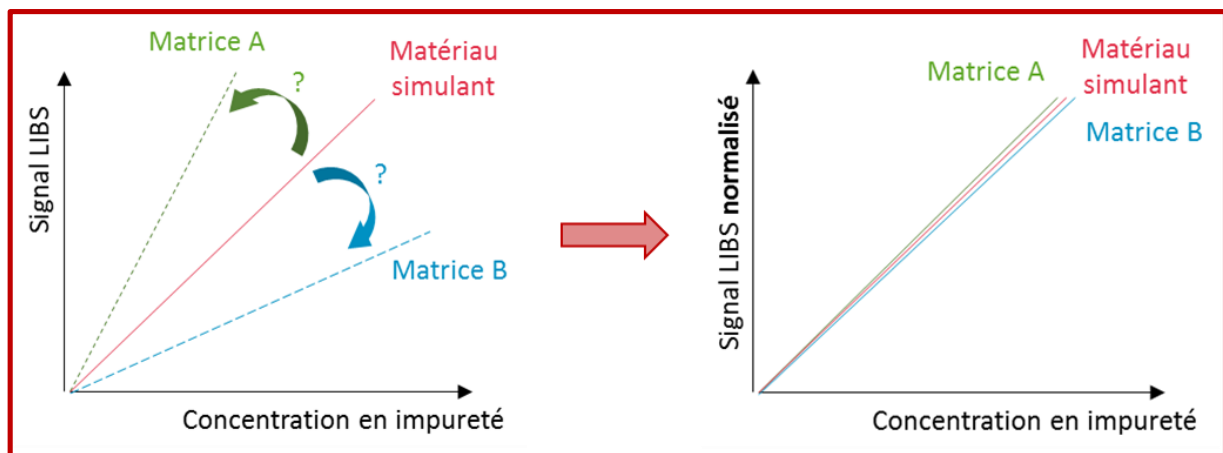


Figure 14 : Principe du transfert d'étalonnage dans le contexte de la correction des effets de matrice.

De telles approches ont été utilisées à de nombreuses reprises dans la littérature. Notons avant tout que deux cas peuvent être envisagés :

- Celui que nous venons de décrire, où une normalisation du signal doit permettre d'unifier plusieurs étalonnages réalisés distinctement, chacun dans une matrice précise ;
- Celui où un unique étalonnage est réalisé à partir de plusieurs échantillons de matrices diverses. La normalisation du signal permet alors d'obtenir un étalonnage bien corrélé aux données, là où le signal brut n'y suffit pas (Figure 15).

La première démarche nécessite davantage d'échantillons mais permet, comme on l'a dit plus haut, de travailler de manière exhaustive sur simulants en y réalisant l'ensemble du développement analytique. Quoi qu'il en soit, les paramètres correctifs à déterminer sont les mêmes, et nous confondrons donc ces deux démarches dans le paragraphe suivant.

Afin de corriger les effets de matrice, le signal LIBS peut être normalisé de différentes façons :

- **D'abord, par un autre signal directement issu du spectre [73]** : cela peut notamment être une raie d'un élément dont la concentration est identique dans tous les échantillons, qu'il s'agisse d'une raie de la matrice (si les échantillons ont des matrices de composition proche) ou d'une autre impureté. Par exemple, au cours d'une thèse soutenue en 2013, Rosado [74] a pu

corriger les effets de matrice dans le cadre de la quantification de divers éléments métalliques en solution aqueuse. Pour ce faire, il a normalisé le signal LIBS par l'intensité d'une raie d'hydrogène, élément présent en concentration identique dans les différentes matrices analysées, toutes étant des solutions aqueuses. **C'est la méthode dite de l'étalonnage interne, également étudiée dans les travaux précédents** [1]. De même, Labutin et al. [75] ont pu améliorer d'un facteur huit la limite de détection du chlore dans des bétons en normalisant son signal par celui d'une raie de magnésium. La normalisation a alors permis de corriger non seulement les effets de matrice, mais également les variations d'énergie tir-à-tir du laser. Dans le même but, grâce à une normalisation par l'intensité du fond spectral, signal représentatif de la densité électronique du plasma [76], certains auteurs ont obtenu une amélioration des limites de détection d'impuretés ainsi que de la linéarité des étalonnages. Et ce dans différents types de matériaux tels que des échantillons de sol [76], de bronzes [77] et des aérosols [76]. Il est également possible de normaliser le signal d'une raie par l'intensité totale du spectre. C'est ce qu'a fait notamment J. A. Bolger [78] afin de corriger des effets de matrice au sein d'un même échantillon, effets causés par les irrégularités de la surface de celui-ci, irrégularités nuisibles pour les applications de cartographie, notamment. Enfin, signalons l'existence des méthodes chimiométriques, et plus précisément des régressions multivariées qui consistent à utiliser des outils statistiques pour construire des étalonnages tenant compte de l'ensemble du spectre, et non de l'intensité d'une unique raie d'émission. Citons par exemple Clegg et al. [79] qui ont analysé des échantillons de différentes roches et obtenu, par la méthode PLS (*Partial Least Squares*), des étalonnages bien plus robustes que par des méthodes plus conventionnelles. De même, la thèse de Maria El Rakwe [25] a développé des méthodes d'analyses multivariées tenant compte notamment du caractère transitoire du plasma LIBS, intégrant ainsi la dimension temporelle là où la PLS, par exemple, ne considère que des jeux de spectres à un instant précis.

- **D'autre part, le signal LIBS peut être normalisé par une grandeur mesurée indépendamment du spectre, mais représentative des caractéristiques de l'ablation ou du plasma.** Par exemple, Gornushkin et al. [80] ont utilisé une normalisation du signal par la densité surfacique de poudres de composition variées, aussi bien organiques qu'inorganiques, déposées sur du ruban adhésif, afin d'atténuer avec succès les effets de matrice pour la quantification de magnésium dans ces poudres. De la même manière, Huang et al. [81] ont montré une corrélation entre le signal LIBS et l'intensité du courant induit par le plasma lorsque celui-ci est créé entre deux électrodes. La normalisation par l'intensité du courant a alors permis de corriger les effets de matrice dans différents sels. Les auteurs suggèrent que cette normalisation aurait permis de prendre en compte des variations à la fois de la masse ablatée et de la température du plasma.
- Pour finir, il est possible de normaliser le spectre LIBS par des caractéristiques du plasma, mesurées notamment de manière indirecte à partir du spectre. Ainsi, Panne et al. [82], [83] ont pu améliorer la linéarité d'étalonnages dans des échantillons de verres en normalisant le signal LIBS par la température et la densité électroniques du plasma. De la même manière, Chaléard et al. [27] ont corrigé avec succès des effets de matrice issus de différents métaux (laiton, aluminium et acier) en combinant ce point et le précédent : ils ont normalisé le signal LIBS par le signal acoustique, mesuré par un microphone à proximité du plasma et proportionnel à la masse ablatée [73], ainsi que par la température d'excitation du plasma, celle-ci ayant été évaluée à l'aide d'un rapport de deux raies d'émission. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 15. On y constate des effets de matrice très clairs entre le bronze d'une part, l'aluminium et l'acier d'autre part, effets menant à deux étalonnages distincts. La normalisation a permis d'unifier ces deux étalonnages.

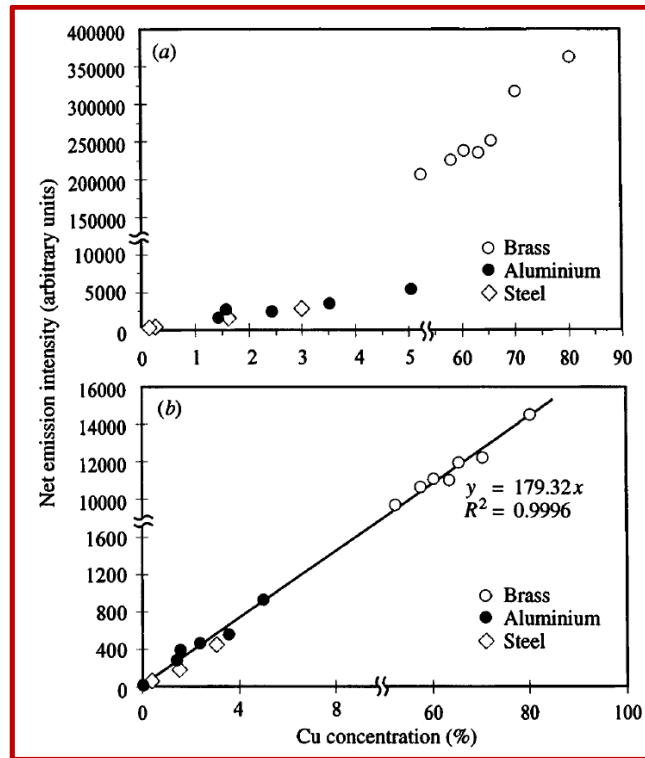


Figure 15 : Intensité de la raie de Cu (510,55 nm) en fonction de la concentration en Cu dans différentes matrices : laiton, aluminium et acier. a) intensité brute, b) intensité normalisée par le signal acoustique et la température d'excitation du plasma. [27]

### I.2.a.iv Conclusion partielle : l'importance des caractéristiques du plasma

On rappelle que l'objectif de nos travaux est de développer la quantification d'impuretés métalliques par LIBS dans les matériaux nucléaires uranium et plutonium sur des lignes de production, et ce à partir de matériaux simulants.

Cette démarche implique de surmonter les effets de matrice qui surviennent lors du transfert de la méthode de quantification d'un matériau vers un autre.

On a vu que les leviers sont nombreux qui permettent de minimiser l'apparition de ces effets de matrice ou de les corriger le cas échéant. Le choix du laser, la mise en forme de l'échantillon et la façon de réaliser le développement analytique sont autant de moyens que l'on peut utiliser pour atteindre cet objectif.

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour nos travaux mettront en œuvre des lasers UV, à 266 nm, avec des dispositifs de focalisation permettant des éclaircissements élevés, de plusieurs dizaines de GW/cm<sup>2</sup>. Ceci est donc conforme aux recommandations que l'on a pu tirer de la littérature sur le sujet.

En ce qui concerne la mise en forme des échantillons, notre objectif implique de limiter au maximum leur préparation, aussi ne peut-on se permettre de recommandations précises à ce sujet. Notons toutefois que la nature métallique des échantillons cibles a permis de limiter le choix des simulants à ce type de matériaux. Ainsi, le travail sur des métaux purs ou des alliages de référence devrait limiter les problèmes liés aux imperfections des matériaux en termes d'homogénéité ou d'état de surface.

D'autre part, nous avons choisi de mettre en œuvre une démarche de transfert d'étalonnage : il s'agira donc de développer la quantification des impuretés cibles dans des matériaux simulant l'uranium et le plutonium, puis de trouver des facteurs correctifs permettant d'unifier dans un premier temps les étalonnages issus des différents simulants, et dans un second temps d'utiliser cet étalonnage unifié pour quantifier des impuretés directement dans les matériaux nucléaires. En effet, on l'a évoqué

plus haut, les méthodes autocalibrées ne se prêtent guère à l'étude de matrices complexes telles que les matériaux nucléaires ainsi qu'à l'analyse de traces. Il faut noter que l'approche du transfert d'étalonnage est d'autant plus justifiée dans le cas des matériaux uranifères et plutonifères, dans la mesure où les étalons sont peu ou pas disponibles pour ce type de matériaux, qui plus est lorsque l'on s'intéresse à plusieurs analytes. En outre, contrairement à d'autres applications pour lesquelles des étalons n'existent pas non plus (matériaux biologiques ou géologiques par exemple), nous restons dans le champ de l'analyse de matériaux métalliques, pour lesquels l'interaction laser-matière repose qualitativement sur les mêmes phénomènes d'un matériau à un autre. Ceci est supposément favorable à la construction d'un modèle de transfert d'étalonnage.

Toutefois, un transfert d'étalonnage basé sur un étalonnage interne ne peut s'appliquer dans notre cas : nos différentes matrices n'ont aucun élément majeur en commun en concentration constante ni même proche. Il est donc nécessaire de chercher une autre voie de normalisation du signal. Or, certains paramètres évoqués précédemment ne sont pas non plus adéquats pour nos travaux, qui traitent de matrices métalliques solides et ne posent donc pas les mêmes problèmes que des poudres ou des liquides : ainsi, la normalisation par la densité surfacique, liée à la masse ablatée par le laser lorsque l'on considère un échantillon sous forme de poudre, n'aurait pas de sens pour un matériau massif.

**Au cours de la thèse précédente [1], une démarche de transfert d'étalonnage basée sur la masse ablatée a été mise en œuvre : celle-ci a été mesurée directement à partir du volume des cratères, puis utilisée pour normaliser le signal LIBS des étalonnages de différents analytes.**

Comme on peut le voir sur la Figure 16, cette normalisation n'a pas suffi à annuler les effets de matrice, puisque, si tel était le cas, on aurait dû obtenir une seule droite d'étalonnage commune à toutes les matrices. Notons que l'incertitude sur la détermination de la masse ablatée était relativement faible. Ces résultats peuvent donc s'expliquer par le fait que la masse ablatée n'est pas le seul paramètre variant d'une matrice à une autre. Cette affirmation peut cependant être nuancée par deux éléments. D'abord, la masse mesurée correspond à la différence entre les volumes de matière déplacée au-dessous (le cratère) et au-dessus (la « couronne » entourant le cratère) de la surface, et la matière redéposée en périphérie du cratère a une densité moins élevée que celle du matériau massif, faussant éventuellement cette mesure. Ensuite, la fraction de masse ablatée qui est vaporisée et potentiellement émissive dans le plasma, c'est-à-dire la fraction donnant le signal LIBS, est inconnue, et elle pourrait dépendre du matériau.

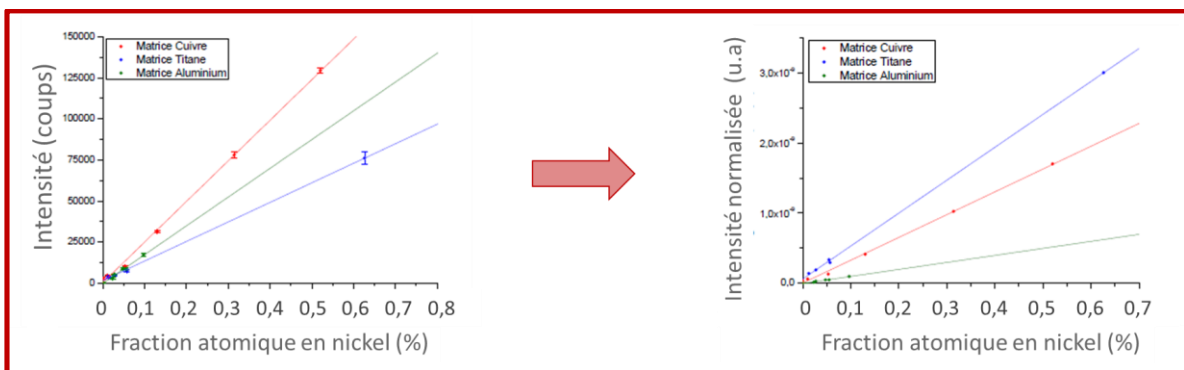


Figure 16 : Tentative de correction des effets de matrice via la normalisation du signal par la masse ablatée. L'étalonnage de la mesure du nickel dans trois matrices est représenté avec le signal LIBS du nickel brut (à gauche) et normalisé par la masse ablatée (à droite). Adapté de [1]

Ainsi, l'étude d'autres travaux sur les effets de matrice en LIBS nous a amenés à nous pencher sur d'autres critères de normalisation possibles, c'est-à-dire sur d'autres paramètres mesurables qui varient d'une matrice à une autre mais qui ne dépendent pas de la concentration des éléments mineurs que nous cherchons à quantifier. En particulier, au-delà des différences d'ablation que l'on peut prendre en compte en normalisant le signal par la masse ablatée, les effets de matrice en LIBS se

traduisent également par des variations des caractéristiques du plasma d'ablation, telles que sa température et sa densité électroniques ou encore l'évolution de ces différents paramètres dans le temps. Ainsi, plusieurs groupes ont utilisé la mesure de ces paramètres dans le but de normaliser le signal LIBS et de corriger les effets de matrice [24], [26], [27], [82]–[84] avec des résultats variables selon les cas et selon les matrices étudiées. La méthode semble globalement prometteuse pour notre cas, et c'est pourquoi nous avons décidé d'orienter notre démarche de correction vers la caractérisation du plasma d'ablation et la normalisation du signal LIBS par ses paramètres.

## I.2.b La caractérisation du plasma LIBS

On a montré que les effets de matrice constituent un obstacle majeur vis-à-vis du développement d'une méthode de quantification d'impuretés par LIBS, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit de travailler à partir de matériaux simulants. En effet, pour plusieurs raisons que nous avons évoquées, les méthodes de quantification sans étalonnage peuvent ne pas être suffisantes. Or, nous avons également vu que l'étalonnage d'un analyte réalisé avec des échantillons d'une certaine matrice ne sera pas facilement transposable à une autre matrice : leurs pentes seront différentes à cause des réponses différentes de ces deux matrices au rayonnement laser. Enfin, on a pu constater que des normalisations adéquates du signal LIBS pouvaient permettre de corriger ces écarts de pente, tout en remarquant qu'il n'était pas toujours suffisant de ne tenir compte que de la masse ablatée comme seul paramètre représentatif des effets de matrice, malgré sa supposée prépondérance.

Pour parfaire la correction des effets de matrice par un transfert d'étalonnage, il est donc nécessaire de tenir compte des variations des caractéristiques du plasma qui peuvent survenir lors de l'ablation de matrices différentes. À cette fin, il convient avant toute chose de déterminer précisément lesquelles de ces caractéristiques peuvent être représentatives des effets de matrice, et par quels moyens il est possible de les mesurer

### I.2.b.i L'équilibre thermodynamique local

#### Définitions

La démarche de transfert d'étalonnage requiert une caractérisation précise du plasma LIBS. L'idée sous-jacente est de décrire le plus exactement possible ce plasma afin de comprendre et de corriger les effets de matrice. Cependant, une telle description réclamerait une connaissance exacte de la distribution des populations des différents niveaux électroniques atomiques et ioniques, ainsi que des électrons libres dans le plasma. Ceci peut être envisageable via une modélisation dans laquelle on prendrait en compte tous les processus se produisant dans le plasma, tels que la photoionisation, l'ionisation par collision, le Bremsstrahlung ou encore les différents mécanismes d'excitation et de désexcitation. C'est ce que l'on appelle un modèle collisionnel-radiatif.

Dans le cadre d'un plasma multiélémentaire, inhomogène et transitoire, cela devient une tâche ardue, poussant la communauté LIBS à privilégier une approche thermodynamique du problème. Dans cette approche, la seule connaissance de quelques paramètres tels que les températures électronique, d'excitation et d'ionisation, ainsi que la densité électronique, est nécessaire pour décrire le système [4], [85]–[87].

Le cas idéal est celui d'un plasma à l'Équilibre Thermodynamique Complet (ETC), qui correspond à un plasma où tous les processus d'échange d'énergie entre ses différents éléments sont contrebalancés par leurs processus inverses. Le plasma est alors parfaitement caractérisé par sa température, alors commune à toutes les espèces, et par sa densité. Ces grandeurs sont uniformes et constantes dans le temps. De plus, un système de quatre équations décrit alors le plasma : il s'agit de l'équation de Saha, des distributions de Maxwell et de Boltzmann et de la loi de Planck. [4]

Cependant, le plasma LIBS est par essence inhomogène et transitoire : les mécanismes de l'ablation laser font qu'on y trouve des gradients de température et de densité traduisant une décroissance de ces paramètres du centre vers la périphérie du plasma [88]–[90]. De plus, ils varient dans le temps, le plasma gagnant en volume suite à l'onde de choc initiale issue de l'ablation, et se refroidissant rapidement après la fin de l'impulsion laser [91]. Il est donc irréaliste de supposer que le plasma se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique complet, où température et densité seraient uniformes. Toutefois, une hypothèse classique en LIBS consiste à supposer que dans une tranche temporelle donnée, tout point du plasma est en état d'Équilibre Thermodynamique Local (ETL) [87]. Cela revient à considérer que, dans tout volume infinitésimal du plasma, les variations spatiales et temporelles de température et de densité électronique sont négligeables, ce qui requiert que les processus radiatifs soient négligeables devant les processus collisionnels dans le plasma : l'excitation et la désexcitation des atomes sont alors essentiellement dues à des collisions électrons-atomes. **Dans ce cas, il est possible de définir une température unique pour toutes les espèces présentes dans le plasma, et ce dernier se trouve décrit correctement par les distributions de Maxwell-Boltzmann, de Boltzmann ainsi que par la loi de Saha, en dépit de l'absence d'équilibre thermodynamique complet** [3], [4], [8].

- **La loi de Maxwell-Boltzmann** décrit la fonction de répartition des vitesses  $v$  de particules de masse  $m$  (en kg) dans un gaz à une température  $T$  (en K) :

$$F(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{\left( \frac{-mv^2}{2k_B T} \right)} \quad (1.6)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann (en J.K<sup>-1</sup>).

- **La loi de Boltzmann** donne la distribution de population des électrons sur les différents niveaux d'énergie d'une espèce :

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{Z(T)} e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \quad (1.7)$$

où l'indice  $i$  désigne un niveau d'énergie,  $n_i$  la densité volumique du niveau  $i$ ,  $n = \sum_k n_k$  la densité volumique totale,  $E_i$  l'énergie du niveau  $i$ ,  $g_i$  le degré de dégénérescence du niveau  $i$ ,  $Z(T)$  la fonction de partition de l'espèce, exprimée par  $Z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}$ .

- **La loi de Saha** exprime l'équilibre des états d'ionisation successifs  $z$  et  $z+1$  d'un même élément :

$$\frac{n_{z+1}}{n_z} n_e = \frac{2}{\Lambda^3} \frac{Z_{z+1}(T)}{Z_z(T)} e^{\frac{-\Delta_z}{k_B T}} \quad (1.8)$$

où  $n_z$  et  $n_{z+1}$  sont les densités volumiques de l'élément considéré dans ces deux états d'ionisation,  $n_e$  la densité électronique (en m<sup>-3</sup>),  $\Delta_z$  le potentiel d'ionisation de l'état  $z$  à l'état  $z+1$  (en J), et  $\Lambda$  la longueur d'onde thermique de De Broglie (en m), définie par :  $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$  avec  $m$  la masse d'un électron.

Notons que, si l'ETL implique une température commune à toutes les espèces, celle-ci ainsi que les densités des différentes espèces ne sont toutefois plus uniformes dans le plasma.

L'ETL étant lié à une dominance des processus collisionnels, son existence sera favorisée dans des plasmas à forte densité. Ainsi, un critère souvent utilisé en LIBS est celui dit de McWhirter [92] : en se basant sur le fait que l'ETL ne peut être vérifié qu'en régime fortement collisionnel, il donne une valeur limite de la densité électronique  $n_e$  au-dessus de laquelle l'ETL peut être vérifié :

$$n_e [cm^{-3}] \geq 1,6 \times 10^{12} \sqrt{T [K]} (\Delta E [eV])^3 \quad (1.9)$$

où  $\Delta E$  est le plus grand écart d'énergie parmi tous les niveaux électroniques considérés.

Si ce critère est souvent cité en LIBS, il convient de rappeler qu'il n'est suffisant que dans le cadre de plasmas stationnaires, ce qui n'est pas le cas d'un plasma LIBS. Ainsi, dans ce contexte, le critère de McWhirter devient nécessaire mais non suffisant pour assurer l'ETL. Il présente néanmoins l'intérêt d'être particulièrement aisé à utiliser.

Cristoforetti et al. [87] discutent en détail les conditions d'existence de l'ETL, au-delà de ce premier critère. Ils y adjoignent notamment deux autres critères, portant respectivement sur les caractères transitoire et inhomogène du plasma LIBS. Le premier implique que le temps de relaxation du plasma, c'est-à-dire le temps nécessaire à l'établissement des équilibres de Boltzmann et de Saha, doit être court devant les variations des paramètres thermodynamiques du plasma. Le second, que la longueur de diffusion des espèces du plasma pendant une durée de l'ordre du temps de relaxation doit être faible devant les distances caractéristiques des variations des mêmes paramètres thermodynamiques. De tels critères étant rarement pris en compte, les auteurs rappellent quelques considérations importantes. D'abord, les caractéristiques des plasmas LIBS font que l'ETL n'est souvent qu'approchable, aussi la question « le plasma est-il à l'ETL ? » devient-elle moins pertinente que « À quel point s'en approche-t-il ? » À ceci s'ajoute le fait que certaines espèces peuvent mener à un plasma plus proche de l'ETL que certaines autres. Par exemple, leurs configurations électroniques font que la plupart des éléments métalliques approcheront plus facilement l'ETL que la plupart des éléments non-métalliques [87].

### Impact analytique de l'hypothèse de l'ETL

**Même dans un cas où les équations précédentes ne décrivent qu'approximativement le plasma d'ablation, elles permettent d'identifier des paramètres représentatifs des effets de matrice :**

Supposons une analyse où il est question de déterminer la fraction massique  $C_X$  en un élément chimique  $X$  dans un échantillon.

L'intensité d'une raie d'émission de l'espèce  $X$  à un degré d'ionisation  $z$  ( $z=0$  ou  $1$ ) est issue de la loi de Boltzmann et décrite par l'équation (1.10), déjà présentée à la section I.1.b.i :

$$I_{ij,X} = F(\lambda) \times \frac{hc}{\lambda} \times N_{z,X} \times \frac{g_{i,X} A_{ij,X}}{Z(T)} e^{\frac{-E_{i,X}}{k_B T}} \quad (1.10)$$

où  $F(\lambda)$  est un facteur expérimental correspondant à l'efficacité du système de collecte et de détection à la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm) étudiée,  $h$  la constante de Planck (en J.s),  $c$  la célérité de la lumière dans le vide (en  $m.s^{-1}$ ),  $N$  le nombre d'atomes (ou d'ions, pour une raie ionique) de l'espèce considérée présents dans le plasma,  $g_i$  la dégénérescence du niveau  $i$ ,  $A_{ij}$  la probabilité de transition (aussi appelée coefficient d'Einstein, en  $s^{-1}$ ),  $T$  la température du plasma (en K),  $Z(T)$  sa fonction de partition à cette température,  $E_i$  l'énergie du niveau supérieur  $i$  de la transition (en eV) et  $k_B$  la constante de Boltzmann (en  $J.K^{-1}$ ).



La construction d'un étalonnage repose sur une relation de proportionnalité entre  $I_{ij,X}$  et la concentration  $C_X$  de l'analyte, qui apparaît à travers  $N_{z,X}$ . Une hypothèse implicite est donc faite, qui est de supposer que les autres paramètres de cette expression ne varient pas lors de l'analyse successive des différents étalons. Or ceci n'est pas exact, à plus forte raison si les étalons sont de natures très différentes : c'est là que résident les effets de matrice.

Plus précisément, les termes de l'équation (1.10) peuvent être classés en plusieurs catégories :

- Les constantes physiques  $h$ ,  $c$  et  $k_B$  ;
- Les termes qui dépendent uniquement du dispositif expérimental ou de la raie considérée : il s'agit des paramètres spectroscopiques  $\lambda$ ,  $g_{i,X}$ ,  $A_{ij,X}$  et  $E_{i,X}$ , ainsi que de la fonction de partition  $Z$  et le terme  $F(\lambda)$  ;
- Ceux qui sont susceptibles de varier d'un échantillon à un autre à cause des différences qui peuvent survenir en termes d'interaction laser-matière et laser-plasma (voir section I.1.b.ii). Il s'agit de  $T$  et de  $N_{z,X}$ , qui dépend notamment de la masse ablatée  $m_a$  et de la densité électronique  $n_e$ . Dans ce modèle de l'émission d'une raie spectrale, ce sont ces paramètres qui traduisent les effets de matrice.

Pour comprendre plus précisément comment interviennent les caractéristiques de l'ablation et du plasma dans l'intensité d'une raie d'émission, il faut décomposer le terme  $N_{z,X}$  :

Dans l'hypothèse d'un plasma où les espèces ionisées plus d'une fois se trouvent en quantités négligeables dans le plasma, le nombre total d'atomes et d'ions de l'espèce  $X$  peut s'écrire ainsi :

$$N_X = N_{0,X} + N_{1,X} \quad (1.11)$$

où  $N_{0,X}$  et  $N_{1,X}$  sont les populations des espèces  $X$  neutres et ionisées, respectivement.

Et c'est cette quantité totale  $N_X$  qui s'avère proportionnelle à la concentration massique  $C_X$  :

$$N_X = \frac{m_a C_X N_A}{M_X} \quad (1.12)$$

où  $m_a$  est la masse d'échantillon ablatée par le laser,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $M_X$  la masse molaire de l'élément  $X$ .

Les deux équations précédentes permettent alors d'écrire :

$$N_{0,X} \left( 1 + \frac{N_{1,X}}{N_{0,X}} \right) = \frac{m_a C_X N_A}{M_X} \quad (1.13)$$

En exprimant  $\frac{N_{1,X}}{N_{0,X}}$  à l'aide de la loi de Saha (équation 1.8), l'équation (3) devient alors :

$$N_{0,X} = \frac{m_a C_X N_A}{M_X \left( 1 + \frac{1}{n_e} \frac{2}{\Lambda^3} \frac{Z_1(T)}{Z_0(T)} \exp\left(\frac{-\Delta_Z}{k_B T}\right) \right)} \quad (1.14)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation de l'intensité d'une raie (1.10), l'intensité d'une raie d'émission d'une espèce neutre peut alors s'exprimer comme suit :

$$I_{ij,X} = c_X F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{m_a N_A}{M_X \left( 1 + \frac{1}{n_e} \frac{2}{\Lambda^3} \frac{Z_{1,X}(T)}{Z_{0,X}(T)} e^{\left(\frac{-\Delta_Z}{k_B T}\right)} \right)} \frac{g_{i,X} A_{ij,X}}{Z_{0,X}(T)} e^{\frac{-E_{i,X}}{k_B T}} \quad (1.15)$$

Pour simplifier cette expression, on va considérer les notations suivantes :

$$B = \frac{1}{Z_{0,X}(T)} e^{\frac{-E_{i,X}}{k_B T}}$$

$$\text{Et } S = \frac{1}{n_e} \frac{2}{\Lambda^3} \frac{Z_{1,X}(T)}{Z_{0,X}(T)} \exp\left(\frac{-\Delta_Z}{k_B T}\right) = \frac{1}{1-\alpha}$$

où  $\alpha$  est le taux d'ionisation de l'espèce  $X$ , défini par :

$$\alpha = \frac{N_{1,X}}{N_{0,X} + N_{1,X}}$$

Ces notations ont été choisies ainsi car ces deux facteurs proviennent respectivement des lois de Saha et de Boltzmann.

**$S$  dépend de la température et de la densité électronique du plasma.**

**$B$  dépend de la température, mais pas de la densité électronique.**

Avec ces notations, l'équation précédente est simplifiée :

$$I_{ij,X} = c_X F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{m_a N_A}{M_X (1+S)} g_{i,X} A_{ij,X} B \quad (1.16)$$

**Ainsi, dans l'hypothèse de l'ETL, l'intensité d'une raie d'émission est bien proportionnelle à la concentration de l'espèce considérée. Toutefois, dans cette relation de proportionnalité, des facteurs surviennent qui font intervenir la masse ablatée, la température du plasma et sa densité électronique. Or, lors de l'étude de matrices différentes, les variations dans l'interaction laser-échantillon font que ces trois paramètres peuvent être différents d'une matrice à une autre.**

Lors d'un étalonnage, il devient donc possible de corriger les effets de matrice en normalisant le signal analytique par  $m_a$ ,  $T$  et  $n_e$ . Au lieu de tracer l'intensité d'une raie en fonction de la concentration de l'analyte, on tracera plutôt :

$$\frac{I_{ij,X}(1+S)}{B m_a} = f(c_X) = c_X F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{N_A}{M_X} g_{i,X} A_{ij,X} \quad (1.17)$$

Avec cette expression, le coefficient de proportionnalité qui existe entre l'intensité corrigée d'une raie et la concentration en son espèce émettrice ne dépend alors plus de la matrice dans laquelle celui-ci se trouve, mais uniquement du dispositif expérimental ainsi que de l'espèce et de la raie considérées.

**Pour résumer, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local permet d'identifier trois paramètres traduisant les effets de matrice, à savoir la masse ablatée  $m_a$ , la température  $T$  du plasma et sa densité électronique  $n_e$ . Une normalisation adéquate du signal analytique, telle que présentée ci-dessus, est censée permettre de corriger les effets de matrice en réalisant un transfert d'étalonnage. Plusieurs étalonnages d'un même analyte réalisés dans différents matériaux**

devraient, avec cette normalisation, être confondus. Ainsi, un étalonnage réalisé sur un métal quelconque devrait pouvoir être utilisé pour analyser des matériaux nucléaires, à condition toutefois de conserver les mêmes conditions expérimentales.

Remarquons deux choses :

- Cette démarche optimiste est renforcée par le fait que nous ne nous intéressons qu'à des matériaux métalliques, qui présentent tous des mécanismes communs dans leur réponse à l'ablation laser.
- Un écart à l'ETL compliquerait significativement les choses : il serait alors impossible de définir une température unique pour toutes les espèces du plasma. Plusieurs températures interviendraient alors dans les équations ci-dessus, à savoir la température électronique  $T_e$  ainsi que la température d'excitation  $T_{exc}$  de chaque espèce considérée. L'existence de l'ETL dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres sera discutée plus en détails dans le chapitre III.

### I.2.b.ii Détermination des paramètres du plasma

Des description exhaustives des différentes méthodes de caractérisation du plasma applicables à la LIBS ont été réalisées à plusieurs reprises, notamment par Hahn et Omenetto [6] ainsi que par Aragón et Aguilera [18]. Afin d'alléger le propos, nous nous limiterons donc ici essentiellement aux quelques méthodes les plus connues et les plus utilisées. Elles présentent notamment l'intérêt d'être des méthodes spectroscopiques, c'est-à-dire ne reposant que sur l'étude des spectres LIBS et ne nécessitant ainsi pas d'appareillage supplémentaire.

#### Mesure de la température

La méthode que nous utiliserons principalement est celle dite du **Diagramme de Boltzmann**, décrite notamment par Wiese [93] et utilisée à de nombreuses reprises par beaucoup d'auteurs en LIBS, parmi lesquels Aragón et Aguilera [18], [91], [94]–[96]. **L'idée fondamentale est que, dans un plasma dont les populations des niveaux d'énergie obéissent à la distribution de Boltzmann, l'intensité  $I_{ij}$  d'une raie d'émission est liée à l'énergie  $E_i$  du niveau supérieur  $i$  de la transition par la relation présentée dans l'équation (1.18), qui n'est autre qu'une réécriture de l'équation (1.10).**

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{F(\lambda)g_iA_{ij}}\right) = -\frac{1}{k_B T}E_i + \ln\left(\frac{hcN_z}{Z(T)}\right) \quad (1.18)$$

Avec les mêmes notations que dans l'équation (1.10).

**En considérant plusieurs raies d'une même espèce ayant des niveaux supérieurs d'énergies différentes, et dont on connaît les paramètres spectroscopiques  $A$  et  $g$ , on peut donc tracer l'expression du membre de gauche de (1.18) en fonction desdites énergies. On obtient alors une droite dont la pente est égale à  $-\frac{1}{k_B T}$ , ce qui permet d'en déduire facilement  $T$ . Un exemple est présenté en Figure 17. L'ordonnée à l'origine, quant à elle, peut apporter une information sur la densité volumique de l'espèce émettrice dans le plasma [94], [97].**

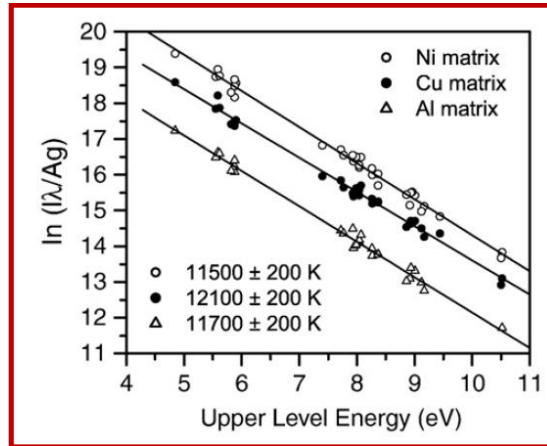


Figure 17 : Diagrammes de Boltzmann obtenus avec des raies de Fe II dans les matrices Ni, Cu et Al. Le plasma est généré par un laser Nd:YAG à 1064 nm et délivrant des impulsions de 100 mJ pendant 4,5 ns, avec un taux de répétition de 20 Hz. Le délai de la mesure est de 3 μs. [24]

Remarquons dès maintenant que le facteur  $F(\lambda)$  peut être difficile à quantifier précisément. Dans nos travaux, nous n'observerons que des gammes spectrales très restreintes, de quelques nanomètres, et négligerons donc sa dépendance en  $\lambda$ , reportant ce facteur dans l'ordonnée à l'origine des diagrammes.

La méthode du diagramme de Boltzmann ne nécessite pas que l'ETL soit vérifié simultanément pour tous les niveaux de toutes les espèces présentes dans le plasma — on parle d'ETL complet —, mais uniquement pour les niveaux d'énergie des raies considérées — on parle alors d'ETL partiel.

L'imprécision sur la température mesurée peut être évaluée à l'aide d'un calcul de propagation d'incertitudes décrit dans l'équation (1.19) et basé sur le cas simple où seulement deux raies sont utilisées pour le diagramme de Boltzmann [18], [98], [99] :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{E_{i,max} - E_{i,min}} \left( \frac{\Delta I_{ij}}{I_{ij}} + \frac{\Delta A_{ij}}{A_{ij}} \right) \quad (1.19)$$

Ce calcul tient compte de trois facteurs : l'incertitude sur l'intensité des raies, celle sur les données spectroscopiques et celle de la régression linéaire liée au plus grand écart d'énergie disponible entre les raies considérées. Ainsi, pour maximiser la précision, il est nécessaire d'utiliser des raies aussi écartées en énergie d'excitation que possible, ce qui confère une grande importance aux raies de haute énergie, qui sont souvent moins nombreuses et moins intenses. Notons toutefois que ce calcul ne prend pas en compte le nombre de raies utilisées pour construire le diagramme de Boltzmann. Il est malgré tout évident qu'assurer une certaine redondance dans le choix des raies permet de pallier les imprécisions qui peuvent survenir sur la mesure de certaines d'entre elles, imprécisions pouvant être dues à des erreurs systématiques — comme l'auto-absorption ou interférences spectrales — ou aléatoires, telles que le bruit de photons (*shot noise*) qui peut survenir lors de la mesure de raies très faibles.

### Mesure de la densité électronique

#### Mesure de l'élargissement Stark

L'élargissement Stark des raies d'émission, décrit dans la section I.1.b.ii, peut permettre de déterminer la densité électronique du plasma [6], [18], [100] : connaissant l'élargissement  $\Delta\lambda_{Stark}^{ref}$  d'une raie à une densité électronique  $n_e^{ref}$  donnée (elle peut avoir été obtenue à l'aide d'une autre

raie ou par une autre méthode), la mesure de l'élargissement  $\Delta\lambda_{Stark}$  dans d'autres conditions expérimentales permet d'y déterminer la densité électronique  $n_e$  par la formule (1.20) :

$$n_e = n_e^{ref} \left( \frac{\Delta\lambda_{Stark}}{\Delta\lambda_{Stark}^{ref}} \right) \quad (1.20)$$

avec les densités électronique généralement exprimées en  $\text{cm}^{-3}$  et les élargissements en nm voire en pm.

Or de nombreuses mesures d'élargissement de ce type sont présentes dans la littérature pour des raies de diverses espèces chimiques, et ont dans certains cas été regroupées en bases de données [101].

Notons que le profil d'une raie est le résultat de plusieurs phénomènes d'élargissement différents (voir section I.1.b.ii). Ainsi, pour mesurer la densité électronique, il est nécessaire de pouvoir distinguer l'élargissement dû à l'effet Stark des autres sources d'élargissement. Pour ce faire, il faut évaluer ces dernières séparément. La composante instrumentale peut être mesurée à l'aide d'une source monochromatique à la même longueur d'onde que la raie souhaitée. Cependant, une telle source n'est pas évidente à obtenir en pratique. Ainsi, l'on peut préférer mesurer la raie d'intérêt dans des conditions expérimentales où les autres sources d'élargissement sont négligeables, que ce soit par un plasma LIBS à faible température et faible densité comme on peut en obtenir sous vide ou vers les derniers instants de l'émission du plasma, ou bien par une source de lumière différente comme une lampe à cathode creuse [102]. L'élargissement Doppler, quant à lui, peut être calculé si la température du plasma est connue. Il est souvent négligeable en regard des autres sources d'élargissement.

Reste alors à obtenir la valeur de l'élargissement Stark à partir de l'élargissement total de la raie LIBS, mesuré expérimentalement, et des élargissements Doppler et instrumental, tous les deux gaussiens.

À cette fin, l'idéal est d'ajuster la raie expérimentale par un profil de Voigt, en fixant sa composante gaussienne à la valeur calculée à partir des élargissements instrumental et Doppler. La valeur de la composante lorentzienne permettant le meilleur ajustement correspondra donc à l'élargissement Stark.

Cependant, un tel ajustement peut être complexe à réaliser si la raie n'est pas bien isolée dans le spectre. C'est particulièrement délicat si le nombre de spectres et de raies à traiter est grand. Il est alors possible d'ajuster un profil plus simple, gaussien ou lorentzien par exemple pour évaluer la largeur totale de la raie, puis d'utiliser des formules de déconvolution qui permettent d'estimer la valeur de l'élargissement lorentzien à partir de celle de la composante gaussienne calculée par ailleurs.

#### Équation de Saha-Boltzmann

Si la température du plasma est connue et l'ETL vérifié, la densité électronique peut être déterminée par le rapport de l'intensité d'une raie atomique et d'une raie ionique d'un même élément [18]. En effet, dans ce cas, les équations de Saha (1.8) et de l'intensité d'une raie (1.10), décrites plus haut, mènent à l'équation (1.21), parfois appelée équation de Saha-Boltzmann :

$$n_e = \frac{2I_{ij}^0 A_{ij}^1 g_i^1 \lambda^0}{I_{ij}^1 A_{ij}^0 g_i^0 \lambda^1} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times e^{\left( \frac{E_i^0 - E_i^1 - \Delta}{k_B T} \right)} \quad (1.21)$$

où les exposants 0 et 1 désignent deux raies émises respectivement par l'espèce neutre et ionisée une fois.  $\Delta$  désigne l'énergie de première ionisation de l'élément considéré.

Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter de mesure de largeur, mesure qui peut être très imprécise dans le cas de raies à faible élargissement Stark. Cependant, l'expression de  $n_e$  par cette équation est très dépendante de la valeur de la température. Toute incertitude sur celle-ci mène donc à une imprécision importante sur  $n_e$ , ce qui amène certains auteurs [103] à considérer que cette méthode est plus adaptée à l'observation de l'évolution temporelle de la densité électronique, plutôt qu'à sa mesure précise à un instant donné.

#### Remarque : notion de température apparente

Qu'il s'agisse de la température ou de la densité électronique, les méthodes décrites reposent sur l'analyse de certaines raies d'émission issues du plasma. De ce fait, elles ne nous renseignent que sur l'endroit précis du plasma d'où ces raies sont émises. Cette remarque est particulièrement importante dans le cas de plasmas inhomogènes tel qu'on en rencontre en LIBS.

En effet, supposons un dispositif expérimental où l'ensemble de la lumière du plasma est collectée en même temps — on peut alors dire que les mesures sont intégrées spatialement.

Dans ce cas, le fait d'obtenir deux températures différentes pour deux espèces ne traduira pas nécessairement un écart à l'ETL comme on pourrait d'abord le penser. Ainsi, Aguilera et Aragón [94] ont obtenu deux températures différentes par des diagrammes de Boltzmann de raies atomiques d'une part et ioniques d'autre part : la température issue des raies ioniques était significativement plus élevée. En couplant ces mesures à d'autres, résolues spatialement, ils ont montré que ces deux températures correspondaient respectivement au centre et à la périphérie du plasma, l'ETL ayant été confirmé par ailleurs. Des travaux antérieurs [89], [104] avaient d'autre part déjà montré que les ions avaient tendance à peupler davantage le centre, plus chaud et dense, tandis que les espèces neutres étaient majoritaires en périphérie du plasma. Les auteurs parlent alors de température « apparente » pour désigner le résultat des mesures intégrées spatialement, celles-ci n'étant pas représentatives de l'ensemble du plasma, mais d'une partie seulement.

**En résumé, le plasma LIBS étant inhomogène par nature, il est illusoire d'espérer y mesurer une unique température et une unique densité électronique — sans même considérer la dimension temporelle. Ainsi, lors de l'usage de méthodes spectroscopiques pour caractériser le plasma, il apparaît primordial de tenir compte de la nature des espèces mises en jeu pour déterminer de quelle zone du plasma leur émission peut être représentative.**

#### I.2.b.iii Conclusion partielle : plasma, ablation et transfert d'étalonnage

On a montré que, dans les conditions de l'équilibre thermodynamique local, **deux paramètres permettent de décrire le plasma LIBS : sa température et sa densité électronique**. Or, à l'instar de la masse ablatée par le laser, ces deux paramètres dépendent de l'interaction laser-échantillon, et n'ont donc pas de raison d'être identiques d'une matrice à une autre. Or ils ont un impact analytique sur le signal LIBS, impact très bien décrit par les équations régissant le comportement du plasma, et **permettent donc de quantifier les effets de matrice**. Comme il est possible de les mesurer par des méthodes spectroscopiques ne requérant pas davantage d'instrumentation que les analyses chimiques en elles-mêmes, il devient envisageable de les utiliser, en plus de la masse ablatée, pour normaliser le signal LIBS afin de compenser les effets de matrice. On peut ainsi espérer réaliser un transfert d'étalonnage, c'est-à-dire unifier plusieurs étalonnages d'un même analyte dans différents métaux, et aboutir ainsi à un unique étalonnage utilisable pour la quantification de cet analyte dans n'importe quel métal.

### I.2.c Modélisation empirique des caractéristiques de l'ablation et du plasma

Le transfert d'étalonnage tel que décrit dans les parties précédentes remplit deux fonctions :

- Tout d'abord celle d'unifier plusieurs étalonnages réalisés sur diverses matrices afin d'augmenter substantiellement le nombre de points de mesures et donc la précision atteignable.
- En outre, et c'est là ce qui motive plus particulièrement nos travaux, il permet d'utiliser des étalonnages d'un analyte réalisés dans diverses matrices pour aboutir à une quantification précise du même analyte dans une autre matrice. Dans le cas qui nous préoccupe, cette dernière est un matériau nucléaire, uranium ou plutonium métal, tandis que les premières sont des métaux conventionnels tels que ceux identifiés au cours de la thèse précédente [1].

Cependant, puisque ce transfert repose sur la normalisation du signal LIBS par des paramètres représentatifs des effets de matrice, à savoir la masse ablatée, la température et la densité électroniques du plasma, il apparaît a priori nécessaire de mesurer ces trois paramètres dans toute matrice vers laquelle on souhaite transférer les étalonnages. Or effectuer ces mesures dans les matériaux nucléaires est tout sauf aisé : outre les contraintes pratiques liées à la nucléarisation des outils de métrologie nécessaires à la mesure de la masse ablatée, la caractérisation du plasma y est également plus délicate du fait de la complexité et du manque de connaissance de leur spectroscopie.

Ceci dit, les caractéristiques de l'ablation et du plasma ne sont que des conséquences de l'interaction laser-matière. Pour un même laser, et plus généralement de mêmes conditions expérimentales, cette interaction ne dépendra donc que du matériau ablaté. Ainsi, il doit être possible de déterminer des relations entre les propriétés physico-chimiques des matériaux et les paramètres de l'ablation et du plasma. Cela pourrait permettre de prédire ces paramètres dans les matériaux pour lesquels il est difficile de les mesurer, tels les matériaux nucléaires.

Sans aller jusqu'à cet objectif de prédiction, plusieurs auteurs ont recherché ce type de corrélations dans divers régimes d'ablation laser. Nous nous limitons ici aux travaux portant sur les métaux, puisqu'ils sont l'objet de notre étude, et que des matériaux très différents pourraient mettre en jeu des mécanismes également différents.

Parmi les premiers d'entre eux, Sallé et al. [105] ont étudié à la fin des années 1990 l'influence de différents paramètres sur l'ablation de différents métaux par laser à excimère UV nanoseconde sous air ambiant. En particulier, il a été constaté que les cratères sont d'autant plus profonds que la température de fusion du matériau est faible. Au cours de la même période, Cabalín et Laserna [39] ont constaté un phénomène analogue en mesurant non pas la profondeur des cratères, mais le seuil d'énergie ou de fluence nécessaire à la formation de plasma à partir de divers métaux, et ce à trois longueurs d'onde de laser différentes : 266 nm, 532 nm et 1064 nm, soit les différents harmoniques d'un laser Nd :YAG. De hautes températures de fusion ou de vaporisation se sont révélées corrélées avec des seuils de plasma plus élevés, c'est-à-dire une ablation plus difficile. Les auteurs suggèrent également l'influence de la conductivité thermique : la faible conductivité du fer et du chrome pourrait selon eux expliquer pourquoi ils présentent des seuils de plasma plus faibles que d'autres métaux (Figure 18) ; la quantité d'énergie pour vaporiser localement l'échantillon serait plus faible à faible conductivité thermique, puisque la chaleur apportée se dissipe alors sur un moins grand volume. En outre, les auteurs remarquent que la réflectivité du matériau ne semble pas avoir d'influence notable, en tout cas pour un laser à 266 nm, résultat qui peut sembler contre-intuitif.

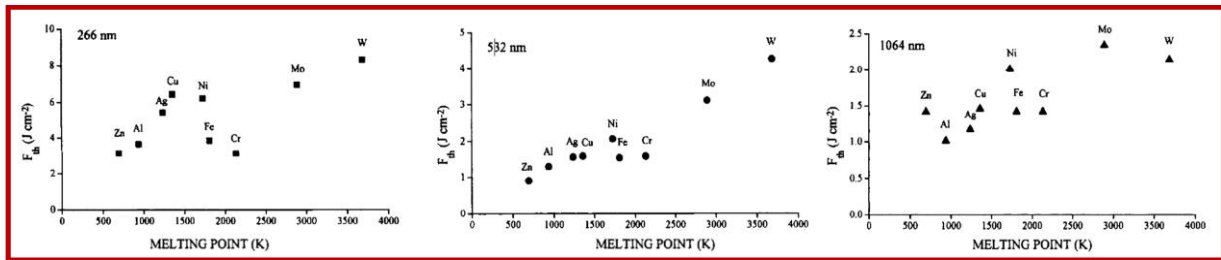


Figure 18 : Corrélation du seuil de fluence pour la formation de plasma avec le point de fusion à différentes longueurs d'onde, pour des impulsions de 5 ns. [39]

Si les propriétés thermiques ont d'abord été privilégiées pour rechercher les paramètres influant sur l'ablation et le plasma, d'autres caractéristiques des matériaux ont également été explorées : comme proposé par Gojani et Yoh [106], en plus des effets thermiques dus au laser, des phénomènes mécaniques liés à la formation d'une onde de haute pression dans l'échantillon peuvent aussi expliquer l'expulsion de matière. Ainsi, les auteurs ont constaté que le volume ablaté lors de l'ablation de différents métaux est corrélé négativement, non seulement à leur température de fusion, mais aussi à leur module d'élasticité, qui est représentatif de la pression nécessaire pour déformer le matériau.

Dans le même ordre d'idées, Cabalín et al. [107] ont obtenu de très nettes corrélations sur différents métaux entre la masse ablatée d'une part, le point de fusion et la dureté d'autre part. Notons que ces résultats ont été obtenus dans des conditions très différentes de ceux présentés plus haut, puisqu'il s'agit de LIBS double-impulsion à 1064 nm sur une surface mouillée par une gouttelette d'eau.

Par ailleurs, López-Claros et al. [108] ont étudié une propriété d'un domaine encore différent : le travail de sortie, c'est-à-dire l'énergie minimum requise pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en-dehors du métal (niveau du vide). C'est une notion étroitement liée à celle d'énergie d'ionisation, quoique relevant de l'échelle, non pas d'un seul atome, mais d'un matériau. Dans le cas d'une ablation femtoseconde à 800 nm de différents métaux et alliages, les auteurs ont trouvé que les métaux à travail de sortie élevé montraient un seuil d'ablation élevé également. Ils remarquent que l'influence prépondérante qu'ils constatent de ce paramètre par rapport aux propriétés thermiques peut être due à l'utilisation d'un laser femtoseconde dans la mesure où de telles impulsions sont trop courtes pour permettre à des effets thermiques de se produire. Ceci est confirmé par Zhang et al. [109] qui ont utilisé la chimométrie pour étudier la variabilité du signal LIBS en fonction de différentes propriétés physico-chimiques de six métaux. Ils ont montré que l'influence des propriétés thermiques était grandement réduite par l'usage d'un laser femtoseconde par rapport à un laser nanoseconde. Quoi qu'il en soit, López-Claros et al. remarquent qu'il est vraisemblablement impossible de trouver des corrélations parfaites à partir d'un seul paramètre : on rejoint donc l'idée développée plus haut, via Gojani et Yoh [106], que l'ablation laser est le fruit de plusieurs processus différents faisant appel à plusieurs propriétés du matériau ablaté.

Si tous les travaux cités jusqu'à maintenant dans cette partie se sont focalisés sur des corrélations entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques de l'ablation laser en elle-même telles que la profondeur des cratères, la masse ou le volume ablaté, ou encore le seuil de fluence nécessaire pour l'ablation, il est intéressant de constater que, dès 1998, Cabalín et Laserna mentionnaient que les propriétés du plasma pouvaient également jouer un rôle dans la compréhension de l'ablation laser [39].

Depuis, certains auteurs se sont également intéressés au plasma.

C'est notamment le cas d'Irimiciuc et al. [110] qui ont étudié le plasma issu de l'ablation femtoseconde de différents métaux. Les mesures ont été réalisées grâce à des sondes de Langmuir, contrairement à la majorité de la littérature sur la caractérisation du plasma en LIBS qui fait majoritairement appel à des méthodes spectroscopiques telles que celles décrites dans la section 1.2.b.ii. Quoi qu'il en soit, les auteurs trouvent des corrélations entre certaines caractéristiques du plasma, notamment la température électronique, et la conductivité électrique des métaux. Cependant, aucune correspondance claire avec les propriétés thermiques n'est relevée, ce qui peut



être lié à l'usage d'un laser femtoseconde, comme expliqué plus haut avec les travaux de López-Claros et al. [108].

Les propriétés mécaniques, quant à elles, semblent bien avoir une influence sur le plasma en plus de celle sur l'ablation. Par exemple, Labutin et al. [111] ont étudié l'influence de la microdureté sur l'ablation nanoseconde de différents alliages d'aluminium et sur le plasma qui en est issu. Ils ont obtenu non seulement une corrélation négative entre cette microdureté et le volume des cratères, comme c'est aussi le cas dans des travaux évoqués plus haut, mais également une corrélation positive et très nette entre la microdureté et la température du plasma obtenue à partir de raies de lithium. Une explication avancée à ce phénomène est que, un matériau plus dur éjectant moins de matière, l'énergie issue du laser permettant le chauffage du plasma sera répartie entre un moins grand nombre de particules. Celles-ci sont donc portées à plus haute température. Cette hypothèse est renforcée par le fait que l'intensité des raies mesurées décroît quand la dureté est plus grande, ce qui correspond également à un plus faible nombre d'atomes émetteurs dans le plasma. Notons par ailleurs que la correspondance entre volume ablaté et microdureté n'apparaît, elle, qu'à partir de cinq tirs au même endroit. En-deçà, il semblerait selon les auteurs que l'ablation soit moins conditionnée par la microdureté que par la nature de la couche d'oxyde de surface, qui ne lui est pas nécessairement corrélée.

Dans le même esprit, Butt et al. ont utilisé des données d'ablation laser publiées par diverses équipes et y ont recherché des corrélations entre divers paramètres représentatifs de l'ablation et du plasma d'une part, et le facteur de Debye-Waller d'autre part [112]. Ce facteur de Debye-Waller, aussi appelé facteur de température et noté  $B$ , décrit l'atténuation des motifs de diffraction de rayons X ou de neutrons liée à la température. Dans un cristal cubique monoatomique, il est notamment lié à la moyenne quadratique de l'amplitude des vibrations atomiques,  $\langle u^2 \rangle$ , par la relation :

$$B = \frac{8\pi^2 \langle u^2 \rangle}{3} \quad (1.22)$$

Les auteurs ont notamment obtenu des corrélations de  $B$  avec les seuils d'énergie et de fluence nécessaires pour l'ablation, avec l'efficacité d'ablation ou encore avec la distribution angulaire des ions dans le plasma, ce qui signifie que le plasma apparaît d'autant plus large que  $B$  est grand.

Enfin, si les travaux précédemment exposés se voulaient essentiellement descriptifs des phénomènes se produisant lors de l'ablation laser, remarquons plusieurs publications récentes visant à utiliser les corrélations obtenues entre la dureté d'un métal et la température électronique du plasma qui en est issu. Messaoud Aberkane et al. [113], [114] ainsi que Ramezian et al. [115] étudient la possibilité de mettre à profit cette connexité pour mesurer la dureté d'un alliage. Ils se limitent à chaque fois à l'étude d'alliages d'une unique composition chimique mais ayant subi des traitements thermiques différents, ce qui peut limiter les effets de matrice par rapport au cas où différents métaux sont considérés. La température est mesurée par diagramme de Boltzmann ou par ratio de raies atomiques et ioniques. Tandis que Messaoud Aberkane et al. ont démontré la faisabilité de cette méthode (voir Figure 19) et ont remarqué qu'un laser infrarouge semble préférable à un laser ultraviolet [114], Ramezian et al. ont montré qu'une bonne correction de l'auto-absorption des raies considérées permettait une estimation plus précise de la dureté de l'alliage.

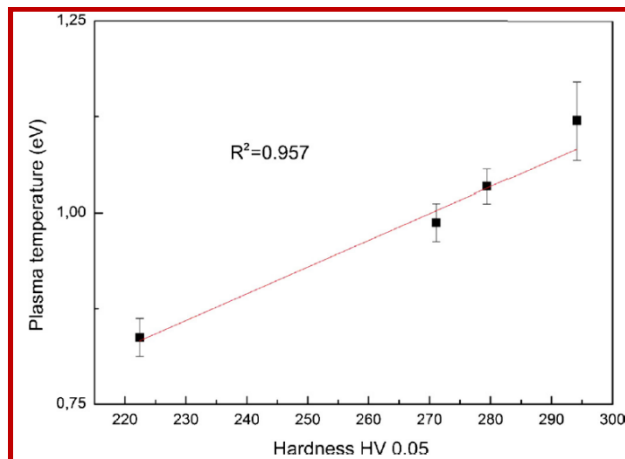


Figure 19 : Température d'excitation du plasma en fonction de la dureté Vickers d'alliages Fe-V<sub>18%</sub>-C<sub>1%</sub>. Les barres d'erreur représentent l'écart-type des données expérimentales. [113]

En conclusion, il est intéressant de constater que les effets de matrice, généralement considérés comme un frein à des analyses élémentaires précises en LIBS, peuvent être au contraire mis à profit pour d'autres applications, telles que la mesure de la dureté. Les conditions expérimentales à privilégier sont alors très différentes : tandis que, pour réaliser le transfert d'étalonnage qui fait l'objet de nos travaux, il est souhaitable de minimiser au maximum les effets de matrice afin d'obtenir le moins d'écart possible entre des courbes d'étalonnage d'un même analyte dans divers métaux, il faudra au contraire chercher à maximiser ces effets de matrice si l'on souhaite utiliser leur corrélation avec la dureté des matériaux afin de mesurer celle-ci. C'est ce qui a mené Messaoud Aberkane et al. [114] au choix du laser infrarouge.

Remarquons aussi que les effets de matrice, tant au niveau de l'ablation que du plasma, peuvent être corrélés à toute une collection de propriétés physicochimiques différentes des matériaux ; propriétés que l'on pourrait classer en plusieurs familles : propriétés thermiques, mécaniques ou électriques, propriétés micro ou macroscopiques, propriétés intrinsèques aux éléments chimiques ou relatives à leur voisinage... les possibilités semblent aussi vastes qu'arbitraires.

L'influence de tous ces paramètres peut se comprendre de plusieurs façons :

- D'abord, comme évoqué plus haut, l'ablation laser n'est pas seulement le fait de mécanismes thermiques, mécaniques ou électroniques, mais d'une combinaison de tous. Ainsi, il est logique que les paramètres influant sur ces phénomènes soient multiples.
- D'autre part, certaines propriétés physico-chimiques sont corrélées entre elles, ce qui multiplie le nombre de relations que l'on peut trouver entre ces propriétés et les caractéristiques des effets de matrice sans pour autant nous éclairer davantage sur la compréhension de ces effets. Par exemple, certains auteurs [39], [110] s'intéressent à la fois à la température de fusion et d'ébullition des différents métaux. Or les métaux ayant un point de fusion élevé possèdent presque systématiquement un point d'ébullition élevé également [116]. Pas de surprise, donc, que si corrélation il y a avec l'un, une corrélation existe également avec l'autre. Ceci dit, certaines propriétés semblent liées de manière moins évidente : ainsi, Zhang et al. [109] ont trouvé que l'influence de la dureté des métaux sur les effets de matrice est corrélée à celle de leurs propriétés thermiques. Ce genre de constats peut mener à remettre en cause la classification des propriétés physicochimiques en différentes familles. De la même manière, Butt et al. [112] ont trouvé de nombreuses interdépendances entre le facteur de Debye-Waller  $B$  et d'autres propriétés physicochimiques diverses, en plus de ses corrélations avec les caractéristiques de l'ablation et du plasma. Ceci les a menés à suggérer que ce facteur  $B$  pourrait être considéré, pour les matériaux cristallins, comme un équivalent de l'ADN des organismes vivants, contrôlant leur comportement en tous domaines (« *controlling their behavior in all respects* » [112]).

Quoi qu'il en soit, les différents travaux étudiés dans cette partie montrent deux points communs : d'abord, les auteurs ne testent qu'une propriété à la fois pour essayer de la relier à une caractéristique de l'ablation ou du plasma. De plus, si la mesure de la dureté via celle de la température électronique apparaît comme une application originale de ces corrélations, aucune application ne leur est envisagée vis-à-vis de l'analyse élémentaire par transfert d'étalonnage. Outre les travaux de la thèse précédente [1], sur lesquels on reviendra plus bas, cette démarche de transfert n'a été réalisée jusqu'à maintenant que via des normalisations du signal basées sur des mesures d'ablation et de plasma dans chaque matériau d'intérêt. Cependant, utiliser un modèle prédictif des effets de matrice basé sur les propriétés physicochimiques des matériaux pourrait permettre de s'affranchir de ces mesures dans les matériaux vers lesquelles on souhaite transférer les étalonnages. Ceci peut s'avérer particulièrement utile dans le cas de matrices où de telles mesures sont difficiles à mettre en œuvre, comme les matériaux nucléaires.

On l'a mentionné, un tel modèle prédictif a été exploré lors de la thèse de Jessica Picard [1] : suite à la mesure de l'efficacité d'ablation de divers métaux purs, des corrélations ont été obtenues entre cette ablation et certaines propriétés des matériaux, à savoir la longueur de diffusion thermique  $L_{th}$  des impulsions laser en leur sein, et leur indice optique  $n$ , comme illustré en Figure 20.

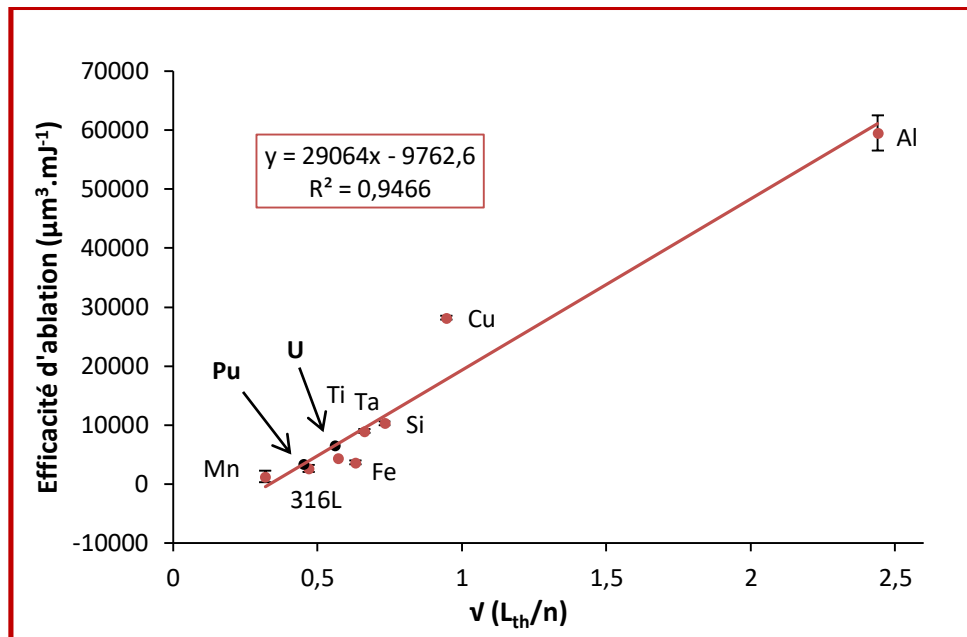


Figure 20 : Modèle opérationnel prédictif de l'efficacité d'ablation de quelques métaux sous vide. [1]

$L_{th}$  est définie comme suit, à partir de la durée d'impulsion  $\tau$  et de la diffusivité thermique  $D_{th}$ , et s'exprime en mètres :

$$L_{th} = 2\sqrt{D_{th} \times \tau} \quad (1.23)$$

La diffusivité thermique  $D_{th}$ , elle, est définie par :

$$D_{th} = \frac{C_{th}}{\rho \times C_p} \quad (1.24)$$

où  $C_{th}$  est la conductivité thermique,  $\rho$  la masse volumique du matériau et  $C_p$  sa chaleur spécifique massique.

C'est ce modèle qui a permis la détermination de simulants adéquats pour les matériaux nucléaires U et Pu du point de vue de l'ablation laser. Toutefois, comme on l'a mentionné dans la section I.2.a.iv,

la normalisation des étalonnages par l'efficacité d'ablation s'est avérée insuffisante pour corriger efficacement les effets de matrice. Ainsi, pour poursuivre la démarche de transfert d'étalonnage tout en s'affranchissant du besoin de mesurer les caractéristiques du plasma dans les matériaux nucléaires cibles, il sera pertinent de trouver des corrélations entre ces caractéristiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux afin de construire des modèles prédictifs du même acabit que celui de l'efficacité d'ablation. Cet aspect sera étudié plus en détail dans le chapitre IV (IV.2). De tels modèles permettraient de prédire les caractéristiques du plasma issu de l'ablation des matériaux nucléaires sans avoir à les y mesurer directement. En effet, ces matériaux sont par essence difficiles à manipuler, et leur spectroscopie complexe peut rendre difficile l'usage des méthodes de caractérisation du plasma décrites précédemment.

Au-delà de la caractérisation du plasma, la nature des matériaux nucléaires impose certaines contraintes manipulatoires, qui font de l'analyse de ces matériaux un cas particulier par rapport aux métaux conventionnels. Cette remarque se vérifie pour la plupart des techniques d'analyse, et la LIBS, malgré sa simplicité de mise en œuvre, ne fait alors pas exception.

## **I.3 Le cas des matériaux nucléaires**

### **I.3.a Usages de la LIBS dans le domaine du nucléaire**

Les avantages propres à la LIBS en font une méthode très appropriée au domaine du nucléaire : en effet, la possibilité de réaliser des analyses rapides, à distance et en minimisant la préparation des échantillons suscite un intérêt évident lorsque l'on se préoccupe de matériaux radioactifs, à haute température ou d'environnements difficiles d'accès.

En particulier, dans le nucléaire civil, la capacité que possède la LIBS pour l'analyse en ligne ou *in situ* fait qu'on peut la rencontrer à toutes les étapes du cycle du combustible : de l'analyse de minerai d'uranium avant même sa mise en forme en combustible [117], [118] au suivi des procédés de vitrification des combustibles usagés [119] en passant par le contrôle qualité de combustibles  $UO_2$  ou MOX (*Mixed OXide fuel*, un combustible mixte constitué d'uranium appauvri et de plutonium issu des combustibles retraités à l'usine de la Hague) sur ligne de production [37], [120], [121].

Une bibliographie complète des usages de la LIBS dans tout le cycle du combustible ayant été réalisée dans la thèse précédente soutenue en 2015 [1], nous suggérons au lecteur de s'y rapporter pour obtenir davantage d'informations, et nous intéresserons dans la suite à deux points en particulier. D'abord nous décrirons les développements récents, depuis 2015, de la LIBS en nucléaire et les tendances que l'on peut y trouver, puis nous aborderons la problématique du travail sur matériaux simulants, étape souvent nécessaire dans le domaine du nucléaire du fait de la nature particulière des matériaux mis en jeu.

#### **I.3.a.i Développements récents de la LIBS dans le domaine du nucléaire**

Tout d'abord, même s'il ne s'agit pas à proprement parler d'une application nouvelle de la LIBS, on peut remarquer que celle-ci connaît depuis quelques années un intérêt tout particulier dans un domaine précis : la criminalistique nucléaire : Keri Campbell résume cet intérêt dans un article paru dans *Actinide Research Quarterly* en 2018 [12].

Elle y décrit notamment deux utilisations de la LIBS dans ce contexte : d'une part, la LIBS peut permettre de déterminer le taux de combustion de l'uranium dans un réacteur donné, ce qui est une information importante pour savoir si le réacteur est utilisé dans le but de produire du plutonium à visée militaire ou non. Ce taux de combustion peut être obtenu par la quantification de certains produits de fission de l'uranium. Ainsi, Campbell et al. [12], [122] ont pu déterminer les concentrations de certains de ces éléments, tels que Rh, Ru, Pd, Mo, Zr et Ce, dans des échantillons simulant des combustibles  $UO_2$  usagés, et ce avec des limites de détection (LDD) suffisamment basses, inférieures au pourcent, pour remonter au taux de combustion. De même, dans des mélanges U-Th, Singh et al. [123] ont pu détecter une soixantaine de raies d'émission de neuf produits de fission, démontrant ainsi la possibilité de quantifier ces impuretés à partir de quelques centaines de ppm sans aucune préparation d'échantillon et sous air ambiant, même si l'utilisation d'une atmosphère d'argon peut grandement améliorer les LDD.

D'autre part, la LIBS peut être utilisée pour reconnaître différentes phases des oxydes d'uranium, ce qui est également utile en criminalistique nucléaire, dans la mesure où cela peut aider à déterminer la provenance et l'historique des traitements subis par un échantillon. Ainsi, Campbell et al. [124] ont montré la possibilité d'obtenir en moins d'une heure, traitement des données inclus, la discrimination de trois oxydes :  $UO_2$ ,  $U_3O_8$  et  $UO_3$ . La LIBS ne permettant pas de déterminer la structure cristalline d'un matériau, ces résultats sont obtenus en mesurant le rapport de raies d'émission d'uranium et d'oxygène, ce qui permet de remonter au rapport des quantités respectives de ces deux éléments : pour une même masse d'uranium,  $UO_2$  contiendra moins d'oxygène que  $U_3O_8$ , qui en contiendra lui-même moins que  $UO_3$ .

En outre, sans être lié à une application aussi précise que la détermination du taux de combustion ou la reconnaissance de phases, un avantage de la LIBS vis-à-vis de la criminalistique nucléaire est sa capacité à être mise en œuvre dans des analyses *in situ*. En effet, la détection de l'uranium dans des sols peut constituer un enjeu majeur dans ces problématiques. Ainsi, Barefield et al. [125] ont déterminé la limite de détection de l'uranium atteignable en LIBS dans divers échantillons géologiques, avec différents instruments et dans différentes conditions environnementales, aussi bien sous air ambiant que dans une atmosphère analogue à celle que connaît l'outil ChemCam (instrument LIBS du rover Curiosity). Les LDD obtenues varient de 272 ppm dans une matrice simple  $\text{SiO}_2$  à 6120 ppm dans une matrice plus complexe qu'est la dunite, riche en fer, et dépendent bien sûr également de l'instrument utilisé ainsi que des diverses conditions expérimentales. Ces travaux montrent la possibilité en LIBS de détecter des traces d'uranium à l'aide d'instruments de terrain ne bénéficiant pourtant pas d'aussi bonnes performances que des dispositifs de laboratoire.

Au-delà de la criminalistique, le thème des mesures hors laboratoire est également exploré dans le contexte du contrôle de procédés : de plus en plus de dispositifs LIBS portables sont en effet proposés par les fabricants de matériel. Le domaine du nucléaire n'échappe pas à cette tendance, comme en témoignent des travaux de Manard et al. [126]. Les auteurs y étudient la possibilité de réaliser des mesures quantitatives de terres rares dans des matrices d'oxyde d'uranium et de verres, et obtiennent des limites de détection de l'ordre de la centaine de ppm. Ils considèrent alors que la LIBS portable constitue un bon moyen d'identifier les éléments majoritaires présents dans les échantillons d'intérêt afin de les quantifier plus précisément par la suite en ICP-OES ou MS (Spectrométrie à plasma à couplage inductif, optique ou de masse). Comme le soulignent les auteurs, de tels dispositifs portables, rapides et simples d'utilisation, mettent en évidence les avantages de la LIBS pour ce qui est d'éviter au maximum l'exposition des travailleurs.

Ceci dit, la portabilité des dispositifs n'est pas la seule voie explorée en ce qui concerne le développement de la LIBS pour le contrôle qualité dans le domaine du nucléaire : ainsi, Singh et al. [37] ont évalué les capacités de la LIBS à mesurer la quantité d'uranium dans du combustible mixte  $(\text{Th-U})\text{O}_2$  contenant entre 0 et 35 %m (pourcents massiques) d'uranium. Ils montrent que des méthodes chimiométriques telles que la *Partial Least Square Regression* (PLSR, une méthode de régression multivariée utilisant l'ensemble du spectre au lieu d'un nombre restreint de raies d'émission) peuvent mener à une justesse et une répétabilité d'environ 1% et 2–3% respectivement (Figure 21), ce que les auteurs considèrent comme potentiellement acceptables pour certains niveaux de contrôle qualité, tout en ajoutant que la fidélité devra encore être améliorée, notamment en utilisant d'autres techniques expérimentales telles la LIBS double-pulse (DP-LIBS).

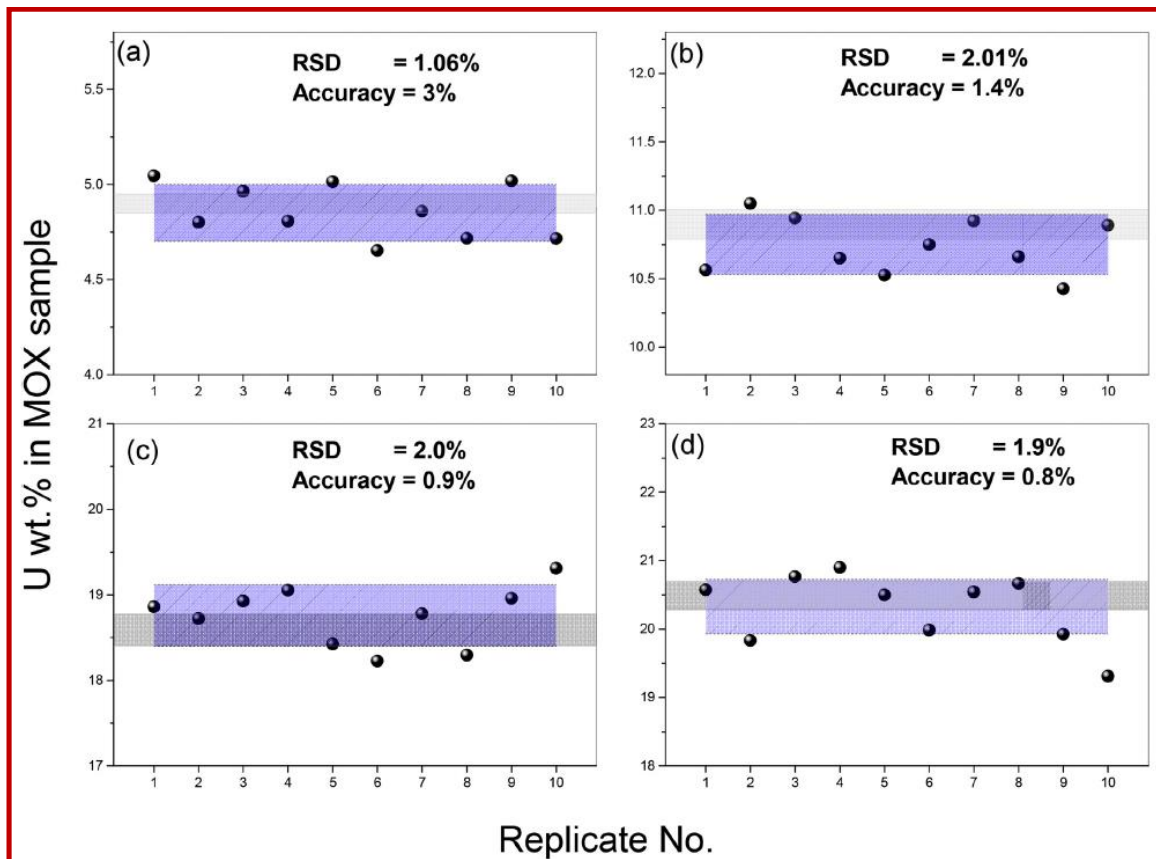


Figure 21 : Répliques d'analyse pour quatre échantillons : (a) 4.9 %, (b) 10.8 %, (c) 18.6 % et (d) 20.5 % en U. La zone grisée correspond au critère de justesse de 1 % de l'industrie nucléaire. La zone bleutée correspond à un écart-type des résultats expérimentaux obtenus par PLSR. [37]

Dans une idée proche de ceci, Akpovo et al. [127] utilisent une variante de DP-LIBS pour amplifier le signal LIBS de l'uranium dans un échantillon de nitrate d'uranyle hexahydrate. Leur technique diffère de la DP-LIBS la plus courante dans la mesure où le second laser, qui excite le plasma produit auparavant par le premier, a une longueur d'onde bien supérieure : le laser d'ablation est ici à 532 ou 810 nm tandis que le laser d'excitation est un laser infrarouge à 10,6  $\mu\text{m}$ . De cette façon, les auteurs obtiennent une augmentation de l'intensité des raies d'uranium par rapport à l'utilisation du laser d'ablation seul, magnification qui dépend grandement de la durée d'impulsion ainsi que de l'espèce considérée (le signal de l'uranium ionique se trouve davantage magnifié que celui de l'uranium neutre), mais qui est de l'ordre d'un facteur 10. Une telle augmentation du signal peut s'avérer décisive pour la détection et la quantification de traces. En outre, les auteurs précisent qu'un tel dispositif pourrait être assez aisément utilisable à distance dans la mesure où le spot du laser infrarouge est beaucoup plus large que celui du laser d'ablation, permettant de facilement superposer les deux faisceaux.

Enfin, la LIBS a récemment été utilisée pour étudier la composition de sels fondus issus de retraitement de combustible nucléaire usagé. Williams et al. [128] quantifient l'uranium de ces sels, qui ont été mis au préalable sous forme d'aérosols afin d'éviter une dégradation des surfaces et des optiques causée par les éclaboussures que provoque la focalisation du laser dans un liquide. Pour une concentration en uranium variant de 0 à 3 %, la meilleure limite de détection obtenue est de 0,065 %m. Des méthodes multivariées (PLSR) sont encore une fois utilisées pour améliorer les étalonnages, diminuant ainsi l'erreur quadratique moyenne de la validation croisée du modèle de 0,20 %m en univarié à 0,085 %m en multivarié.

Cependant, comme on l'a évoqué plus haut, le développement analytique de la LIBS est, à l'instar d'autres méthodes analytiques, bien plus difficile à mettre en œuvre pour des matériaux nucléaires que pour des matériaux conventionnels. Ainsi, la littérature est riche en travaux visant à étudier des matériaux conventionnels simulant les matériaux nucléaires.

### I.3.a.ii Étude des matériaux nucléaires à partir de simulants

Cette difficulté de développement analytique est d'abord liée à la spectroscopie complexe des matériaux nucléaires : le nombre de raies d'émission d'un élément chimique est directement lié, entre autres choses, au nombre de niveaux électroniques de ses atomes. Or les matériaux nucléaires qui font l'objet de nos travaux, à savoir l'uranium et le plutonium, comptent parmi les plus grandes masses atomiques du tableau périodique, l'uranium étant même le plus lourd des éléments existant naturellement sur Terre en quantités significatives. Le plutonium, quant à lui, est presque exclusivement produit par l'homme par transformation de l'uranium dans les réacteurs nucléaires. Ainsi donc, il n'est guère surprenant que les spectres de ces deux éléments soient extrêmement denses en raies d'émissions : certains auteurs évoquent 20 000 raies de plutonium dans le domaine visible [129], [130] tandis que d'autres dénombrent jusqu'à 100 000 raies observables lors de l'excitation de l'uranium par irradiation laser [120], [125], [131]. En comparaison, même le fer, élément très bien connu pour et malgré sa spectroscopie complexe, ne montre que quelques milliers de raies [125]. Des éléments plus légers, comme le carbone, en compteront encore bien moins. Cette très grande densité de raies pour les matériaux nucléaires complique grandement la détection d'impuretés en leur sein : non seulement il sera alors difficile de trouver une raie d'impureté bien distincte, résolue, non-interférée par les raies de la matrice, mais en outre ces raies de matrice peuvent former un fond spectral qui risquera de noyer toute raie trop faible d'une impureté.

De plus, d'un point de vue plus appliqué, en raison de leur radioactivité l'étude des matériaux nucléaires impose un certain nombre de contraintes de sécurité. Ces contraintes ne peuvent se résoudre que par des enceintes de confinement physique de la matière, dispositifs qui rendent les expériences et leurs réglages beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre.

Enfin, le développement analytique d'une méthode de quantification précise d'impuretés nécessite généralement de réaliser des étalonnages, ce qui implique de disposer de plusieurs échantillons avec des concentrations connues et échelonnées en les impuretés que l'on souhaite mesurer. Or, il peut être ardu de trouver de telles gammes d'étalonnage pour des matériaux peu courants tels que les matériaux nucléaires, en particulier si l'on souhaite mesurer plusieurs impuretés différentes. En particulier, si cela peut sembler envisageable pour l'uranium, ça l'est beaucoup moins en ce qui concerne le plutonium.

Pour toutes ces raisons, il est courant dans la littérature d'étudier les matériaux nucléaires par le truchement de matériaux conventionnels servant de simulants. Le cérium est tout particulièrement utilisé, faisant partie de la série des lanthanides et montrant donc des comportements chimiques proches des actinides. Plus précisément, la valence IV du cérium en fait un bon simulant du plutonium, tandis que l'uranium, de valence III, sera plutôt remplacé par l'eupromium. Ainsi, l'étude de Williams et al. portant sur l'analyse par LIBS d'uranium dans des sels fondus par LIBS [128] faisait suite à un article de même teneur portant sur des simulants [132]. De la même manière, la répartition des espèces dans des pastilles de MOX a pu être étudiée par cartographie microLIBS sur un simulant U/Ce [133], [134].

Notons par ailleurs que la nécessité de l'étude préalable de simulants n'est spécifique ni à la LIBS, ni même à l'analyse chimique. Ainsi, on peut citer Urso et al. [135] qui se sont penchés sur la résistance à la corrosion de siliciures d'uranium  $U_xSi_y$  au travers de celle de siliciures de cérium  $Ce_xSi_y$  qui ont servi de simulants. Ces matériaux sont envisagés comme potentiels candidats pour des nouvelles formes de combustibles nucléaires, avec l'avantage de permettre une plus grande densité en uranium. Les auteurs estiment que de telles études sur simulants permettent dans une certaine mesure d'anticiper



le comportement de ce type de combustibles, bien qu'ils précisent que des essais sur uranium demeurent nécessaires.

Pour en revenir à l'analyse chimique des matériaux nucléaires, des travaux sur l'analyse *in situ* du plutonium ont été réalisés par Zheng et al. [136] : utilisant encore une fois le cérium comme simulant, ils ont quantifié par LIBS diverses impuretés dans des poudres et des pastilles de  $\text{CeO}_2$  pour étudier la possibilité d'utiliser cette méthode comme moyen de contrôler directement les procédés de vitrification des déchets. De nombreux analytes ont pu être détectés et quantifiés, parmi lesquels divers métaux tels que Ce, Cr, Ta, Ni, Mo, Al, Fe, W... Les pastilles ont donné de meilleurs facteurs de mérite que les poudres, avec des limites de détection variant de 20 ppm pour Ni à 2550 ppm pour Ta, ainsi que des répétabilités d'environ 10 %.

Enfin, toujours dans l'idée de contrôler les procédés de vitrification du plutonium, et toujours en utilisant Ce comme simulant, Tripathi et al. [137] se sont intéressés aux effets de matrice engendrés par une variation de composition des verres, ainsi qu'à l'utilisation de méthodes multivariées pour améliorer la quantification. Que ce soit pour l'élément majoritaire qu'est le cérium (40 à 60 % de  $\text{CeO}_2$ ) ou pour diverses impuretés métalliques telles que Cr, Fe, Mo et Ni (entre 0.5 et 10 % de chaque oxyde), les auteurs obtiennent des quantifications avec des facteurs de mérite suffisamment bons (voir Figure 22) pour leur permettre d'affirmer la faisabilité de l'utilisation de la LIBS comme moyen de contrôle en ligne de déchets nucléaires plutonifères.

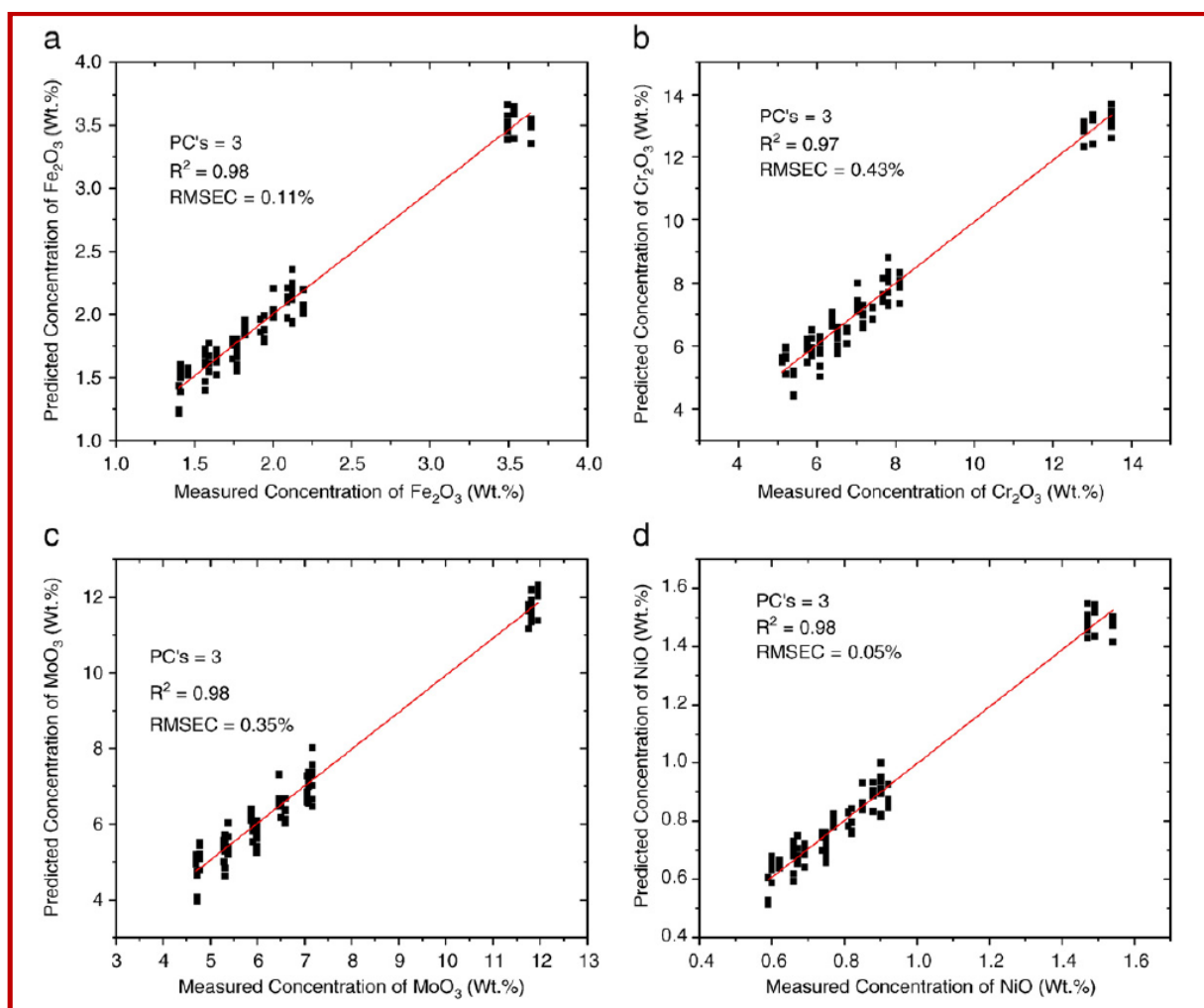


Figure 22 : Concentration d'impuretés prédites par un modèle PLSR en fonction de la concentration réelle pour (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{MoO}_3$  et (d)  $\text{NiO}$ . Sont indiqués le nombre de composantes principales (PC) du modèle, son coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et son erreur quadratique moyenne (RMSEC). [137]

L'analyse de simulants peut donc être une étape importante du développement d'une méthode de quantification d'impuretés dans des matériaux nucléaires. Quoi qu'il en soit, notons que les cas évoqués diffèrent en certains points de l'objectif qui est le nôtre de quantifier des impuretés métalliques dans des matériaux nucléaires. Tout d'abord, les impuretés qui nous préoccupent sont des traces, en plus faibles quantités que dans les travaux de Williams [128], [132], Zheng [136] et Tripathi [137] et leurs équipes respectives.

En outre, la démarche envisagée pour le développement analytique est différente : les auteurs cités semblent utiliser les simulants comme moyen d'évaluer la faisabilité de l'analyse dans les matériaux nucléaires puis, le cas échéant, reproduisent directement sur les matériaux nucléaires cette démarche. À l'inverse, nous envisageons de développer totalement la méthode de quantification sur des simulants, puis de mettre en œuvre une démarche de transfert d'étalonnage vers les matériaux nucléaires telle que décrite dans la section 1.2. Cette démarche est basée sur la caractérisation de l'ablation laser et du plasma qui en est issu : sa spécificité est qu'elle permettrait de s'affranchir du besoin de réaliser des étalonnages dans les matériaux nucléaires, minimisant ainsi la quantité d'expériences à mener sur uranium et plutonium ainsi que le nombre d'échantillons nécessaires. Cela étant, comme le transfert d'étalonnage se fonde sur une correction des variations de l'ablation et du plasma selon le matériau, il devient nécessaire d'utiliser comme simulant des matériaux dont le comportement à cet égard est le plus proche possible de ceux de l'uranium et du plutonium, tandis que les auteurs précédents utilisent le cérium pour son comportement chimique proche de celui des actinides. Ce choix du cérium semble ici moins pertinent. Ainsi, en mesurant l'efficacité d'ablation de différents métaux [138] et en la corrélant à leurs propriétés physico-chimiques, Jessica Picard a pu identifier des simulants appropriés pour U et Pu du point de vue de l'ablation laser : respectivement, le titane et l'acier inoxydable 316L [1].

Enfin, les matrices que nous étudions sont très différentes des travaux cités plus haut : nos travaux portent sur l'étude de matériaux nucléaires sous forme métallique, contenant près de 99 % d'uranium ou de plutonium. Or, la très forte proportion d'U ou de Pu implique une grande densité de raies d'émission qui peut compliquer la détection de traces. Pour modérer cette difficulté, le choix a été fait dans la thèse précédente de travailler dans la gamme Vacuum UltraViolet.

### I.3.b L'intérêt particulier de la gamme Vacuum UltraViolet

La gamme Vacuum UltraViolet (VUV) correspond à la bande de longueur d'onde située entre 80 et 200 nm.

Cette gamme spectrale peut être intéressante pour deux raisons principales : d'abord, certains éléments, notamment des éléments légers tels que C, H, O, N, S ou P, y présentent certaines de leurs raies les plus intenses. Ils sont donc, en principe, plus simples à détecter en VUV qu'en UV-visible [139]. D'autre part, certains éléments tels que les matériaux nucléaires, possédant de très nombreuses raies d'émission dans l'UV-visible, semblent en montrer bien moins dans le VUV, ce qui permet plus facilement d'y discerner des raies de traces, en limitant les interférences spectrales. Ceci a notamment été montré en Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL, ou GD-OES pour *Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy*) lors de deux thèses au CEA de Valduc [129], [140]. C'est cette seconde raison qui a motivé le choix du VUV.

Malgré ces avantages, le développement de la LIBS dans le VUV demeure marginal. Citons toutefois quelques exemples :

Parmi ses premières utilisations, on peut trouver la quantification du carbone dans les aciers : c'est une mesure très difficile à réaliser en UV-visible à cause du faible nombre de raies de carbone dans cette gamme et de leurs interférences avec les raies du fer. Elle est cependant primordiale quant au contrôle qualité de procédés métallurgiques. C'est donc fort logiquement que nombre de publications sur l'utilisation de la LIBS en VUV traitent de cette application [141]–[144]. Quelques travaux traitent également de l'analyse de plastiques avec la quantification du soufre [145], du zinc [145] ou du brome [146]. Néanmoins, ces applications ont été documentées de manière exhaustive dans la thèse de Jessica Picard [1] et l'on suggèrera une fois de plus au lecteur de s'y rapporter en cas de besoin.

Si l'état de l'art de la LIBS-VUV est relativement restreint, l'explication est sans doute à chercher parmi les inconvénients inhérents à cette gamme spectrale : en effet, en-deçà de 200 nm et au fur et à mesure que la longueur d'onde décroît, les optiques classiquement utilisées voient leur transmittance diminuer drastiquement. Ainsi, l'étude du VUV requiert l'usage d'optiques spécifiques, ce qui interdit notamment l'utilisation de fibres optiques, compliquant ainsi grandement la collecte de la lumière du plasma. De plus, même avec des optiques adéquates, l'efficacité de collecte reste généralement plus faible qu'en UV-visible, comme en témoigne la Figure 23. Celle-ci compare la transmittance de hublots de silice fondue et de fluorure de magnésium  $MgF_2$ , couramment utilisés en UV-visible et en VUV, respectivement. Si le premier perd toute possibilité de transmission en-deçà de 160 nm, le second permet un usage à des longueurs d'onde plus basses mais y perd néanmoins beaucoup en efficacité.

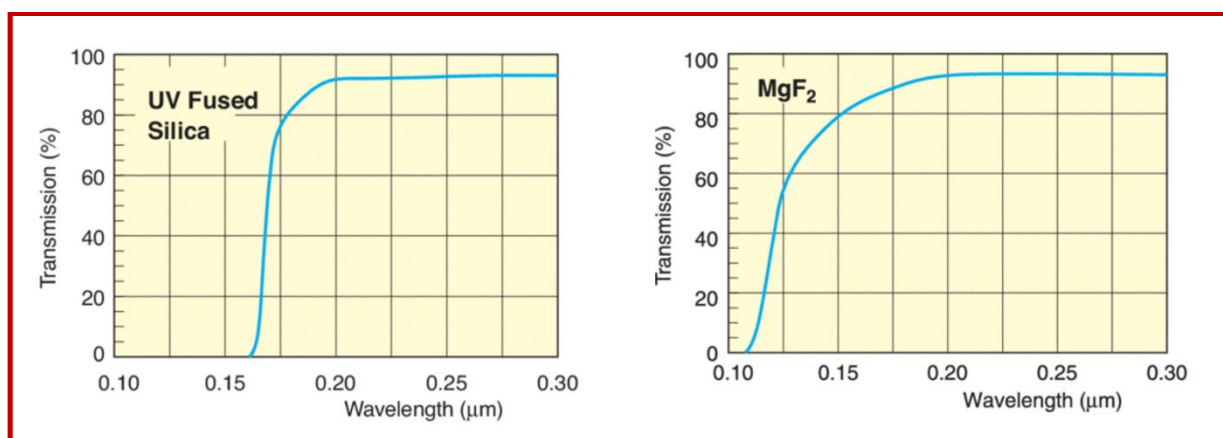


Figure 23 : Transmittances de la silice fondue et du fluorure de magnésium telles que données par la société Newport, fabricant de matériel optique. [147]

Par ailleurs, comme son nom tend à l'indiquer, l'usage du VUV ne peut se faire sous air ambiant. Le rayonnement est absorbé par l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Si la transmission

sous une atmosphère d'argon est possible jusqu'à 160 nm, il devient nécessaire de se placer sous vide poussé si l'on souhaite observer des longueurs d'onde plus faibles [142].

Enfin, on utilise le plus souvent en LIBS des caméras intensifiées (ICCD), qui permettent d'acquérir des spectres résolus temporellement à l'échelle de la nanoseconde. Ceci permet notamment d'imposer un délai entre le tir laser et le début de l'acquisition afin de s'affranchir du rayonnement continu de freinage, ou Bremsstrahlung, présent surtout dans les premiers instants de l'existence du plasma. Or, les intensificateurs de ces caméras ne sont généralement pas sensibles au VUV, ce qui impose d'utiliser des caméras non-intensifiées ayant des performances moindres.

Du moins était-ce le cas en 2011, quand a été conçu le dispositif utilisé pour nos travaux et ceux qui les ont précédés. Il est ainsi intéressant de constater que la LIBS-VUV bénéficie d'un certain regain d'intérêt au cours des dernières années auprès de certaines équipes, intérêt qui peut être lié à l'évolution des technologies dans ce domaine. Ainsi, Zehra et al. [148] ont récemment pu améliorer les performances de la détection du carbone dans l'acier en utilisant une caméra intensifiée adaptée au VUV afin d'obtenir des spectres résolus temporellement. De manière plus fondamentale, une équipe slovaque s'est récemment intéressée à la LIBS-VUV au travers de trois publications [149]–[151]. Ils ont notamment étudié les possibilités de caractériser le plasma LIBS en mesurant sa température et sa densité électroniques. Dans ce contexte, l'accès simultané à des raies des gammes UV-visibles et VUV leur a permis d'améliorer la précision de la mesure de la température du plasma issu de toute une variété d'échantillons riches en éléments légers [150]. Ces méthodes de mesures ont ensuite été appliquées pour explorer la possibilité de mettre en œuvre la CF-LIBS (LIBS sans étalonnage, voir section I.2.a.iii) dans le domaine VUV, en quantifiant des éléments légers dans un échantillon d'os, sans étalonnages [151]. En particulier, un objectif était de déterminer le ratio de calcium et de phosphore (Ca/P), ratio représentatif de la composition de l'os en certains composés minéraux. Dans ce contexte, l'intérêt du VUV s'est avéré double. Non seulement a-t-il permis, comme exploré dans la référence précédente [150], d'améliorer la précision de la température, mais il a également permis la détection du phosphore, qui ne présentait aucune raie observable dans l'UV-visible. Ainsi, sans le VUV, la mesure du ratio Ca/P n'aurait pas été possible dans les conditions considérées.

Enfin, signalons un autre usage récent de la LIBS-VUV dans une toute autre application qu'est celle de la cartographie chimique par microLIBS, domaine de plus en plus valorisé en LIBS : Trichard et al. [152] ont couplé une sonde VUV à un spectromètre Czerny-Turner compact afin de déterminer la répartition spatiale de différents éléments dans des échantillons miniers, permettant notamment d'en reconnaître les différentes phases (Figure 24). Les auteurs soulignent notamment l'amélioration qu'a apportée le VUV à la détection du soufre, permettant une limite de détection de 0.2 %m, valeur remarquable pour des mesures réalisées sur un unique tir laser. Notons par ailleurs que le dispositif n'était pas sous vide mais purgé à l'argon, ce qui était suffisant dans la mesure où les longueurs d'onde visées n'étaient pas inférieures à 160 nm.

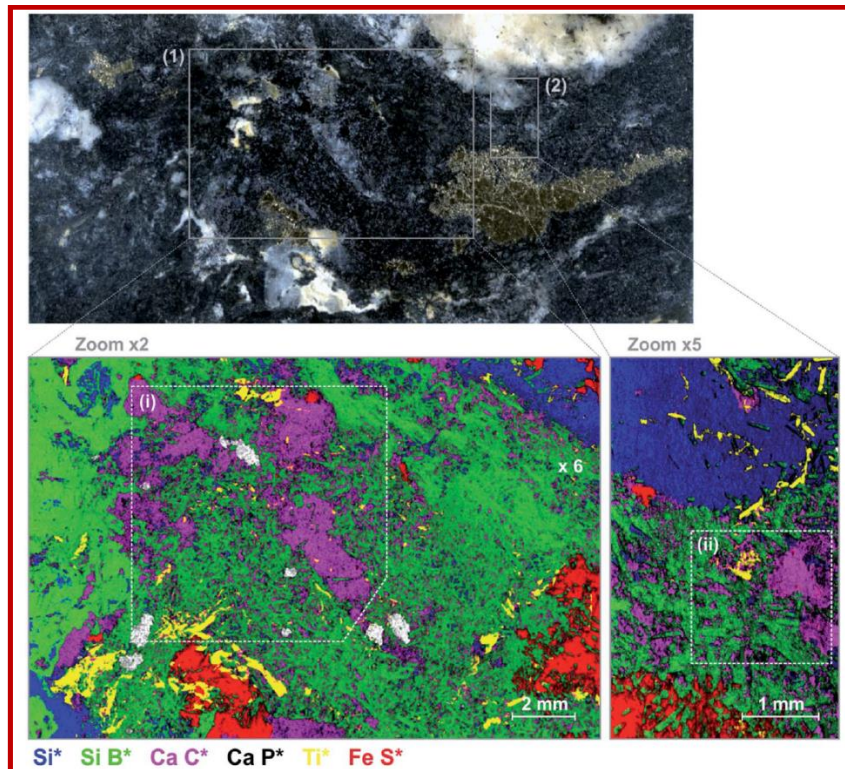


Figure 24 : Cartographie de la surface d'un échantillon minier. Le rectangle (1) correspond à une image de 600 x 400 pixels avec une résolution de 60  $\mu\text{m}$ . Le rectangle (2) correspond à une image de 500 x 300 pixels avec une résolution de 10  $\mu\text{m}$ . Les principales phases minérales sont représentées par différentes couleurs : bleu pour le silicate, vert pour la tourmaline, magenta pour le carbonate de calcium, blanc pour le phosphate de calcium, jaune pour l'oxyde de titane et rouge pour la pyrite. Les éléments représentatifs de chaque phase sont indiqués par un astérisque. Les rectangles en pointillés (i) et (ii) correspondent à des régions analysées par ailleurs sur des images non présentées ici. [151]

On constate donc que la LIBS dans le domaine VUV présente certains intérêts qui la rendent séduisante pour diverses applications, notamment celles liées à la détection d'éléments légers. Le développement de ces applications est probablement à mettre en relation avec la levée du verrou technologique des intensificateurs de caméras, qui n'ont longtemps pas été sensibles au VUV, restreignant les dispositifs à des caméras non-intensifiées peu performantes pour une technique comme la LIBS où une bonne résolution temporelle est le plus souvent nécessaire. Au-delà de la dimension temporelle, les intensificateurs ont également permis de meilleures sensibilités dans une gamme spectrale où l'on ne détecte que peu de photons.

Cependant, l'on ne peut que constater l'absence de littérature concernant la LIBS-VUV sur deux points liés à nos objectifs, points qui sont la spectroscopie VUV de l'uranium d'une part, et le potentiel intérêt du VUV quant à la détection de traces d'impuretés métalliques telles que Fe, V, Mn, Cr, Ni d'autre part.

Si l'intérêt du VUV a été établi précédemment en ce qui concerne l'étude des matériaux nucléaires par Spectroscopie de Décharge Luminescente [129], [140], montrant que cette gamme spectrale permet de diminuer la densité de raies d'émission de la matrice, ce résultat n'a toutefois pas encore été vérifié en LIBS, où les conditions d'excitation de l'échantillon, et donc l'allure des spectres, sont très différentes. Par ailleurs, il est connu que beaucoup d'éléments légers ont leurs raies les plus intenses dans le VUV, mais il n'en va pas de même pour les éléments métalliques qui font l'objet de notre étude. Il demeure néanmoins concevable que, si le VUV s'avère présenter les mêmes avantages en LIBS qu'en SDL vis-à-vis de la spectroscopie des matériaux nucléaires, ceci soit suffisant pour justifier les complications expérimentales qu'implique l'utilisation d'un dispositif LIBS sous vide poussé, adapté au VUV.

## **I.4 Conclusion et démarche de travail**

On a vu que la LIBS est une technique d'analyse élémentaire présentant des avantages certains dans un contexte de contrôle qualité d'échantillons solides sur des chaînes de production. En effet, la possibilité de réaliser des analyses rapides, à distance et avec peu ou pas de préparation d'échantillon constitue un avantage majeur pour l'analyse de matériaux nucléaires. En effet, pour ces matériaux, il est tout particulièrement important de pouvoir minimiser les manipulations nécessaires et les déchets produits.

Ainsi, on a pu constater que l'utilisation de la LIBS pour l'analyse de matériaux nucléaires est toujours un sujet d'actualité, notamment dans différentes applications d'analyses *in situ*. Cependant, l'analyse de matériaux nucléaires, et plus particulièrement le développement d'une quantification précise, rencontre certains obstacles, les principaux étant l'indisponibilité d'échantillons de référence et les effets de matrice. Malgré l'existence de certains moyens pour les contourner, tels que les méthodes autocalibrées, **le transfert d'étalonnages obtenus au préalable sur des simulants, vers les matériaux nucléaires, semble être une meilleure piste dans notre cas. Pour ce faire, il est nécessaire de corriger le signal LIBS par des paramètres représentatifs des effets de matrice. À l'aide des équations décrivant l'intensité des raies d'émission, on a pu définir trois paramètres importants : la masse  $m_a$  ablatée par le laser, la température  $T$  du plasma et sa densité électronique  $n_e$ .** Il a en effet été constaté lors de la thèse précédente [1] que la normalisation par la masse ablatée seule n'était pas suffisante pour corriger les effets de matrice, d'où la nécessité de tenir compte également des caractéristiques du plasma d'ablation. Toutefois, on a vu que les perspectives d'utiliser ces propriétés du plasma pour traduire les effets de matrice reposent notamment sur l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL) ainsi que sur la possibilité de mesurer précisément des raies d'émission particulières, deux conditions dont la vérification n'est pas évidente.

Ainsi, les chapitres III et IV de ce manuscrit viseront à étudier la faisabilité de la caractérisation de l'ablation et du plasma dans les conditions expérimentales qui seront les nôtres, puis à appliquer cette caractérisation dans les différentes matrices métalliques utilisées comme simulants des matériaux nucléaires. Enfin, les mesures de  $m_a$ ,  $T$  et  $n_e$  qui auront été obtenues permettront de mettre en œuvre la démarche de transfert d'étalonnage. L'on abordera également la démarche de modélisation empirique visant à corréliser les paramètres de l'ablation et du plasma avec les propriétés physicochimiques des matrices dont il est issu. Cette démarche a pour but, à terme, d'améliorer notre compréhension des effets de matrice et de généraliser le transfert d'étalonnage à d'autres métaux, en s'affranchissant du besoin d'y mesurer directement les caractéristiques de l'ablation et du plasma.

Avant cela, un point reste à éclaircir, qui n'a pas pu l'être au cours de la thèse précédente, faute d'échantillons adéquats : il s'agit du choix de la gamme spectrale à privilégier pour la quantification des impuretés métalliques dans les matériaux nucléaires. En effet, dans la thèse précédente, le choix avait été fait de travailler dans la gamme Vacuum UltraViolet, qui présente des avantages bien établis pour la quantification d'éléments légers en LIBS ainsi que pour l'étude des matériaux nucléaires en SDL. Néanmoins, il a été constaté lors de ces travaux que, pour les impuretés qui nous préoccupent, l'identification de raies VUV adéquates pour le développement de la quantification n'est pas évident. En effet, s'il est connu que les éléments légers ont des raies particulièrement intenses dans le VUV, il n'en va pas de même pour la plupart des éléments métalliques qui font l'objet de notre étude : les configurations électroniques très différentes de ces deux familles impliquent une répartition très différente de leurs raies d'émission. Toutefois, il demeure possible que, à l'instar de ce qui a été constaté en SDL, les spectres LIBS-VUV de l'uranium et du plutonium présentent une plus faible densité de raies, ce qui y faciliterait la détection d'impuretés.

Aussi le chapitre suivant a-t-il pour objet l'exploration de la gamme VUV de spectres LIBS d'uranium. Plus particulièrement, il s'agira de déterminer si oui ou non, la gamme VUV est favorable à la détection des impuretés métalliques par rapport à des gammes plus usuelles en UV-visible.

# Chapitre II : Analyse LIBS de l'uranium dans les domaines UV et VUV

L'objectif de notre étude est de développer la quantification par LIBS d'impuretés métalliques dans des matériaux nucléaires. À cette fin, au cours des travaux précédents [1], le choix a été fait de travailler dans la gamme spectrale du Vacuum UltraViolet (VUV) qui est la bande du spectre électromagnétique se situant entre 80 et 200 nanomètres. Cette décision à priori est due à deux points établis :

- **D'une part, des résultats antérieurs [129], [140] montrent que, en Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL), les spectres de l'uranium et du plutonium présentent moins de raies dans le VUV que dans l'UV-visible, ce qui rend le VUV plus favorable pour détecter des impuretés. Les interférences spectrales, très probables en UV-visible du fait de la très grande densité des spectres des actinides, sont ainsi évitées.**
- **D'autre part, l'étude de la bibliographie portant sur la LIBS dans le domaine VUV montre que cette technique bénéficie d'un certain intérêt pour quelques applications bien précises liées à la quantification d'éléments légers tels que C, H, O, N, P, S et d'autres, éléments qui possèdent des raies particulièrement intenses dans le VUV [141]–[146], [148], [152]. De manière plus générale, l'usage de la gamme VUV en complément de la gamme UV-visible a été montré comme utile à la caractérisation du plasma, en permettant l'accès à davantage de raies d'émission différentes [150], [151].**

Cependant, si ces avantages du VUV sont certains, leur valeur ajoutée quant au problème qui nous préoccupe, à savoir la quantification d'impuretés métalliques telles que Fe, V, Mn, Cr, Ni dans les matériaux nucléaires, reste à déterminer. En effet, les résultats obtenus en SDL pourraient ne pas être transposables à la LIBS, où les conditions d'excitation de l'échantillon sont très différentes. De plus, contrairement aux éléments légers cités ci-dessus, les éléments métalliques cibles ne montrent pas de raies plus intenses dans le VUV que dans l'UV-visible.

En outre, la gamme VUV souffre de certains inconvénients qui compliquent son utilisation (voir section I.3.b) : le rayonnement VUV étant absorbé par l'air et la majorité des matériaux habituellement utilisés en optique, sa collecte et son étude requièrent un dispositif sous vide poussé et avec des optiques spécifiques, limitant l'efficacité de collecte ainsi que la facilité d'intégration du dispositif.

Il devient donc primordial d'évaluer expérimentalement la détectabilité en LIBS-VUV des impuretés métalliques dans les matériaux nucléaires et de la comparer aux performances atteignables en UV-visible : s'il s'avère comme en SDL que l'usage du VUV permet de grandement limiter les interférences spectrales due à la matrice, ceci pourrait contrebalancer les inconvénients de cette gamme spectrale.

**Ce chapitre a donc pour ambition d'apporter une réponse à la question : « Laquelle des deux gammes spectrales, VUV ou UV-visible, offre les meilleures performances quant à la détection en LIBS d'impuretés métalliques dans les matériaux nucléaires ? » Pour ce faire, nous avons étudié, à l'aide d'un montage LIBS adapté au VUV, des échantillons d'uranium appauvri contenant des impuretés carbone et vanadium.**



## II.1 Dispositif expérimental et échantillons

### II.1.a Description du dispositif LIBS-VUV

Le montage utilisé est représenté sur les Figure 25 et Figure 26. Il est comparable pour sa majeure partie à un système LIBS ordinaire, tel que décrit dans la section I.1.a : les principaux éléments constitutifs en sont le laser impulsionnel, l'obturateur, l'atténuateur variable, l'agrandisseur de faisceau et le joulemètre employé pour contrôler l'énergie utilisée pour l'ablation de l'échantillon et la formation du plasma. L'ensemble des éléments du montage a été abondamment décrit dans la thèse précédente [1]. En particulier, les caractéristiques du laser (durée d'impulsion, qualité du faisceau, profil spatial) y ont été mesurées et discutées.

Ainsi, nous nous contenterons ici de décrire les spécificités les plus notables de ce dispositif par rapport à un dispositif LIBS classique. Toutefois, les caractéristiques et spécifications des éléments les plus importants sont résumées dans le Tableau 1.

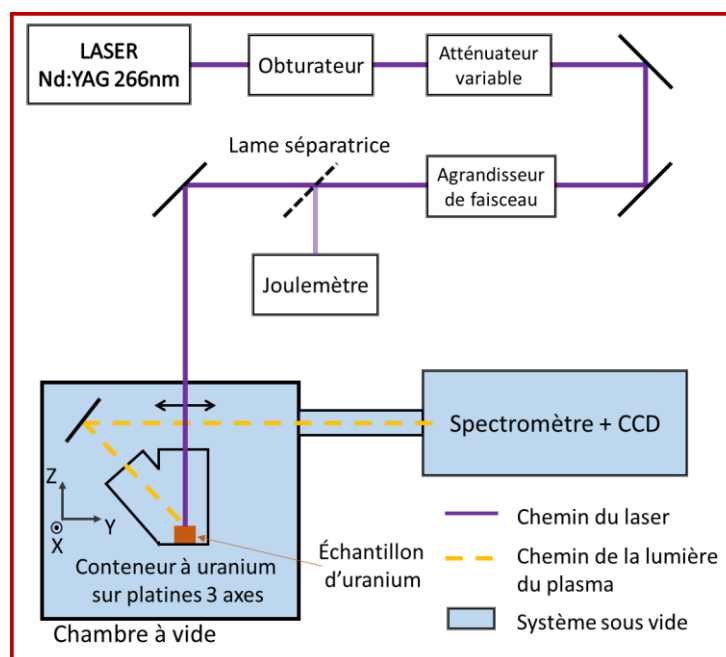


Figure 25 : Schéma de principe du dispositif expérimental LIBS-VUV

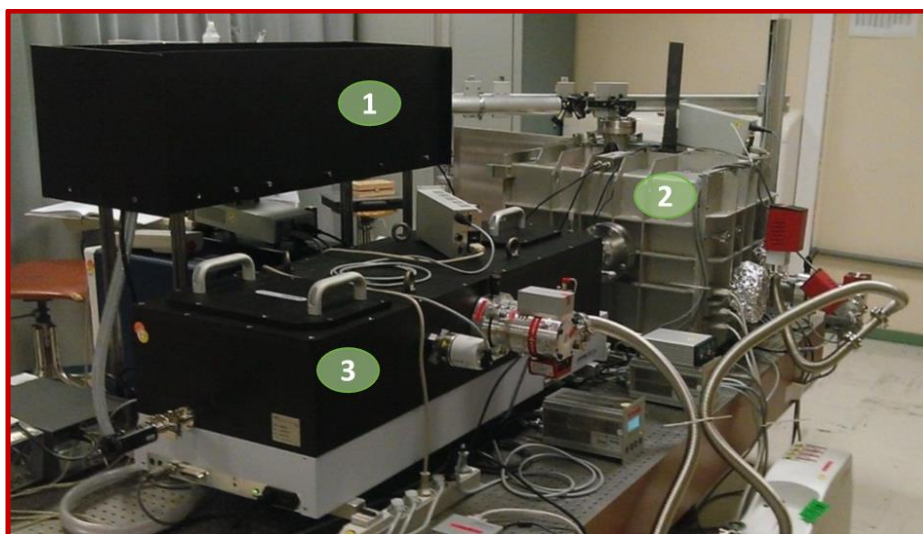


Figure 26 : Vue d'ensemble du dispositif LIBS-VUV. 1 : boîte noire contenant le laser et les différents composants optiques ; 2 : enceinte d'analyse sous vide ; 3 : système de détection.

Tableau 1 : Principales caractéristiques des différents éléments du montage LIBS-VUV.

Élément	Description et caractéristiques
Laser	<u>Brio (Quantel) :</u> Longueur d'onde : 266 nm (1064 nm quadruplé en fréquence) Durée d'impulsion : 5 ns Énergie des impulsions : jusqu'à 10 mJ Taux de répétition : 20 Hz Surface du faisceau dans le plan focal : $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$
Focalisation	<u>Lentille plan-convexe (Thorlabs) :</u> Distance focale : 250 mm Avec traitements antireflets à 266 nm
Collecte	<u>Miroir sphérique Al-MgF<sub>2</sub> (eSource Optics) :</u> Distance focale : 150 mm
Spectromètre	<u>VHR 1000 (Horiba) :</u> Monochromateur (Czerny-Turner) Distance focale : 1 m Réseau : 3600 traits/mm
Caméra	<u>PIXIS-XO 400B (Princeton Instruments) :</u> Capteur CCD non-intensifié 1340 x 400 pixels 20 $\mu\text{m}$ x 20 $\mu\text{m}$ par pixel

### II.1.a.i Spécificités liées à l'usage du VUV

On l'a évoqué plus haut, les rayonnements dans la gamme VUV sont absorbés par l'air. De ce fait, l'échantillon est placé dans une enceinte d'un volume intérieur d'environ  $0.14 \text{ m}^3$ , conçue sur mesure et mise sous vide, à une pression inférieure à  $10^{-4}$  mbar. Tout le trajet suivi par la lumière du plasma est également sous vide (voir Figure 25), ce qui inclut en particulier le spectromètre. Celui-ci étant séparé de la chambre à vide par un hublot, ce vide est assuré par deux jeux de deux pompes, comprenant une pompe primaire (Pfeiffer Vacuum ACP 28) et une pompe turbomoléculaire (Pfeiffer Vacuum HiPace® 80). Le spectromètre (Horiba VHR 1000) est de type monochromateur ; il est conçu pour être utilisé sous vide grâce à son armature renforcée ; sa fente d'entrée a une ouverture de 100  $\mu\text{m}$  de large pour une hauteur de 1 cm.

Les optiques utilisées sont constituées de matériaux spécifiques afin de limiter l'absorption du rayonnement VUV : la lumière du plasma est collectée et imagée sur la fente d'entrée du spectromètre par un miroir concave recouvert d'un traitement Al-MgF<sub>2</sub> ; sa distance focale est de 150 mm. Ce miroir fait l'image du plasma sur la fente du spectromètre avec un grandissement environ égal à 6. Le hublot séparant l'enceinte à vide du spectromètre est composé de fluorure de magnésium MgF<sub>2</sub> et a pour épaisseur 10 mm.

Enfin, l'usage du VUV a contraint le choix de la caméra permettant l'acquisition des spectres. En effet, lors de la conception du dispositif, en 2011, les intensificateurs n'étaient pas sensibles à ce type de rayonnements. Ainsi, la caméra choisie (Princeton Instruments PIXIS-XO 400B) n'est pas intensifiée, ce qui empêche d'acquérir des spectres résolus temporellement. Ainsi, tous les spectres présentés dans la suite ont été obtenus en intégrant le signal sur toute la durée d'émission du plasma, soit quelques microsecondes. Notons par ailleurs que, même sans intensificateur, le rendement de conversion des photons en photoélectrons du capteur CCD, aussi appelé efficacité quantique, est bien plus faible dans le VUV que dans l'UV-visible. Ceci est visible sur la Figure 27 : le VUV correspond à des photons d'énergie comprise entre 6 et 15 eV, où l'efficacité quantique est d'environ 15% contre plus de 40 % pour des photons compris entre 400 et 800 nm (c'est-à-dire entre 1,5 et 3 eV). La détection

de signaux VUV faibles en sera donc nécessairement impactée négativement, tout comme elle l'est par la perte de transmittance des optiques à ces longueurs d'onde (voir I.3.b).

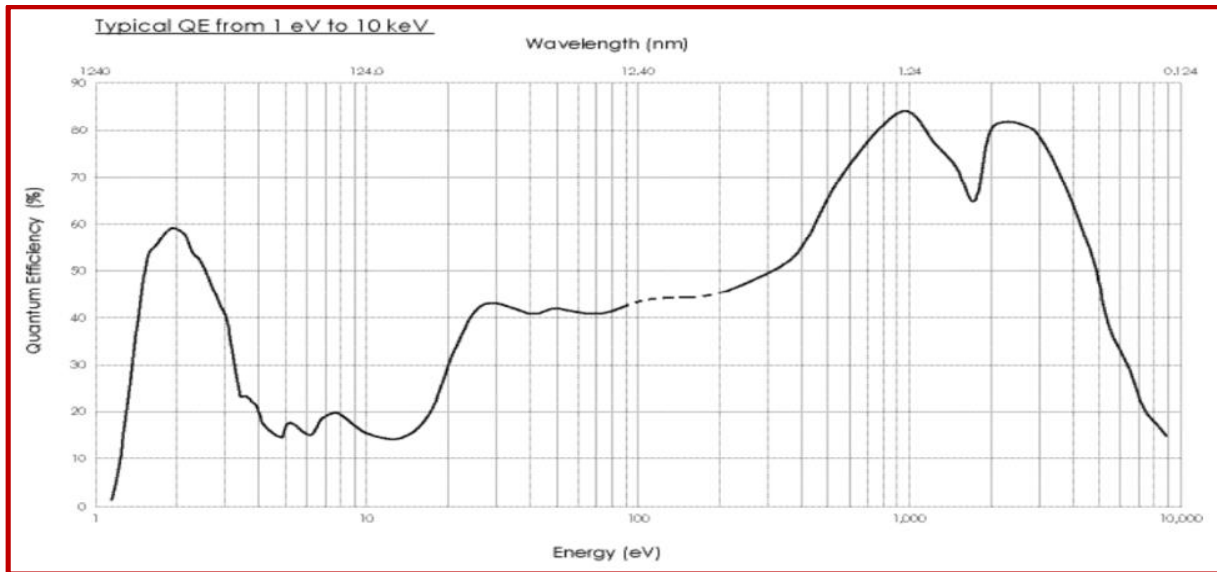


Figure 27 : Courbe d'efficacité quantique de la caméra CCD PIXIS-XO (fournie par Princeton Instruments). [153]

### II.1.a.ii Spécificités liées à l'analyse de matériaux nucléaires

Outre les contraintes liées à la gamme spectrale VUV, l'analyse d'échantillons d'uranium implique des dispositions spécifiques liées au confinement de la matière nucléaire. Pour respecter ces contraintes, les échantillons ont été placés dans un conteneur spécifique, conçu sur mesure et réalisé par la société CLM Industrie. Un plan et une photographie en sont présentés en Figure 28. Le conteneur est lui-même placé sur des platines de translation permettant un déplacement motorisé sur les trois axes X, Y et Z.

Ce conteneur permet d'isoler les échantillons du milieu extérieur tout en assurant l'entrée du faisceau laser et la sortie de la lumière du plasma par deux hublots distincts, le premier en silice fondue et le second en  $MgF_2$ . C'est celui-ci qui permet la transmission des photons VUV. Un autre hublot en silice a été prévu afin de pouvoir observer plus facilement la surface de l'échantillon au cours des expériences.

Le conteneur est pourvu d'une ligne de vide constituée de deux vannes encadrant un filtre Très Haute Efficacité (filtre THE) permettant la mise sous vide après y avoir introduit les échantillons, tout en évitant la contamination du milieu extérieur par des particules qui pourraient être entraînées par le flux d'air issu du pompage.

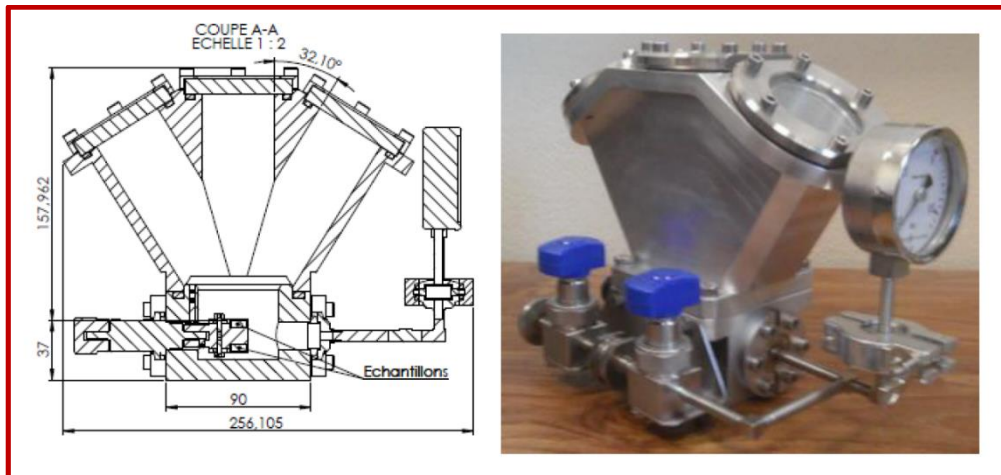


Figure 28 : Plan en coupe (à gauche) et photographie (à droite) du conteneur à matériaux nucléaires

En plus des pertes de transmission de lumière qu'implique inévitablement l'ajout d'un hublot supplémentaire, l'utilisation de ce conteneur a posé des problèmes d'ordre géométrique. En effet, le conteneur devait être suffisamment haut de sorte que le faisceau laser à la surface du hublot d'entrée, en aval de la lentille de focalisation, ne risque pas d'endommager irrémédiablement ce hublot. Ceci avait également pour objectif de limiter un potentiel encrassement des hublots par l'éjection de particules de l'échantillon, ce qui aurait d'une part diminué leur efficacité de transmission, et d'autre part augmenté encore les risques d'endommagement du hublot. En effet, un dépôt opaque sur un tel hublot constituerait un point qui s'échaufferait rapidement sous l'effet du laser, conduisant alors à des dommages irrémédiables. Ces contraintes ont conduit à la conception d'un conteneur relativement encombrant, ce qui a imposé des limites sur le positionnement relatif des différents éléments. Ainsi, l'angle d'incidence de la lumière du plasma par rapport à l'axe du miroir est d'environ  $28^\circ$  selon l'axe Z (voir Figure 25 pour la position des axes) et d'environ  $18^\circ$  selon l'axe X. Ces angles représentent un décalage par rapport au cas idéal d'un angle d'incidence nul, ce qui résulte en une image du plasma sur la fente du spectromètre entachée d'aberrations, et donc en une légère perte de signal.

D'autre part, le volume restreint de l'enceinte nous a obligé à imposer un angle de  $15^\circ$  entre les platines X et Y, au lieu d'un habituel montage à  $90^\circ$ , angle qui a limité la plage de déplacement possible des échantillons. Toutefois, cette contrainte n'a eu qu'un faible impact sur les expériences, les échantillons utilisés ne mesurant environ que  $1 \text{ cm}^2$ .

Le pilotage des platines de translation, ainsi que de l'obturateur du laser permettant de contrôler le nombre de tirs sur l'échantillon, était initialement réalisé à l'aide des différents logiciels des constructeurs. Cependant, la nécessité de travailler avec l'enceinte à vide fermée, le manque de visibilité sur les échantillons qu'a impliqué l'usage du conteneur, et surtout l'angle exotique imposé entre les platines, nous ont conduit à rechercher une méthode de pilotage plus ergonomique. L'objectif principal était de pouvoir réaliser des séries de tirs laser en différents points de l'échantillon de manière automatisée malgré les contraintes que nous avons décrites.

Pour ce faire, une interface de pilotage LabView a été réalisée par Nabil Si Merabet, élève de l'IUT d'Orsay, lors d'un stage au laboratoire. Cette interface, présentée en Figure 29, constitue une évolution d'un programme réalisé au cours de la thèse précédente et qui s'est révélé inopérant suite à un changement de matériel. Elle remplit l'objectif escompté dans la mesure où elle permet la réalisation de motifs de tirs laser en lignes parallèles, telles que décrites en Figure 30, en précisant le nombre voulu de tirs laser en chaque point, la distance entre deux points successifs, et ce quel que soit l'angle imposé entre les axes X et Y.

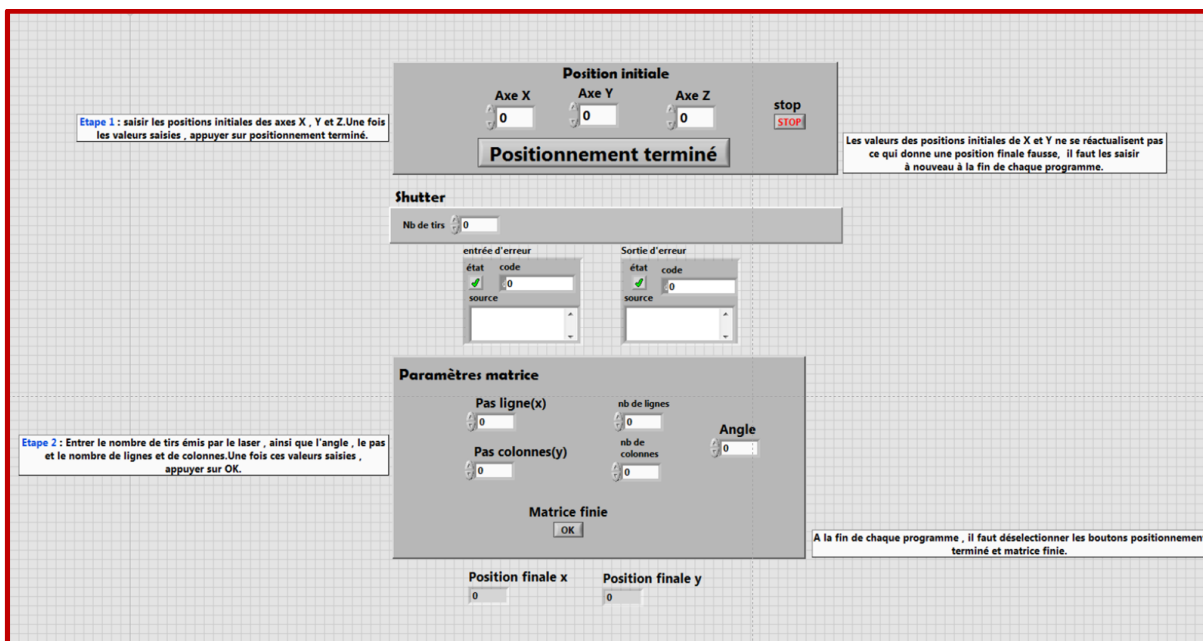


Figure 29 : Face avant du programme LabView pour le pilotage des platines de positionnement de l'échantillon ainsi que de l'obturateur du laser

### II.1.b Description des échantillons

Les échantillons utilisés sont des étalons certifiés de la Commission d'ETablissement des Méthodes d'Analyse (CETAMA) du CEA, de référence OPERA 103, fournis par le CEA de Valduc. Présentés en Figure 30, il s'agit de plaquettes d'uranium appauvri métallique, d'environ 1 cm<sup>2</sup> de surface pour 1 mm d'épaisseur. Au nombre de trois, pesant environ 1 g chacun, ils ont une teneur d'impureté certifiée de 226 ± 11 ppm de carbone. Du vanadium est également présent en tant qu'élément d'alliage, à une teneur d'environ 0,2 %, non certifiée.

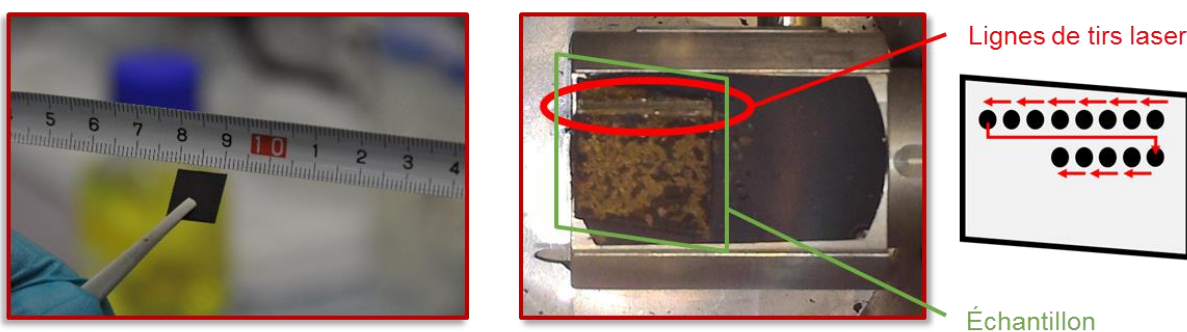


Figure 30 : échantillon OPERA 103 avant (à gauche) et après (au centre, observé dans le conteneur) les analyses LIBS. À droite, représentation schématique du motif décrit par le déplacement de l'échantillon lors de l'analyse. Notons que les taches brunes sur l'ensemble de l'échantillon ne sont pas des impacts de tirs laser, mais une dégradation générale de l'état de surface, vraisemblablement due à de l'oxydation en surface.

Le laser est focalisé à la surface de l'échantillon en incidence normale, via une lentille d'une distance focale de 250 mm. Le diamètre mesuré de la tache focale est de 50 µm. Pour une valeur maximale de 10 mJ en sortie du laser, l'énergie des impulsions atteint 5 mJ à la surface de l'échantillon, ce qui correspond à un éclairement énergétique crête de 50 GW/cm<sup>2</sup>.

50 tirs lasers ont été accumulés en chaque point cible de l'échantillon avant de le déplacer de sorte à ne pas avoir de recouvrement entre deux cratères successifs.

### II.1.c Analyse par ICP-OES

Du fait du manque de données disponibles sur la spectroscopie de l'uranium dans la gamme VUV, nous avons également exploré le spectre obtenu en ICP-OES (Spectrométrie optique à plasma à couplage inductif). L'instrument utilisé est un SpectroBlue du fabricant Ametek. La solution analysée est une solution acide d'uranium à une concentration de 1 g/L. Le système est équipé d'un spectromètre de type polychromateur (Paschen-Runge) avec quinze détecteurs CCD couvrant une gamme spectrale s'étendant de 165 à 770 nm avec une dispersion linéaire de 0,3 pm/pixel entre 160 et 280 nm et 0,6 pm/pixel entre 280 et 470 nm. Le système collecte la lumière du plasma de manière radiale. Les paramètres de la mesure sont résumés dans le Tableau 2.

Remarquons que, étant purgé à l'argon, cet instrument permet effectivement d'observer une partie du spectre VUV, entre 165 et 200 nm.

*Tableau 2 : Principaux paramètres utilisés pour l'acquisition des spectres ICP-OES.*

Paramètre	Valeur
Concentration de la solution	1 g/L
Puissance du générateur	1450 W
Flux de gaz plasma	12 L/min
Flux de gaz auxiliaire	1 L/min
Flux du nébuliseur	0,71 L/min

## II.2 Analyse d'échantillons d'uranium appauvri

Tous les spectres LIBS présentés dans la suite ont été réalisés en moyennant le signal issu de 1000 tirs laser répartis sur 20 cratères à raison de 50 tirs par cratère. Le dispositif utilisé a permis d'obtenir des spectres de 1340 points avec une résolution spectrale variant de 5 pm/pixel autour de 150 nm à 2,5 pm/pixel autour de 450 nm. La durée d'exposition du capteur CCD a été fixée à 5 ms, de sorte que le spectre soit intégré sur toute la durée d'émission du plasma. À chaque spectre a été soustrait le signal résiduel de la caméra issu du courant d'obscurité et de l'éventuelle lumière parasite : il a été obtenu en réalisant, pour chaque spectre d'intérêt, une seconde acquisition dans des conditions identiques mais sans faire tirer le laser.

L'intensité nette des raies est définie comme la somme des intensités des pixels au-dessus de la demi-hauteur de la raie, en leur soustrayant le fond spectral du voisinage de la raie. Celui-ci est calculé par un protocole développé par la société IVEA Solutions. Schématiquement, le fond correspond au spectre lissé par calcul de sa moyenne sur une fenêtre glissante de 50 pixels, et dont on a éliminé les pixels les plus hauts en intensité, qui correspondent supposément aux raies. Notons que, dans le cas d'un spectre très dense en raies tel que l'est celui de l'uranium, ce calcul de fond ne peut pas être parfait.

Cette définition de l'intensité des raies ne prend pas en compte les ailes de celles-ci, ce qui pourrait amener un biais lors de la comparaison des intensités de raies de formes – gaussiennes ou lorentziennes, par exemple – différentes. Toutefois, sauf précision contraire, toutes les raies dont on a mesuré l'intensité sont très peu élargies, et donc approximables par des fonctions gaussiennes, évitant ainsi ce potentiel biais.

### II.2.a Considérations générales sur le spectre VUV de l'uranium

Le spectre VUV de l'échantillon d'OPERA 103, de 140 à 200 nm, est montré en Annexe C. Il y est comparé à celui de l'échantillon d'acier 1155, dont la composition est disponible en Annexe A.

La Figure 31 montre la comparaison de spectres d'uranium obtenus sur l'échantillon OPERA 103 et sur un échantillon d'aluminium à deux gammes de longueurs d'onde d'intérêt : 159 nm (VUV) et 309 nm (UV). Pour l'uranium, la densité de raies détectables apparaît très différente entre UV et VUV : d'un côté, le spectre UV est très structuré et présente de nombreux pics bien discernables du bruit. Ces raies d'émission correspondent bien à celles de l'uranium neutre (U I) et ionique (U II), conformément aux bases de données de raies [16]. Ces références s'appuient sur divers travaux, tels que ceux de Blaise et al. [63], où sont identifiées 92 000 raies d'émission entre 200 nm et 4,2  $\mu\text{m}$ . À l'inverse, le spectre VUV est plus plat, et seules quelques raies se distinguent vraiment du fond. Cela semble cohérent avec les résultats antérieurs obtenus en SDL [129] et selon lesquels la gamme VUV est favorable à la détection d'impuretés en limitant le nombre de raies d'uranium et donc les interférences spectrales qu'elles peuvent causer. C'est pourquoi la gamme VUV pourrait être intéressante d'un point de vue analytique.

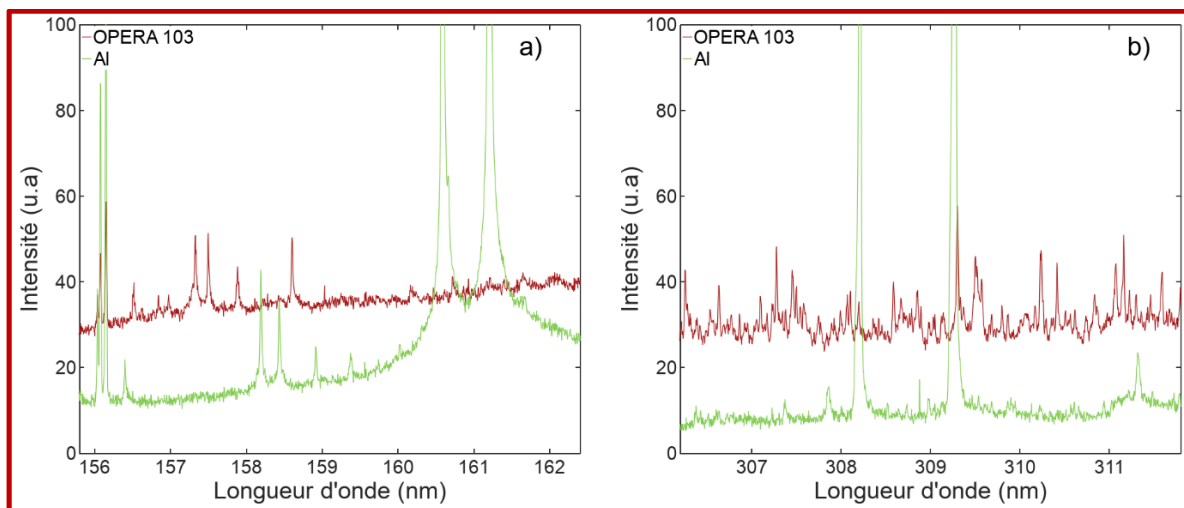


Figure 31 : Comparaison de spectres LIBS d'uranium (OPERA 103) et d'aluminium dans les gammes VUV (a) et UV-visible (b)

Toutefois, le fond spectral des spectres d'uranium est relativement élevé. Ce fond spectral est la somme de plusieurs contributions : un continuum dû au rayonnement continu de freinage, ou Bremsstrahlung, ainsi qu'aux recombinaisons radiatives d'une part, et la superposition de nombreuses raies d'émission non résolues d'autre part. Les deux premiers phénomènes se produisent essentiellement dans les premiers instants de la durée d'émission du plasma et il est généralement possible de s'en affranchir en imposant un délai entre le tir laser et le début de l'acquisition de la caméra. Comme ceci n'a pas été possible, la caméra n'étant pas intensifiée et la résolution temporelle étant ainsi inaccessible, ces deux phénomènes pourraient être responsables du fond spectral continu. Les spectres d'aluminium apportent alors une information supplémentaire : l'aluminium ne possède que très peu de raies d'émission, qui sont pour la plupart très intenses et d'ailleurs bien visibles sur la Figure 31, à 160.6 nm, 161.2 nm, 308.2 nm et 309.3 nm. Le fond spectral observé avec cette matrice ne peut donc pas être dû à d'éventuelles interférences mais est bien un fond continu lié au Bremsstrahlung ou aux recombinaisons radiatives.

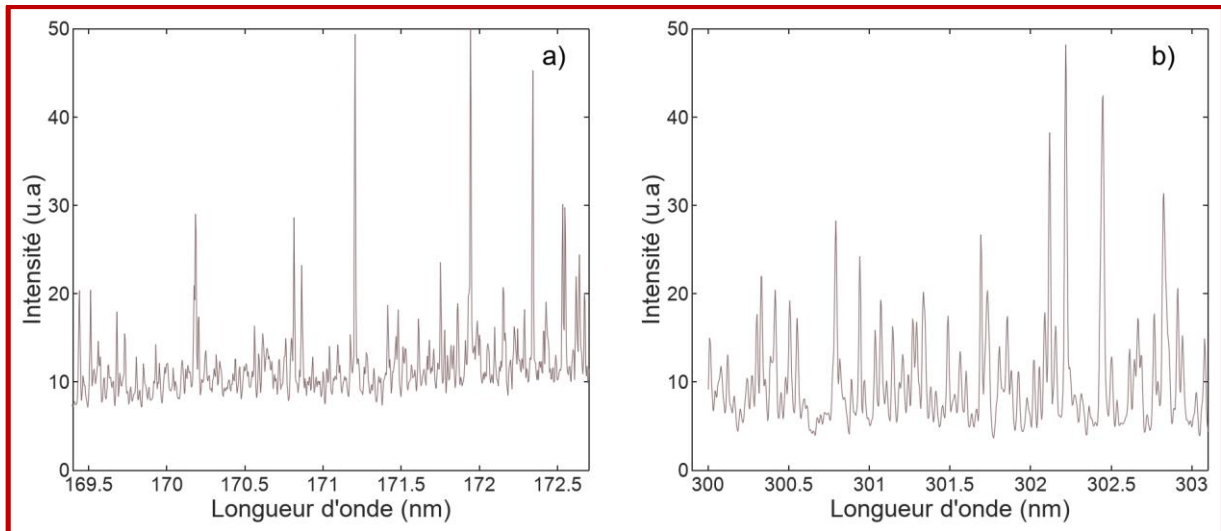
Or le fond spectral de l'aluminium apparaît deux à trois fois plus faible que celui de l'uranium. Même si le continuum est dépendant de la température et de la densité du plasma, grandeurs qui peuvent varier entre l'aluminium et l'uranium [6], il n'en demeure pas moins qu'une variation d'une telle magnitude semble peu probable, surtout dans la mesure où les spectres d'uranium et d'aluminium ont été obtenus dans des conditions rigoureusement identiques, à quelques minutes d'intervalle. **Ainsi, la comparaison des spectres nous amène à suggérer que la contribution des raies non résolues dans le fond spectral n'est pas négligeable, que ce soit dans le VUV ou dans l'UV.** Une comparaison des spectres d'uranium à des spectres d'échantillons d'aciers obtenus encore une fois dans les mêmes conditions, non présentés ici, donne d'ailleurs un résultat similaire.

L'observation du spectre d'une solution d'uranium à 1g/L en ICP-OES permet d'investiguer plus avant la contribution de ces raies non résolues en LIBS. Deux fragments de ce spectre, en VUV et en UV, sont présentés en Figure 32. Pour une meilleure comparaison aux spectres LIBS, la résolution des spectres ICP a été dégradée artificiellement (d'un facteur 15 en VUV, 7 en UV). Pour ce faire, on a réalisé une moyenne glissante du spectre d'origine et on n'a conservé qu'un pixel sur 15 ou sur 7, selon le cas. Malgré cela, les raies y apparaissent plus fines qu'en LIBS. Ceci est à relier aux conditions de plasma qui sont très différentes entre les deux techniques : on a constaté que, contrairement aux spectres LIBS où des raies de U I et de U II sont détectées, seules des raies ioniques (U II) sont visibles en ICP. Cette différence indique, par l'équation de Saha (voir section 1.2.b.ii) que pour une température électronique donnée, le plasma d'ICP présente une densité électronique beaucoup plus faible que le plasma LIBS. C'est cette densité plus faible qui diminue l'élargissement des raies par effet Stark, permettant ainsi de distinguer des raies qui, en LIBS, n'étaient pas résolues. En effet, dans la gamme



VUV, les raies observées ont typiquement une largeur de 7 pm en ICP-OES (la dégradation artificielle de la résolution n'a pas sensiblement modifié la largeur des raies) contre 20 pm en LIBS. Malgré cela, deux constats s'imposent sur les spectres ICP-OES :

- La gamme VUV présente une plus faible densité de raies que l'UV, mais elle en comporte tout de même beaucoup plus que prévu : des raies avec un rapport signal-sur-fond supérieur à 5 demeurent courantes, et des raies plus faibles couvrent l'ensemble du spectre.
- De plus, le fond des spectres ICP-OES n'est pas nul, et ce malgré la soustraction du spectre du solvant et même sans dégrader la résolution des spectres. Il n'est donc pas à exclure que, même en ICP, plus favorable que la LIBS pour résoudre au maximum les raies, celles-ci sont assez nombreuses pour être responsables d'un fond spectral apparemment continu.



*Figure 32 : Spectres ICP-OES d'une solution acide d'uranium à 1g/L dans les gammes VUV (a) et UV-visible (b). Le spectre du solvant leur a été soustrait de sorte à minimiser les contributions du continuum ainsi que des raies du solvant. La résolution des spectres a été artificiellement dégradée pour obtenir une résolution instrumentale (nombre de pm par pixel) semblable à celle des spectres LIBS.*

De ces résultats on peut conclure que, même si l'uranium montre moins de raies intenses dans la gamme VUV, ce qui pourrait minimiser les problèmes d'interférences spectrales, il présente tout de même suffisamment de raies faibles pour former un fond spectral relativement élevé. En LIBS, ceci résulte en un fond d'apparence continu qui s'ajoute au fond habituel dû au Bremsstrahlung (qui est, lui, réellement continu du fait de la nature différente du rayonnement) et aux recombinaisons radiatives, particulièrement présent aux premiers instants de l'émission du plasma. Ce fond supplémentaire attribué aux raies non résolues est particulièrement problématique en LIBS où les raies sont élargies par effet Stark, effet moins prononcé en ICP ou en SDL par exemple.

Ainsi, il n'est pas certain que la gamme VUV soit beaucoup plus favorable que l'UV de ce point de vue, et son intérêt pour la détection et la quantification d'impuretés n'est donc pas évident. C'est pourquoi nous nous sommes attachés, dans la section II.2.c, à comparer plus spécifiquement les performances atteignables dans les deux gammes spectrales pour la détection des deux impuretés présentes dans les échantillons à notre disposition, à savoir le carbone et le vanadium.

Mais avant d'en venir à cet aspect analytique, il nous semble important d'évoquer l'un des éléments moteurs de la démarche de cette thèse, qui est la caractérisation du plasma d'ablation. En effet, la démarche de transfert d'étalonnage que l'on se propose de réaliser pour étudier les matériaux nucléaires à partir d'un développement analytique sur simulants (voir I.4), cette démarche est notamment fondée sur la mesure de la température et de la densité électroniques du plasma. Il est donc nécessaire de s'assurer de la possibilité de réaliser de telles mesures dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres.

## II.2.b Caractérisation du plasma d'uranium sous vide

La description des méthodes de caractérisation du plasma et des équations utilisées dans nos travaux a fait l'objet de la partie I.2.b.

Le plasma étant supposé à l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL) pendant toute sa durée d'émission, sa température  $T_e$  a été déterminée par la méthode du diagramme de Boltzmann. Schématiquement, plus le plasma est chaud, plus les raies dont le niveau d'excitation est haut en énergie seront intenses par rapport aux autres raies. Ainsi, le tracé de l'intensité de plusieurs raies possédant des niveaux d'excitation d'énergies variées, en fonction de leur énergie d'excitation, permet de calculer la température du plasma. Le diagramme résultant, ainsi que le spectre dont il est issu, sont présentés respectivement en Figure 33 et Figure 34.

La densité électronique  $n_e$  du plasma a été quant à elle estimée à l'aide de l'équation de Saha-Boltzmann : le taux d'ionisation des espèces dans le plasma est lié à sa densité électronique. Ainsi, le rapport d'intensités de raies ioniques et atomiques permet de calculer cette densité. Les raies utilisées pour ces deux mesures sont répertoriées dans le Tableau 3 avec leurs données spectroscopiques.

Le diagramme de Boltzmann a été obtenu à partir des raies d'uranium ionique U II, qui sont apparues plus intenses que les raies neutres. Notons que l'usage d'uranium quasi-pur a provoqué une certaine auto-absorption, en particulier sur les raies les plus intenses, et ce malgré le cas favorable du plasma sous vide. Ce phénomène d'auto-absorption — c'est-à-dire le fait que le rayonnement d'une particule dans les régions centrales du plasma est absorbé par la périphérie du plasma avant d'atteindre le système de collecte — se traduit notamment par la sous-estimation de l'intensité des raies concernées. Ainsi, il peut être décelé sur le diagramme de Boltzmann de la Figure 33, où certains points apparaissent clairement en-dessous de la droite de régression. Il se trouve que ces points correspondent aux raies possédant les facteurs  $gA$  — facteur représentatif de l'intensité d'une raie — les plus élevés pour chacun des deux groupes de raies autour de 3,2 eV et 3,8 eV, ce qui les rend plus sensibles à l'auto-absorption et donc à la sous-estimation de leur intensité, ce qui est cohérent avec leur position sur le diagramme. Cependant, nous n'avons pas constaté de différence significative entre les températures mesurées avec et sans ces raies intenses, ce qui laisse penser que l'effet de l'auto-absorption sur cette mesure de température est faible. Pour ce qui est de la densité électronique, la valeur retenue a été choisie comme la moyenne de six ratios de deux raies de U I (383,96 et 385,42 nm) et trois raies de U II (382,65 ; 387,81 et 388,15 nm). Ces raies ont été choisies car, étant les plus faibles, elles sont les moins sensibles à l'auto-absorption.

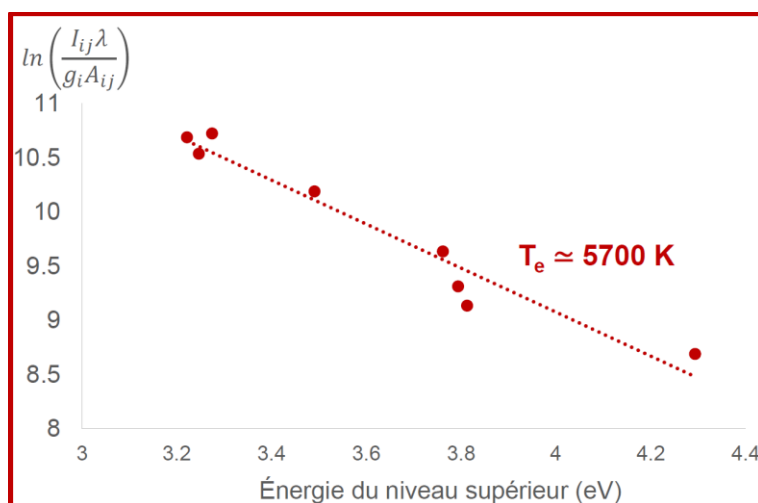


Figure 33 : Diagramme de Boltzmann de raies d'uranium ionique (U II) permettant une évaluation de la température d'excitation du plasma d'uranium.

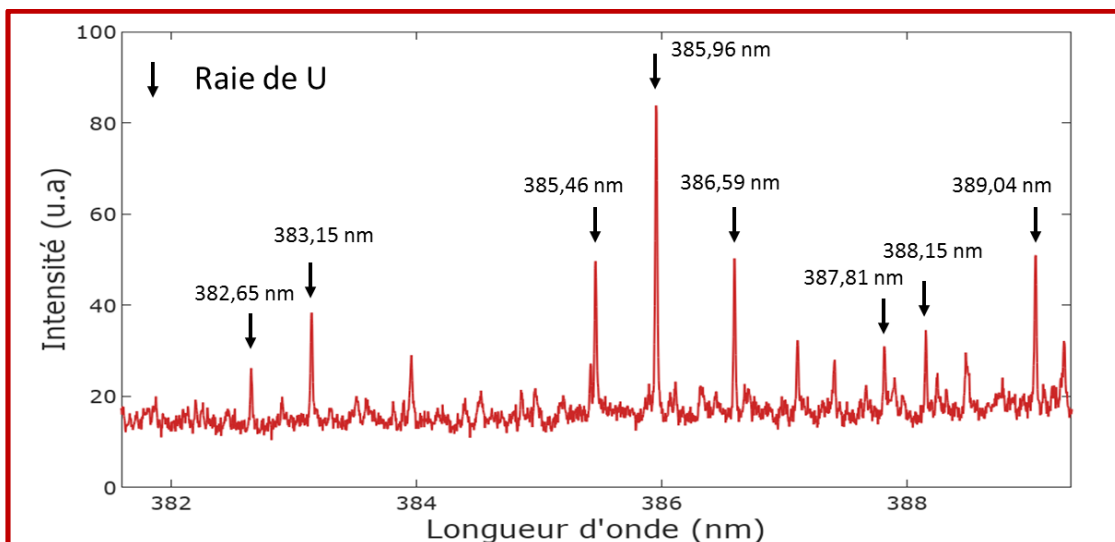


Figure 34 : Spectre LIBS d'uranium (OPERA 103) sous vide indiquant les raies utilisées dans la détermination de la température du plasma.

Tableau 3 : Données spectroscopiques des raies d'émission de U I et U II utilisées pour la détermination de la température et de la densité électronique. Les indices  $i$  et  $j$  désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de chaque transition.  $E$  désigne l'énergie de chaque niveau,  $g$  sa dégénérescence et  $A$  le coefficient d'Einstein de la transition associée. Pour ces raies, les incertitudes sur les paramètres spectroscopiques ne sont pas connues. [127], [154].

Espèce	Longueur d'onde (nm)	$E_j$ (eV)	$E_i$ (eV)	$g_i$	$A_{ij}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )
U I	383,96	0,471	3,699	15	1,239
U I	385,42	0	3,216	13	0,2472
U II	382,65	0,036	3,275	14	0,04056
U II	383,15	0,578	3,813	10	0,5166
U II	385,46	0,578	3,794	10	0,5969
U II	385,96	0,036	3,247	14	0,251
U II	386,59	0,285	3,491	12	0,1982
U II	387,81	1,098	4,294	18	0,2688
U II	388,15	0,569	3,762	16	0,1455
U II	389,04	0,036	3,222	14	0,1073

Nous avons obtenu une température  $T_e$  d'environ 5700 K et une densité électronique  $n_e$  d'environ  $8.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Pour la mesure de la température, la répétabilité expérimentale est d'environ 100 K, tandis qu'un calcul de propagation d'incertitude (voir section I.2.b.ii) donne 900 K, imprécision essentiellement due à l'incertitude des bases de données concernant les coefficients d'Einstein ainsi qu'au faible écart en énergie (1,078 eV) entre les niveaux supérieurs des différentes raies utilisées dans le diagramme de Boltzmann.

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, nécessaire à l'utilisation des méthodes présentées ici, peut être discutée. En effet, sous vide, la durée d'émission du plasma est d'environ un ordre de grandeur plus faible que sous air ; cette évolution très rapide du plasma au cours du temps est défavorable à l'établissement d'un équilibre thermodynamique. De plus, n'étant pas contenu par la pression de l'air ambiant, le plasma sous vide s'étend davantage et est donc généralement moins dense que sous air. Le critère de McWhirter donne une valeur seuil de la densité électronique, en-dessous de laquelle l'ETL ne peut en principe pas être vérifié (voir I.2.b.i) [155] :

$$n_e [cm^{-3}] \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T [K]} (\Delta E [eV])^3 \quad (2.1)$$

Avec  $\Delta E = 3,239$  eV, soit le plus grand écart d'énergie entre niveau haut et niveau bas parmi toutes les raies utilisées dans le diagramme de Boltzmann (c'est-à-dire les raies de U II présentées dans le Tableau 3), on obtient une valeur minimale de  $4,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi, la densité électronique n'est pas assez élevée pour permettre l'ETL. Notre approche ne peut donc donner qu'une estimation de  $T_e$  et  $n_e$ . Cependant, si l'on ne considère que les écarts en énergie des niveaux supérieurs, c'est-à-dire  $\Delta E = 1,078$  eV, on obtient une densité minimale de  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , significativement plus faible que la valeur estimée dans nos conditions expérimentales. Ceci indique que les niveaux supérieurs peuvent être en ETL partiel, ce qui pourrait expliquer la bonne linéarité du diagramme de Boltzmann.

Ces mesures de température et de densité montrent qu'une caractérisation du plasma LIBS d'uranium par des méthodes spectroscopiques est possible, et ce malgré des conditions doublement défavorables que sont l'analyse d'une matrice au spectre très complexe d'une part, et l'analyse sous vide, dommageable à l'établissement de l'équilibre thermodynamique, d'autre part. De plus, l'absence de résolution temporelle dans nos spectres, contrainte liée à l'utilisation d'une caméra non-intensifiée, limite grandement la précision de ces mesures. Puisque le signal est intégré sur toute la durée d'émission du plasma, il est difficile d'attribuer un sens physique précis à la température et à la densité électronique mesurées, qui correspondent donc plutôt à des moyennes temporelles. Ces points seront discutés plus longuement dans la section III.2.a.i, où les conditions nécessaires pour réaliser des caractérisations de plasma propices à la correction des effets de matrice seront discutées.

Malgré tout, on peut remarquer que la mesure de température est cohérente avec celle obtenue par Akpovo et al. [127], qui obtiennent une température de 5660 K et une densité électronique de  $46,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . La densité électronique que nous trouvons est très inférieure à la valeur de ces auteurs, mais cela peut s'expliquer par le fait qu'ils ont travaillé sous air à pression atmosphérique, pression qui augmente le confinement, et donc la densité, du plasma.

Quoi qu'il en soit, si les conditions expérimentales liées à l'usage du VUV ne sont pas particulièrement favorables à la caractérisation du plasma, cette gamme spectrale pourrait tout de même présenter un certain intérêt pour la détection de certaines impuretés au sein d'une matrice telle que l'uranium.

## II.2.c Détection d'impuretés dans l'uranium dans les gammes UV et VUV

### II.2.c.i Détection de l'impureté carbone

Des spectres représentatifs du signal du carbone dans l'uranium sont présentés en Figure 35. En particulier, la raie UV à 247,86 nm est couramment utilisée pour la quantification du carbone dans différentes matrices. La raie à 165,70 nm, quant à elle, est l'une des plus intenses de tout le spectre du carbone [16]. Elle a été choisie au détriment de la raie à 193,09 nm, pourtant également très intense, plus facile d'accès et donc davantage utilisée, pour deux raisons : d'abord, les raies VUV les plus intenses du vanadium, sur lequel nous reviendrons dans la suite, se situent autour de 165 nm également. De plus, la raie à 193 nm étant à la limite du VUV et de l'UV classique, elle peut être détectée sans les précautions propres au VUV, et avec de moindres pertes de signal dues au défaut de transmittance des optiques. Le but de la présente étude étant d'évaluer l'intérêt potentiel du VUV malgré ses contraintes, la raie à 165,70 nm semblait donc plus pertinente. Les propriétés spectroscopiques de chacune de ces raies sont détaillées dans le Tableau 4. Remarquons que la raie VUV à 165,70 nm est entourée d'autres raies de carbone, plus faibles, tandis que la raie UV à 247,86 nm est, elle, entourée de raies d'uranium. La gamme VUV semble alors bien plus favorable, dans la mesure où certaines raies y apparaissent très intenses et où les interférences du carbone avec les raies de la matrice sont beaucoup plus limitées qu'en UV.

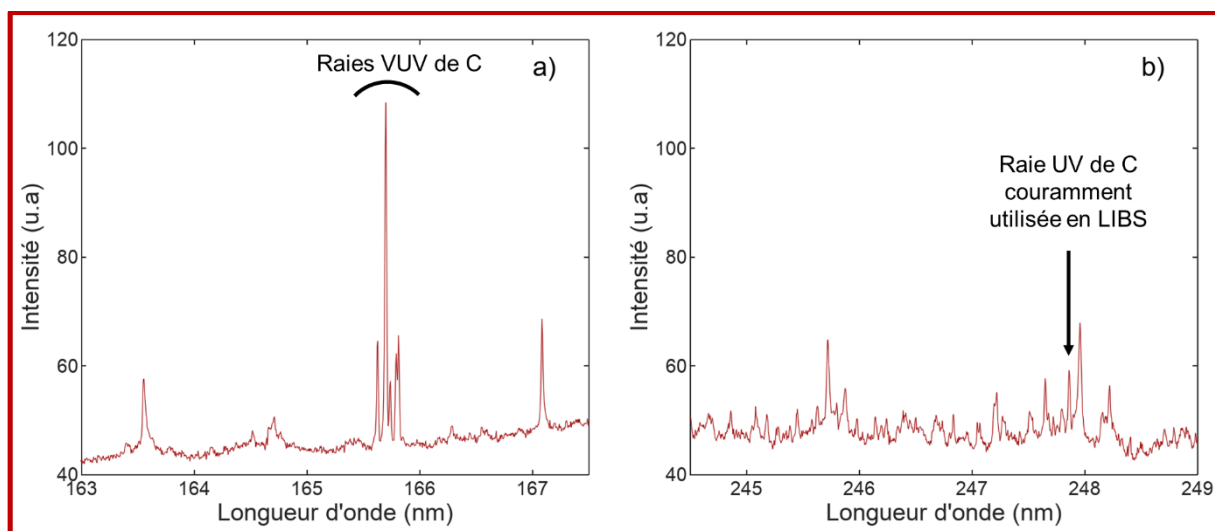


Figure 35 : Raies d'émission du carbone dans l'uranium, à une concentration de 226 ppm, dans les gammes VUV (a) et (UV).

Tableau 4 : Données spectroscopiques de deux raies du carbone (C I) observées dans l'uranium. Les indices  $i$  et  $j$  désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de chaque transition.  $E$  désigne l'énergie de chaque niveau,  $g$  sa dégénérescence et  $A$  le coefficient d'Einstein de la transition associée. [16]

Longueur d'onde (nm)	$E_j$ (eV)	$E_i$ (eV)	$g_i$	$A_{ij}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Incertitude relative sur $A_{ij}$
165,70	0,01	7,49	5	2,61	$\leq 3\%$
247,86	2,68	7,68	3	0,28	$\leq 18\%$

Pour aller plus loin, nous avons évalué la limite de détection (LDD) du carbone dans nos conditions expérimentales. Ceci requiert en principe de réaliser un étalonnage à l'aide de plusieurs échantillons avec différentes concentrations en carbone. Cependant, comme nous ne disposons pas d'une telle gamme d'étalonnage, nous avons calculé la LDD à partir du rapport signal-sur-bruit (SSB) des raies du carbone, en utilisant l'expression suivante :

$$LDD = \frac{3c}{SSB} = \frac{3\sigma_F}{I}c \sim \frac{3\sigma_F}{p} \quad (2.2)$$

où  $\sigma_F$  est l'écart-type relatif (ou RSD pour *Relative Standard Deviation*) du fond spectral à proximité de la raie d'émission, mesuré à partir de 20 répliques du spectre,  $I$  est l'intensité de la raie considérée, et  $c$  est la concentration en carbone de l'échantillon. Remarquons que, dans cette expression, le ratio  $I/c$  est considéré comme une estimation de la pente  $p$  de la courbe d'étalonnage, en partant du principe que cette courbe est linéaire à de faibles concentrations, telles que celles considérées ici.

**Ainsi, nous avons obtenu une valeur de 25 ppm pour la raie VUV du carbone, contre 150 ppm pour la raie UV. Ceci montre que l'usage du VUV peut grandement améliorer la détection du carbone dans une matrice telle que l'uranium, d'un facteur 6 en l'occurrence.** Ce résultat est cohérent avec la littérature portant sur l'analyse du carbone par LIBS dans le domaine VUV pour d'autres matrices, en particulier l'acier [141], [142], et également avec les travaux de Lavoine et al. sur l'analyse par SDL de cet élément dans des matériaux nucléaires [129]. Ceci confirme que, pour ce qui est de la détection du carbone, la gamme VUV est intéressante aussi bien pour des raisons spectroscopiques (la raie VUV est plus intense) que du point de vue des interférences spectrales (le spectre VUV de l'uranium est moins dense en raies, ce qui améliorerait la détection d'une raie même si celle-ci n'apparaissait pas plus intense qu'en UV).

Cependant, l'objectif de ces travaux est de développer la quantification d'impuretés métalliques, telles que Fe, V, Mn, Cr, et Ni. Or ces éléments ont des spectres bien différents de ceux des éléments légers comme le carbone : ils présentent généralement beaucoup plus de raies, mais bien moins intenses et plutôt dans la gamme UV-visible. Comme les spécifications de nos échantillons mentionnent que ceux-ci comportent environ 0,2 % de vanadium, et bien que cette valeur ne soit pas certifiée (contrairement à leur concentration en carbone), nous avons également évalué les performances du VUV quant à la détection de cet élément plus représentatif de nos objectifs.

### II.2.c.ii Détection de l'impureté vanadium

Des spectres obtenus en UV et en VUV sont présentés en Figure 36, superposés à des spectres de vanadium pur obtenus dans les mêmes conditions. Ces derniers ont pour but de permettre d'identifier, au milieu des nombreuses raies d'uranium, les raies de vanadium qui font l'objet de cette section. Les plus favorables d'entre elles, d'après la base de données NIST [16] et l'observation du spectre de vanadium pur, sont décrites dans le Tableau 5. Notons que, comme pour l'uranium, les raies les plus intenses que l'on a pu détecter du vanadium sont des raies ioniques (V II), ce qui n'est pas surprenant dans le contexte de la LIBS sous vide où se forment des plasmas de densité plus faible que sous air, densité plus faible qui est, d'après l'équation de Saha, favorable à l'observation des ions.

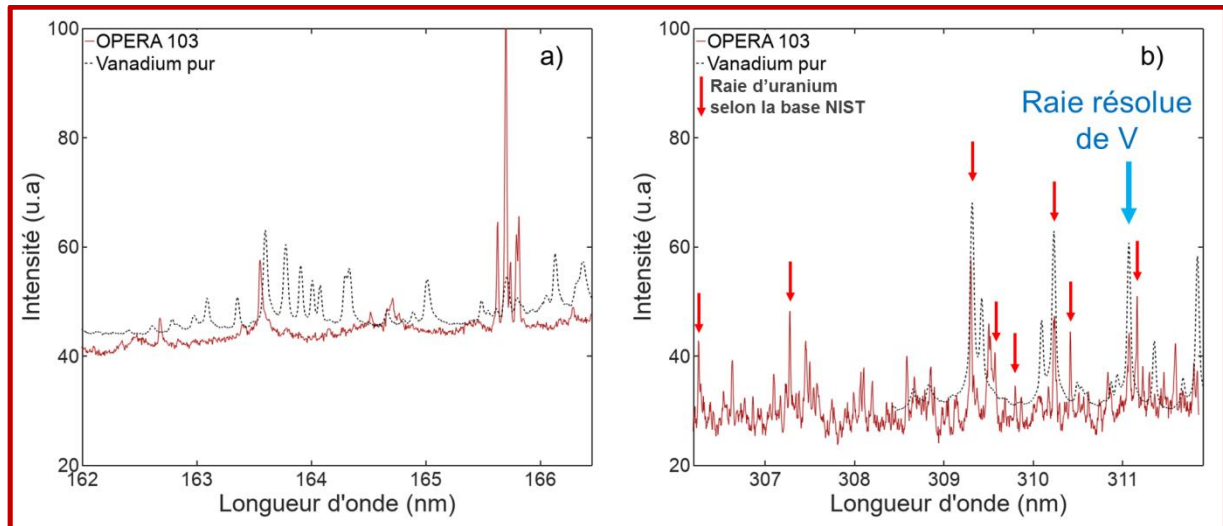


Figure 36 : Spectres d'émission LIBS d'uranium contenant environ 0,2 % de vanadium, comparés à des spectres de vanadium pur obtenu dans des conditions semblables, dans les gammes VUV (a) et UV (b). L'échelle en ordonnée des spectres de vanadium pur a été adaptée pour une meilleure lisibilité.

Malheureusement, aucune raie VUV du vanadium n'a pu être détectée. Seules quelques raies en UV-visible ont été observées, en particulier autour de 310 nm, où se trouvent les raies les plus intenses du spectre d'émission de V II. De nombreuses raies d'uranium sont présentes dans cette gamme spectrale, et les positions des plus intenses sont précisées sur la figure (d'après la base NIST [16]). L'observation des spectres LIBS et ICP-OES montre que les raies de V II à 309,31 et 310,23 nm sont grandement interférées par deux raies d'uranium, présentes respectivement à 309,301 nm et 310,243 nm. À l'inverse, la raie de V II à 311,071 nm est moins affectée par la présence d'uranium, ses deux raies les plus proches étant à 311,053 et 311,084 nm. Ainsi, c'est cette raie à 311,071 nm que nous avons utilisée pour évaluer la limite de détection du vanadium.

Tableau 5 : Données spectroscopiques de raies d'émission du vanadium ionique (V II) en VUV et en UV. Les indices  $i$  et  $j$  désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de chaque transition.  $E$  désigne l'énergie de chaque niveau,  $g$  sa dégénérescence et  $A$  le coefficient d'Einstein de la transition associée. [16]

Longueur d'onde (nm)	$E_j$ (eV)	$E_i$ (eV)	$g_i$	$A_{ij}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Incertitude relative sur $A_{ij}$
163,60	0,39	7,97	11	2,45	$\leq 10\%$
309,31	0,39	4,40	13	2,00	$\leq 7\%$
310,23	0,37	4,36	11	1,78	$\leq 7\%$
311,071	0,35	4,33	9	1,58	$\leq 7\%$

Cette limite de détection a été évaluée de la même façon que pour le carbone. Nous avons obtenu une LDD de l'ordre de 1000 ppm. Cette valeur est probablement surestimée dans la mesure où le fond spectral sous la raie de vanadium est difficile à évaluer précisément à cause de la présence des nombreuses raies d'uranium. Le fond apparemment continu dû à ces raies d'uranium mène non seulement à une surestimation du fond spectral total et donc de ses fluctuations absolues  $\sigma_F$ , mais également à une sous-estimation de l'intensité nette de la raie (c'est-à-dire de la différence des intensités de la raie et du fond), raie dont les ailes sont cachées par le fond spectral.

Même si nous n'avons pas pu détecter le vanadium dans la gamme VUV, il reste intéressant d'essayer d'estimer sa limite de détection dans cette gamme spectrale, ce qui peut être fait par extrapolation. À cette fin, d'après l'équation décrivant l'intensité d'une raie (voir section 1.1.b), le rapport des intensités de deux raies, l'une UV et l'autre VUV, d'un même élément, peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{I_{VUV}}{I_{UV}} = \frac{F(\lambda_{VUV})}{F(\lambda_{UV})} \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{VUV}} \frac{g_{VUV} A_{VUV}}{g_{UV} A_{UV}} e^{-\frac{E_{i,VUV} - E_{i,UV}}{k_B T_e}} \quad (2.3)$$

où  $I$  est l'intensité de chaque raie,  $F$  l'efficacité du système de collecte et  $\lambda$ ,  $g$ ,  $A$  et  $E_i$  respectivement la longueur d'onde, la dégénérescence, le coefficient d'Einstein et l'énergie du niveau supérieur de chacune des deux raies.

Connaissant la température du plasma et l'efficacité du système de détection dans chaque gamme spectrale, il est alors possible de prédire l'intensité qu'une raie VUV devrait montrer, et donc la limite de détection atteignable par la mesure de cette raie. On va donc utiliser la mesure de la raie de vanadium à 311,071 nm pour estimer l'intensité de celle à 163,60 nm.

Pour ce qui est de l'efficacité instrumentale, elle a pu être évaluée à l'aide des raies de carbone mesurées à 165,70 et 247,86 nm. Notons que, si la raie VUV mesurée du carbone est très proche de celle du vanadium, ce n'est pas le cas des raies UV, qui sont éloignées d'environ 60 nm. Cependant, l'efficacité des différentes optiques varie très peu au-dessus de 200 nm, et l'on peut donc la considérer constante entre 247,86 nm et 311,071 nm. Ainsi, on a obtenu  $\frac{F(\lambda_{VUV})}{F(\lambda_{UV})} \sim 0,2$ , soit une perte d'un facteur 5 quand on passe de l'UV au VUV, ce qui est cohérent avec une estimation basée sur les efficacités de transmission de chaque optique à l'aide des données des fournisseurs. Notons que ces pertes seront d'autant plus grandes que la longueur d'onde observée en VUV sera faible.

La température du plasma ayant été estimée précédemment (II.2.b), les équations (2.3) et (2.2) donnent pour la raie à 163,60 nm une limite de détection démesurément haute, supérieure à  $10^6$  ppm. Ce résultat absurde peut s'expliquer de plusieurs façons : d'abord, la mesure de la température est par trop imprécise, et il se trouve qu'elle a une influence extrêmement importante dans l'extrapolation de la limite de détection, puisqu'elle intervient en exponentielle. En particulier, comme évoqué en I.3.b, l'absence de résolution temporelle est particulièrement limitante. Toutefois, une erreur sur la température, même de l'ordre de 100 %, ne suffirait pas à expliquer seule cette limite de détection. D'autres facteurs doivent donc être pris en compte. Il n'est pas à exclure que la valeur de 0,2 % de concentration de vanadium, donnée par le fournisseur mais non certifiée, soit plus ou moins inexacte, faussant notre estimation de la limite de détection en UV, et donc son extrapolation vers le VUV. En effet, même dans le cas de la concentration en carbone, certifiée elle à  $226 \pm 11$  ppm, nous avons pu observer des comportements imprévus avec une baisse significative du signal du carbone, d'environ deux tiers après une dizaine de tirs laser, en un même point. Ainsi, la concentration en carbone dans la zone de l'échantillon sondée par LIBS serait supérieure à la concentration certifiée de 226 ppm, menant à une évaluation trop optimiste de la LDD. Cette concentration non-homogène en carbone pourrait être due à des phénomènes de migration lors de l'élaboration des échantillons. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse. Une analyse SDL pourrait a priori le permettre. Si un tel phénomène n'a pas été constaté pour l'impureté vanadium, il peut être légitime de ne pas attribuer une confiance absolue en la valeur de sa concentration de 0,2 %. Ces doutes pourraient être levés en réalisant un étalonnage complet à partir de plusieurs échantillons d'uranium de concentration échelonnée en vanadium.

**Malgré ces réserves, deux constats subsistent :**

- **La limite de détection du vanadium demeure étonnamment élevée comparée à celle du carbone dans les gammes UV et VUV ;**
- **La détection du vanadium n'est pas améliorée par le passage de l'UV au VUV, contrairement à celle du carbone.**

**Il n'en demeure pas moins que le vanadium n'a pas pu être détecté dans la gamme VUV dans nos conditions expérimentales, alors qu'il a pu l'être dans l'UV. On peut en conclure que, en ce qui concerne cette impureté, et contrairement au carbone, la gamme VUV ne présente pas d'intérêt quant à l'analyse du vanadium dans l'uranium.**



## II.3 Conclusion

Le but principal des expériences décrites dans ce chapitre était de déterminer laquelle des deux gammes spectrales, UV et VUV, permet les meilleures performances quant à la détection d'impuretés métalliques par LIBS dans des matériaux nucléaires. Pour ce faire, des échantillons d'uranium appauvri contenant du carbone et du vanadium ont été analysés.

Tout d'abord, nous avons pu vérifier que certains résultats obtenus en Spectroscopie de Décharge Luminescente sont transférables à la LIBS : le spectre VUV de l'uranium semble effectivement moins dense en raies que son spectre UV ; un léger doute subsiste tout de même car il est possible que l'absence sur les spectres LIBS des nombreuses raies d'uranium soit en grande partie due à la perte d'efficacité de collecte du système, décroissant fortement dans les faibles longueurs d'onde en-deçà de 200 nm. D'autre part, l'amélioration de la détection du carbone permise par le VUV, et constatée auparavant en SDL, a été également observée en LIBS. Ce résultat est probablement généralisable à d'autres éléments légers tels que H,N,O,P ou S, qui sont connus pour posséder des raies intenses dans cette gamme spectrale.

Cependant, les résultats ont été tout autres pour le vanadium : il n'a pas pu être détecté dans le VUV malgré une bonne connaissance des raies les plus prometteuses, alors qu'il a pu l'être dans l'UV. Ceci est notamment dû au fait que, contrairement aux éléments légers, la spectroscopie VUV du vanadium n'est pas particulièrement favorable : il n'y présente pas de raies particulièrement intenses, et le gain que peut permettre le VUV vis-à-vis des interférences spectrales n'est pas suffisant pour compenser les pertes d'efficacité du système de collecte en VUV.

Tout porte à croire qu'il en irait de même pour les autres impuretés métalliques cibles de nos travaux, à savoir Fe, Ni, Cr, Mn, dans la mesure où leurs spectres sont comparables à ceux du vanadium : leurs raies les plus intenses se situent plutôt entre 200 et 400 nm, et leurs raies VUV les plus prometteuses sont similaires à celles du vanadium : des raies à haute énergie d'excitation, difficilement visibles en LIBS pour des impuretés en traces.

**On en conclura donc que, si l'usage du VUV est favorable à la détection des éléments légers dans les matériaux nucléaires en LIBS, il n'en va pas de même des impuretés métalliques. Dans l'optique de détecter et quantifier de telles impuretés en traces dans des matériaux nucléaires, on préférera donc la gamme UV-visible.**

Notons que, même en UV, la détection du vanadium s'est révélée relativement peu performante, pour des raisons qui restent encore à élucider mais qui peuvent être liées à des erreurs sur sa concentration dans les échantillons. Une nette amélioration des performances serait atteignable si notre système était plus adapté à l'étude de la gamme UV. Cela pourrait être facilement réalisé en revoyant le système de collecte de la lumière du plasma ainsi qu'en se défaisant de la caméra CCD en faveur d'un modèle intensifié ICCD, celui-ci permettant une résolution temporelle de l'acquisition pour s'affranchir en partie du fond spectral continu. D'autre part, la réalisation d'un étalonnage en bonne et due forme, à partir d'un ensemble d'échantillons de teneur connue en vanadium, permettrait de trancher clairement la question de la détection de cet élément dans l'uranium. La possibilité de fournir un tel jeu d'échantillons reste à l'étude au CEA/Valduc.

L'étude de la gamme VUV est également défavorable pour deux autres raisons plus spécifiques à nos travaux : le travail sous vide poussé et l'impossibilité d'utiliser des fibres optiques. La première contrainte impose l'utilisation d'une enceinte d'analyse et d'un spectromètre spécifique, complexes et coûteux. La seconde implique des complications non-négligeables pour une éventuelle nucléarisation du dispositif, par exemple en boîte à gants. Enfin, on a aussi pu remarquer que, si la caractérisation du plasma dans les conditions du VUV est possible même dans une matrice aussi complexe que l'uranium, elle est limitée tant par l'absence de caméra intensifiée, problème

potentiellement remédiable via les nouveaux produits disponibles sur le marché, que par le simple fait d'étudier le plasma sous vide, condition défavorable à l'établissement de l'équilibre thermodynamique local. Or, notre démarche de transfert d'étalonnage étant fondée sur la caractérisation du plasma, il est nécessaire de pouvoir réaliser celle-ci dans les meilleures conditions possibles. Le chapitre suivant a donc pour objectif d'étudier la possibilité de cette caractérisation dans différentes conditions, et d'établir des critères nécessaires à son utilisation dans le cadre du transfert d'étalonnage par la correction des effets de matrice.



# Chapitre III : Caractérisation du plasma LIBS pour la mise en évidence d'effets de matrice

L'objectif final de nos travaux est de développer la LIBS pour **quantifier des impuretés métalliques dans des matériaux nucléaires métalliques solides**. On l'a vu dans le chapitre I (I.4), la démarche que nous avons choisi de mettre en œuvre repose sur l'étude de matériaux simulants : l'idée est de construire des étalonnages dans des métaux conventionnels afin de développer la méthode et d'en étudier les performances atteignables, puis de transférer ces étalonnages vers les matériaux nucléaires. Le choix des simulants et le développement de la méthode en leur sein a fait l'objet de la thèse précédente [1]. **Le transfert d'étalonnage vise quant à lui à corriger les effets de matrice**, c'est-à-dire les variations que subit le signal analytique d'une même impureté observée dans différents matériaux, ou matrices. Ces variations sont dues aux différentes propriétés physico-chimiques des matériaux, qui régissent l'ablation laser et la morphologie du plasma qui en résulte. Le transfert d'étalonnage tel qu'on l'envisage repose sur la **normalisation du signal analytique par trois paramètres influençant le signal analytique et susceptibles de varier d'une matrice à une autre : il s'agit de la masse ablatée par le laser  $m_a$ , de la température du plasma  $T$  et de sa densité électronique  $n_e$** . Afin d'étudier la faisabilité d'une telle correction, nous avons donc pour premier objectif de **mesurer ces trois paramètres au cours de l'analyse LIBS de diverses matrices** afin de pouvoir plus tard les utiliser pour corriger des étalonnages obtenus dans ces mêmes matrices.

**L'idée fondamentale est de pouvoir associer, à chaque métal pur, une valeur de masse ablatée, de température et de densité électronique. Il s'agira ensuite d'utiliser à posteriori ces valeurs pour corriger divers étalonnages, réalisés dans les mêmes matrices et dans les mêmes conditions expérimentales. En théorie, cela pourra être appliqué à l'étalonnage de n'importe quelle impureté.**

Le cas de la masse ablatée a été traité au cours de la thèse précédente et nous ne reviendrons dessus qu'au cours du chapitre IV (IV.1.b). La mesure de  $T$  et  $n_e$  — que nous désignerons souvent dans la suite par « caractérisation du plasma » — présente certaines spécificités qui rendent nécessaires de bien en définir le cadre : les caractéristiques du plasma n'y sont pas homogènes, évoluent dans le temps, et cette évolution même dépend des conditions expérimentales, notamment de la nature et de la pression du gaz ambiant.

À ce sujet, le chapitre II a permis de poser un cadre à notre étude. En effet, dans le contexte précis de l'analyse de matériaux nucléaires, une gamme spectrale d'étude particulière a été envisagée, celle du Vacuum UltraViolet (VUV), qui aurait présenté certains avantages mais aurait notamment imposé de réaliser les analyses sous vide poussé. Cette gamme spectrale n'ayant finalement pas été retenue, nous avons choisi de poursuivre nos travaux dans des conditions moins contraignantes, plus favorables pour un futur usage sur lignes de production. Les analyses se feront donc d'une part sous air ambiant, et d'autre part à l'aide de dispositifs pourvus d'une résolution temporelle, permettant d'observer le plasma à des instants précis de son émission.

**Ces conditions étant établies, il importe maintenant d'étudier dans quelle mesure les méthodes de caractérisation de plasma LIBS rencontrées dans la littérature et décrites dans le chapitre I peuvent s'y appliquer. Ceci passe notamment par deux questions auxquelles on s'efforcera d'apporter une réponse : d'abord, les conditions expérimentales sont-elles propices à l'équilibre thermodynamique du plasma et à sa caractérisation ? Comme vu dans le chapitre I (I.2.b.i), cet état d'équilibre est en effet important quant à la définition univoque d'une température et d'une densité électroniques. D'autre part, les méthodes décrites dans la littérature peuvent-elles être suffisamment précises et répétables pour mettre en évidence avec certitude la présence ou**

**l'absence d'effets de matrice au niveau du plasma issu de différents métaux et, le cas échéant, pour quantifier et corriger ces effets de matrice ?**

## III.1 Démarche de travail et matériel

### III.1.a Démarche

La démarche envisagée pour la caractérisation du plasma fait appel à des méthodes spectroscopiques décrites de manière exhaustive dans le chapitre I (I.2.b.ii) :

- Pour l'évaluation de la température  $T$ , la méthode du diagramme de Boltzmann nécessite de mesurer l'intensité de plusieurs raies possédant des énergies d'excitation différentes.
- Quant à la densité électronique  $n_e$ , deux méthodes seront utilisées : la première, celle de l'élargissement Stark, requiert de mesurer la largeur d'une raie dont les coefficients d'élargissement seraient par ailleurs connus et disponibles dans la littérature. Toutes les raies ne sont pas élargies de la même manière. Ainsi, une raie la plus large possible permettra les mesures les plus précises. La seconde méthode est celle de l'équation de Saha-Boltzmann : elle implique d'observer au moins une raie neutre et une raie ionique d'un élément donné, le rapport des deux intensités étant relié à  $n_e$ .

Pour le choix des raies, deux possibilités sont envisageables :

**On peut d'abord s'intéresser aux raies d'éléments majoritaires dans le matériau** : c'est l'idée la plus évidente. Comme on cherche à caractériser le plasma issu de différents métaux, il est possible de mesurer les raies d'émission des métaux en question dans chacun d'eux. Deux avantages apparaissent alors : d'abord, ces raies sont bien souvent faciles à détecter, puisque l'intensité en est proportionnelle à la concentration de l'émetteur. D'autre part, il est possible d'obtenir ainsi des résultats sur des échantillons de métal pur, ce qui permettrait d'aboutir effectivement à une valeur de température et de densité électronique pour chaque matériau, sans avoir besoin de tenir compte d'une éventuelle influence du reste de la composition de l'échantillon.

**Cependant, notre but est de comparer les valeurs obtenues dans différents matériaux purs – les matériaux nucléaires d'intérêt étant de fait quasiment purs – valeurs qui ne seront vraisemblablement que peu éloignées d'une matrice à une autre dans la mesure où nous n'étudierons que des métaux. En effet, étant tous des solides cristallins à forte conductivités thermiques et électriques, entre autres similitudes, ces matériaux réagissent de manière similaire à l'ablation laser. Il importera donc de limiter au maximum tout biais de mesure pour pouvoir mettre en évidence les éventuels effets de matrice.** Or il sera évidemment impossible de trouver des raies communes à ces différents matériaux. Ainsi, l'usage des raies de la matrice nécessiterait d'utiliser des raies différentes pour chaque métal. Ceci risque de rendre caduque toute comparaison des différentes matrices. En effet, certains phénomènes, comme l'auto-absorption, font que la mesure des raies d'émission peut rarement être considérée comme exempte de biais. Utiliser des raies différentes dans des matériaux différents rend alors l'évaluation de ces biais de mesure très périlleuse. De plus, la définition d'une unique température et d'une unique densité pour chaque matériau requiert l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL), sans laquelle différentes espèces pourraient mener à des valeurs différentes. On verra par la suite que le plasma est assez proche de l'ETL pour limiter ce problème. Toutefois, l'ETL reste un cas idéal qui ne peut pas être parfaitement vérifié dans le contexte d'un plasma LIBS [87], et l'usage de raies d'éléments différents est donc à priori à proscrire pour limiter les biais de mesure.

**Ces considérations nous ont amené à considérer l'usage de raies d'impuretés pour réaliser la caractérisation du plasma.** Bien que les raies issues d'éléments moins concentrés soient alors plus difficiles à détecter et à mesurer, cette démarche présente tout de même l'avantage d'utiliser un jeu de raies commun pour l'étude de différentes matrices, ce qui en facilite la comparaison.

**Le principal élément que nous avons choisi d'étudier est le fer** : c'est une impureté très commune, présente dans de nombreux échantillons. De plus, il présente un très grand nombre de raies d'émission dont les paramètres spectroscopiques sont particulièrement bien connus, qu'il s'agisse des niveaux d'énergie et des coefficients d'Einstein [16] ou même des coefficients d'élargissement Stark qui font

l'objet de bases de données [101], [156]. Ce large choix de raies permettra d'assurer une certaine redondance, nécessaire dans le cas où certaines raies peuvent être totalement occultées par des interférences spectrales dans certaines matrices. Enfin, ces caractéristiques du fer font qu'il a déjà été utilisé à de nombreuses reprises en LIBS pour des problématiques de caractérisation, que ce soit en tant qu'élément majoritaire [22], [157], [158] ou en tant qu'impureté [24], [159]–[161]. L'impureté titane sera également étudiée dans certains échantillons. Le titane présente notamment l'intérêt de permettre facilement l'observation de certaines raies ioniques, ce qui est utile vis-à-vis de la détermination de la densité électronique par l'équation de Saha-Boltzmann.

### III.1.b Dispositif expérimental

Le montage utilisé au cours de toutes les expériences de caractérisation de plasma des chapitres III et IV est représenté sur la Figure 37. Il est composé d'un système commercial MobiLIBS de la société IVEA Solutions, auquel on a adjoint un spectromètre et une caméra intensifiée. Ce système est tout à fait comparable à un système LIBS classique tel que décrit dans le chapitre I (I.1.a).

Plus simple que celui décrit dans le chapitre II, qui était conçu pour des manipulations sous vide dans la gamme spectrale VUV, il en diffère par plusieurs points :

- La chambre d'analyse est sous atmosphère ambiante ;
- La collecte de la lumière est réalisée par fibre optique, ce qui était impossible dans la gamme VUV ;
- La caméra est intensifiée, ce qui permet de réaliser des mesures résolues temporellement, jusqu'à des fenêtres de mesure de l'ordre de la nanoseconde.

Les principales caractéristiques du dispositif sont résumées dans le Tableau 6.

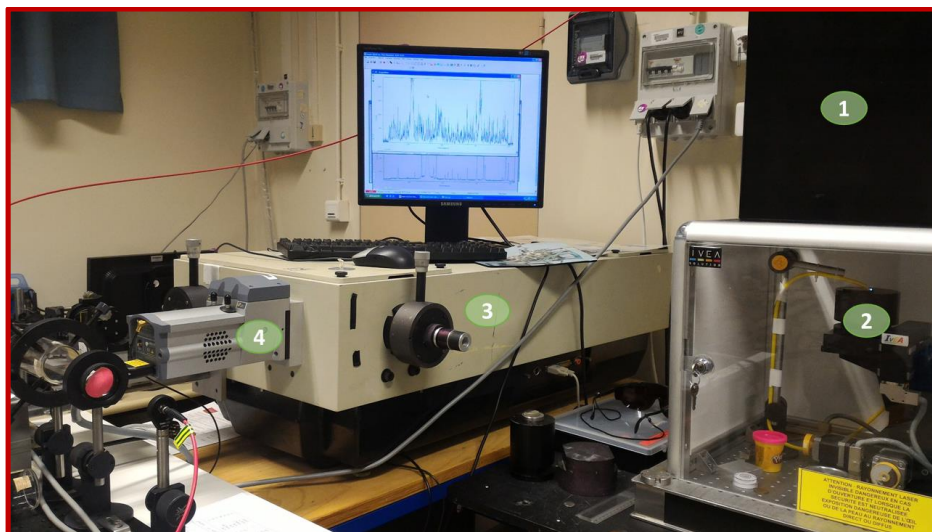


Figure 37 : Vue d'ensemble du dispositif LIBS-air ambiant. 1 : boîte noire contenant le laser et les différents composants optiques ; 2 : chambre d'analyse : on peut y voir le plasma issu d'un tir laser ; 3 : spectromètre ; 4 : caméra intensifiée

Le laser est focalisé à la surface de l'échantillon en incidence normale au travers d'une lentille de distance focale égale à 250 mm. L'énergie du laser est réglable, jusqu'à environ 7 mJ mesurés dans le plan focal, ce qui correspond à un éclairement énergétique crête d'environ 90 GW/cm<sup>2</sup>. La collecte de la lumière du plasma est réalisée de façon colinéaire au faisceau laser, par un télescope de grandissement ¼. Celui-ci image le plasma sur l'entrée d'une fibre optique dont le cœur a un diamètre de 550 µm. L'autre extrémité de celle-ci est connectée à la fente d'entrée du spectromètre. Sauf précision contraire, cette fente aura une ouverture de 40 µm de large pour une hauteur de 1 cm.

*Tableau 6 : Principales caractéristiques des différents éléments du montage LIBS-air ambiant*

Élément	Description et caractéristiques
Laser	<p align="center"><u>Ultra (Quantel) :</u>                      Longueur d'onde : 266 nm (1064 nm quadruplé en fréquence)                      Durée d'impulsion : 4 ns (largeur totale à mi-hauteur)                      Énergie des impulsions : jusqu'à 7 mJ sur l'échantillon                      Taux de répétition : 20 Hz                      Diamètre mesuré de la tache focale : 50 µm</p>
Focalisation	<p align="center"><u>Lentille plan-convexe :</u>                      Distance focale : 250 mm                      Avec traitements antireflets à 266 nm</p>
Collecte	<p align="center"><u>Télescope de Cassegrain achromatique :</u>                      Grandissement : ¼                      Diamètre : 2 pouces                      Distance de travail : 250 mm</p> <p align="center"><u>Fibre optique :</u>                      Diamètre de cœur : 550 µm                      Ouverture numérique : 0,22</p>
Spectromètre	<p align="center"><u>THR 1000 (Horiba) :</u>                      Monochromateur (Czerny-Turner)                      Distance focale : 1 m                      Réseau : 2400 traits/mm</p>
Caméra	<p align="center"><u>iStar-25 (Andor) :</u>                      Capteur CCD intensifié                      2048 x 512 pixels                      13,5 µm x 13,5 µm par pixel                      Résolution : 4,5 pm/pixel à la gamme spectrale considérée</p>

### III.1.c Gamme spectrale d'étude

**La principale gamme spectrale étudiée se situe entre 372 et 386 nm.** La littérature montre en effet qu'elle est particulièrement intéressante pour l'étude du spectre du fer [19], [104], [158]–[160], [162], [163]. Cette gamme possède de nombreuses raies du fer neutre, certaines parmi les plus intenses de tout son spectre. De plus, ces raies sont réparties sur des énergies d'excitation variées, de 3,2 à 6,5 eV, ce qui les rend favorables à la construction de diagrammes de Boltzmann pour la mesure de la température. Des raies d'autres impuretés, notamment le titane, sont également présentes. Toutefois, toutes les raies de cette gamme sont très peu élargies. D'autre part, l'observation complète de la gamme, telle qu'elle est présentée sur la Figure 38, n'est pas possible en une seule acquisition dans nos conditions expérimentales. Pour cette figure et tous les spectres de cette gamme, on a donc dû acquérir deux spectres, respectivement entre 372 et 380 nm, et entre 378 et 386 nm, puis les concaténer. Pour ce faire, on a normalisé leurs intensités respectives par celle de la raie de Fe I à 378,79 nm, présente sur chacune des deux moitiés, afin de corriger les variations d'intensité qui pouvaient être dues aux fluctuations d'énergie du laser ou de l'état de surface de l'échantillon.



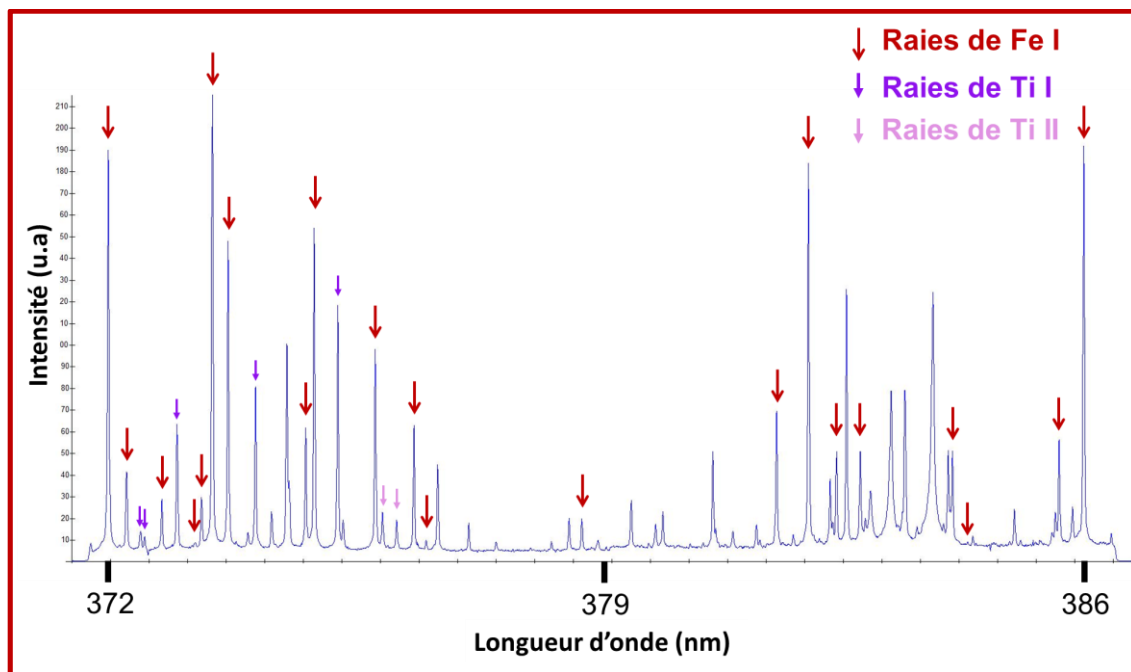


Figure 38 : Gamme spectrale 372-386 nm visualisée sur l'échantillon 51XG00H2, alliage d'aluminium avec des impuretés fer (0,36 %) et titane (0,13 %). Le signal de 400 tirs laser répartis en 10 cratères a été accumulé et normalisé par le nombre de tirs. Délai : 1000 ns, porte : 500 ns.

Toutes les raies étudiées ainsi que leurs paramètres spectroscopiques sont présentés en Annexe B.

Sauf précision contraire, les raies sont mesurées comme suit :

- La largeur est considérée égale à celle du meilleur ajustement (c'est-à-dire, qui minimise les résidus) de la raie à une fonction gaussienne. Ce profil a été choisi car il donne les plus faibles résidus : les raies spectrales de cette gamme sont en effet toutes très peu élargies, ce qui rapproche leur profil du profil instrumental, qui est gaussien.
- L'intensité est définie comme l'aire sous la raie au-dessus de sa demi-hauteur. Dans la section III.2.a, cette aire est l'intégrale de la fonction gaussienne d'ajustement.

De plus, pour chaque raie dont on a mesuré l'élargissement Stark, le profil instrumental a été obtenu en observant cette même raie dans le spectre d'une lampe à cathode creuse, dans les mêmes conditions expérimentales. La largeur instrumentale est alors soustraite — par des formules de déconvolution — à la largeur de la raie LIBS afin d'y mesurer l'élargissement Stark.

Enfin, les spectres présentés sont normalisés par le nombre de tirs ayant permis de les réaliser.

## III.2 Caractérisation du plasma à partir de raies d'un élément commun

### III.2.a Faisabilité de la caractérisation du plasma

Cette section vise essentiellement à déterminer si les conditions expérimentales et les échantillons à disposition sont propices à la caractérisation du plasma par la mesure de raies d'impuretés communes à ces échantillons, c'est-à-dire notamment le fer. La possibilité de comparer les plasmas issus de différentes matrices sera également abordée. Toutefois, elle n'a pas pour but d'évaluer de manière quantitative des différences de plasma d'une matrice à un autre, ce qui fera l'objet de la section suivante. Les résultats présentés dans cette section sont donc principalement qualitatifs.

Les échantillons utilisés sont des Matériaux de Référence Certifiés (MRC). Leur composition élémentaire partielle, issue de leurs certificats respectifs, est donnée dans le Tableau 7. Leur composition complète se trouve en Annexe A.

Les matrices aluminium et cuivre sont particulièrement étudiées, du fait de la simplicité de leur spectre.

Tableau 7 : Référence et composition élémentaire en pourcent massique des échantillons analysés.

Matrice Référence	Aluminium					Cuivre			Nickel	Acier		Titane
	51XG00H2	637C/01	01002	311/01	124/04	CT1	CT2	CT3	B7011	BSCA316-3	ECRM 289-1	BST22
Fe	0,356	0,377	0,076	0,21	0,145	0,17	0,1	0,083	0,34	66,1	55,3	1,19
Ti	0,128	0,065	0,23	0,09	0,051				2,05	0,033	2,01	93,2

#### III.2.a.i Mesure de la température du plasma

Pour chaque échantillon du Tableau 7, 20 spectres ont été réalisés sur des fenêtres temporelles différentes : afin de pouvoir décrire l'évolution temporelle des paramètres du plasma, le délai d'acquisition de la caméra a été échelonné de 1000 ns à 10500 ns après le tir laser, la porte de mesure étant demeurée constante à 500 ns. Ainsi, chacun des 20 spectres décrit un instant précis de l'émission du plasma. Pour chaque spectre, le signal a été accumulé sur 400 tirs laser à 5 mJ, répartis sur 10 cratères à raison de 40 tirs par cratère.

La température du plasma a été évaluée en construisant les diagrammes de Boltzmann des raies décrites en Annexe B, l'intensité des raies ayant été mesurée par un ajustement à une fonction gaussienne. Quatre exemples de diagrammes de Boltzmann sont présentés en Figure 39.

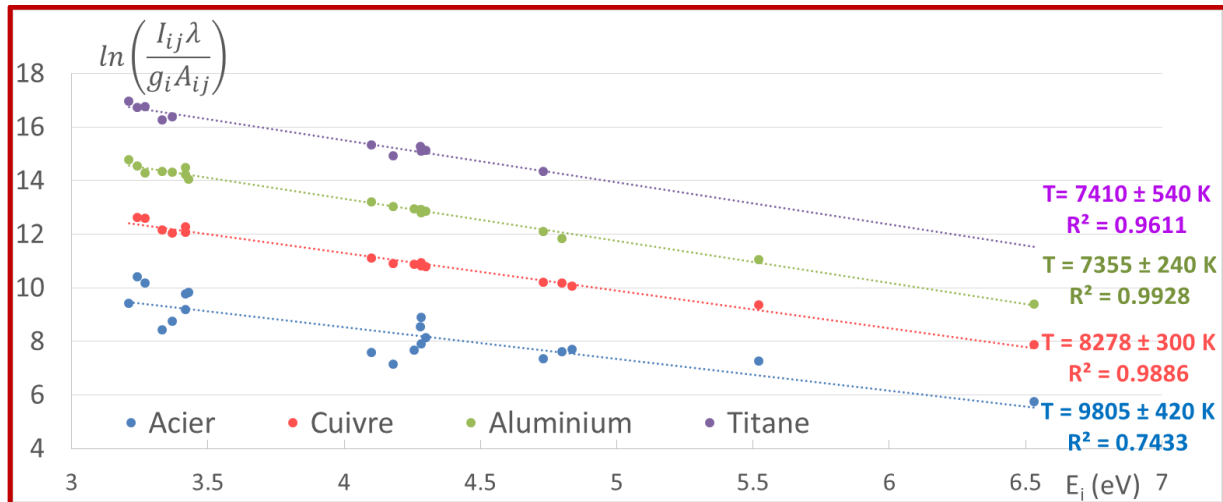


Figure 39 : Diagrammes de Boltzmann de raies de Fe I issus des échantillons BST22 (titane, 1,19% Fe), 31101 (aluminium, 0,21 % Fe), CT1 (cuivre, 0,17 % Fe) et ECRM 289-1 (acier, 55,3 % Fe). Délai : 1000 ns. Les ordonnées ont été décalées artificiellement pour faciliter la lisibilité.

Les incertitudes ont été calculées à partir de l'équation de propagation d'incertitudes décrite dans le chapitre I (équation 1.19). Précisons toutefois que, pour les expériences de cette section, essentiellement exploratoires, nous n'avons pas réalisé d'évaluation minutieuse de la répétabilité du signal. Les estimations d'incertitude sont donc essentiellement indicatives. Elles sont basées sur une estimation de la répétabilité de la mesure des raies de 10 %, ce qui est probablement une majoration, au vu du grand nombre de tirs laser accumulés.

Si les diagrammes de Boltzmann des échantillons de cuivre et d'aluminium semblent très linéaires (avec des coefficients de détermination  $R^2$  très proches de 1), il n'en va pas de même pour celui issu de l'échantillon d'acier. Cela n'est cependant pas surprenant : les raies du fer de cette gamme spectrale, certaines comptant parmi les plus intenses de tout le spectre du fer, peuvent être sujettes à l'auto-absorption même quand le fer n'est qu'à l'état d'impureté [19]. Comme l'auto-absorption est fortement favorisée par une forte concentration en l'élément émetteur, il est logique de la supposer dans l'acier. Ainsi, la mesure des raies du fer dans l'acier est plus ou moins fortement sous-estimée en fonction de l'importance de ce phénomène pour chacune d'elles, ce qui mène à un diagramme de Boltzmann significativement moins linéaire, et donc difficilement exploitable.

Par ailleurs, dans certaines matrices possédant un spectre dense en raies, telles que le titane et le nickel, les raies du fer sont plus difficiles à mesurer sans subir d'interférences spectrales. En particulier, les raies de haute énergie se sont avérées impossibles à mesurer de manière suffisamment répétable dans le titane et le nickel. Ceci nuit grandement à la précision de la mesure de la température du plasma dans de telles matrices.

Dans le cas du cuivre, de l'aluminium et du titane, des diagrammes semblables à ceux de la Figure 39 ont pu être obtenus avec une aussi bonne linéarité pour différents délais de mesure, permettant ainsi de reconstituer le profil temporel d'évolution de la température du plasma. Ces profils pour les échantillons CT1 (cuivre), 31101 (aluminium) et BST 22 (titane) sont présentée en Figure 40.

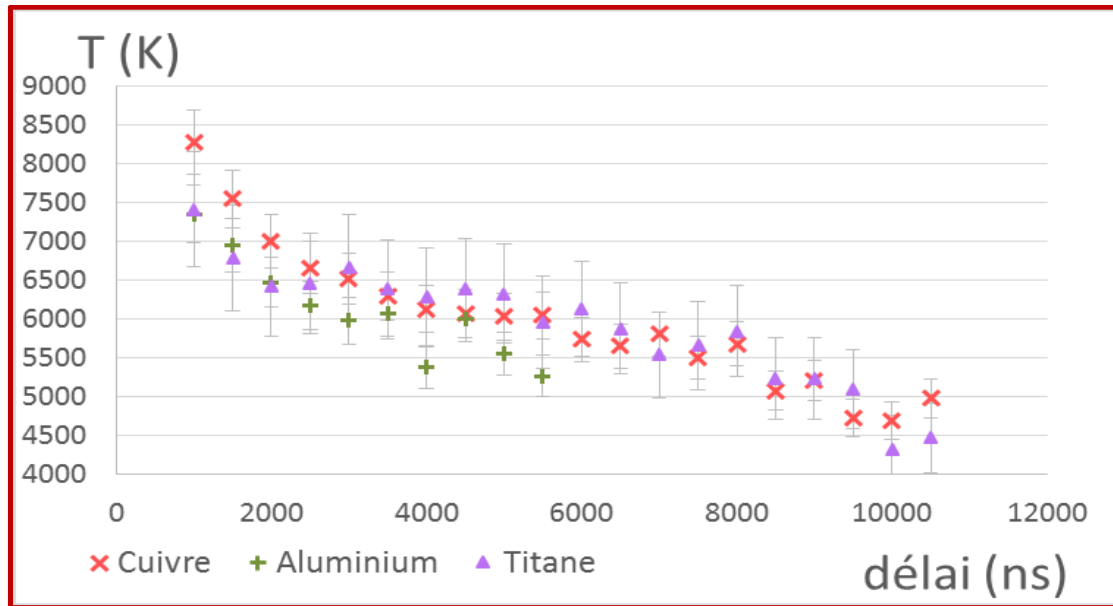


Figure 40 : Évolution temporelle de la température du plasma mesurée à partir des raies du fer pour les échantillons CT1 (cuivre), 31101 (aluminium) et BST 22 (titane).

La linéarité des diagrammes et la décroissance de la température, comparables à des résultats de la littérature [91], [161], montrent que l'équilibre de Boltzmann est vérifié pour les niveaux d'énergie considérés, ce qui constitue un indice favorable quant à l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL).

Le manque de mesures à long délai pour l'aluminium, ainsi que l'apparente perte de régularité de la décroissance de la température pour le cuivre, sont dus à un signal trop faible à ces délais. C'est notamment le cas pour les raies de haute énergie, plus faibles mais ayant une grande influence sur la régression linéaire. En particulier, le plasma d'aluminium a semblé montrer une durée de vie plus courte que celui issu d'autres matrices, et ce quel que soit l'échantillon utilisé. De la même manière, même si ce résultat est imprécis, on peut observer que l'écart de température entre aluminium et cuivre, d'environ 1000 K à un délai de 1000 ns, semble se réduire dans la suite.

Ces différences temporelles incitent d'ores et déjà à se poser la question suivante : comment comparer les caractéristiques du plasma dans des matrices différentes, si leur évolution dans le temps diffère également ? Une réponse immédiate est de s'affranchir de la dimension temporelle en intégrant le signal sur l'essentiel de la durée d'émission du plasma.

On a donc additionné tous les spectres réalisés aux différents délais pour en extraire une valeur de la température du plasma moyennée temporellement entre 1000 et 11000 ns. La Figure 41 présente le résultat obtenu sur l'échantillon d'aluminium 31101, où des raies du titane étaient visibles en plus de celles du fer.

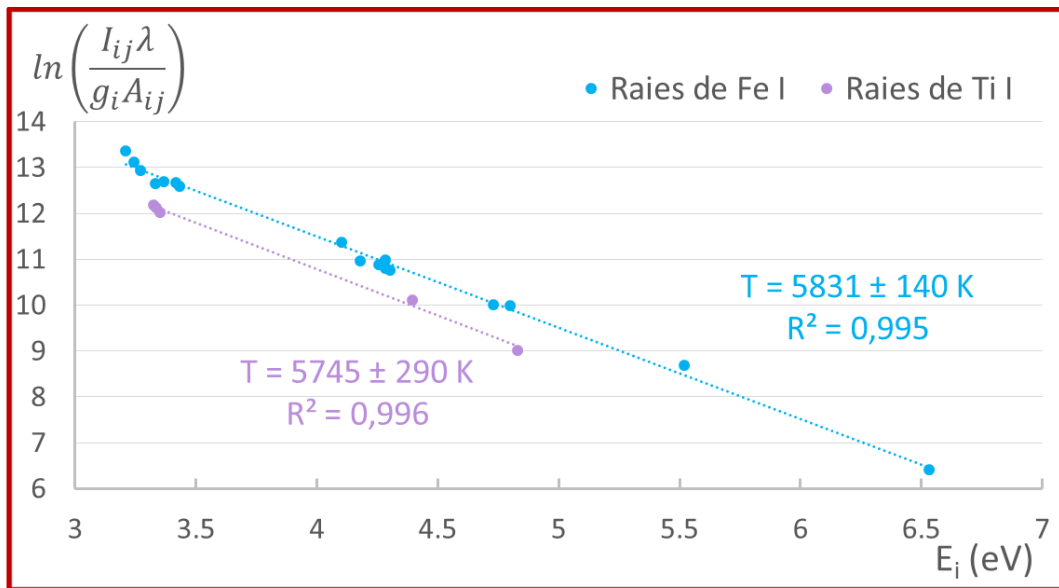


Figure 41 : Diagrammes de Boltzmann de raies de Fe I et Ti I dans l'échantillon 31101. Signal intégré entre 1000 ns et 11000 ns, soit sur 8000 tirs laser.

Cette figure permet plusieurs observations :

D'abord, la linéarité des diagrammes est tout à fait comparable aux résultats précédemment obtenus sur les mesures résolues temporellement. Il est évident qu'un équilibre thermodynamique ne peut pas exister à de telles échelles de temps, comme le montre l'évolution de la température dans la porte temporelle de mesure (Figure 40). Ainsi, de telles valeurs de température sont des moyennes temporelles et n'ont pas un sens physique très bien défini. On peut parler dans ce cas « d'indicateurs de température ». On peut toutefois envisager d'utiliser de tels indicateurs pour comparer différentes matrices.

**De plus, les raies du titane et du fer mènent à une même valeur de T, aux incertitudes de mesure près.** Cela a été également vérifié pour chaque échantillon d'aluminium, qui est la seule matrice où ces deux mesures ont pu être réalisées simultanément. **À l'instar de la linéarité des diagrammes, ceci constitue un bon indice de vérification de l'ETL, un des enjeux majeurs de cette hypothèse étant de supposer une température commune à toutes les espèces dans le plasma.**

Notons que les températures obtenues ici sont relativement faibles : comme le signal LIBS décroît très rapidement au fil de la durée d'émission du plasma, la majeure partie du signal provient des premiers instants, et les spectres intégrés sur toute la durée d'émission devraient donc être plutôt représentatifs de ces premiers instants. On s'attendrait donc à des températures plus élevées, de l'ordre de 7000 ou 8000 K. Cela est dû à un biais méthodologique : les spectres à chaque délai ont été normalisés par l'intensité d'une raie du fer. Ainsi, ils ont tous le même poids statistique, et leur somme a donc donné un spectre correspondant à une moyenne temporelle, et non à un signal réellement intégré temporellement. Cela ne modifie pas les commentaires qualitatifs ci-dessus. Toutefois, dans la suite, pour la réalisation de mesures intégrées temporellement, on veillera à éviter ce problème en réalisant l'intégration dès l'acquisition des spectres, en imposant à la caméra une porte d'acquisition égale à la durée d'intégration souhaitée.

### III.2.a.ii Mesure de la densité électronique du plasma

La densité électronique  $n_e$  a été évaluée de deux façons différentes, à l'aide des raies de l'impureté titane :

- Pour les matrices aluminium, nickel et acier, on a mesuré l'élargissement Stark de la raie de Ti II à 376,13 nm, qui présente l'intérêt d'être légèrement plus large que les raies du fer

environnantes, le paramètre d'élargissement étant disponible dans une base de données [164].

- De plus, pour ces mêmes matrices,  $n_e$  a été évaluée par l'équation de Saha-Boltzmann (voir I.2.b.ii), à l'aide du quotient de raies de Ti I (à 372,98 nm) et de Ti II (à 376,13 nm).

Ces deux mesures souffrent d'une faible précision : la largeur des raies mesurées, même celle à 376,13 nm, n'est pas supérieure à 31 pm, soit environ 7 pixels, dont une largeur expérimentale d'environ 20 pm. L'élargissement Stark est donc minoritaire par rapport à la largeur totale de la raie, ce qui rend sa mesure imprécise. Difficile toutefois d'évaluer quantitativement l'incertitude de ces mesures. Quoiqu'il en soit, l'évolution temporelle de la densité électronique ainsi mesurée, présentée en Figure 42, apparaît cohérente avec des résultats de la littérature : une décroissance rapide dans les premiers instants de l'émission du plasma, puis un plateau atteint après quelques microsecondes [91], [95], [96]. De plus, on ne constate pas de différence majeure d'une matrice à une autre.

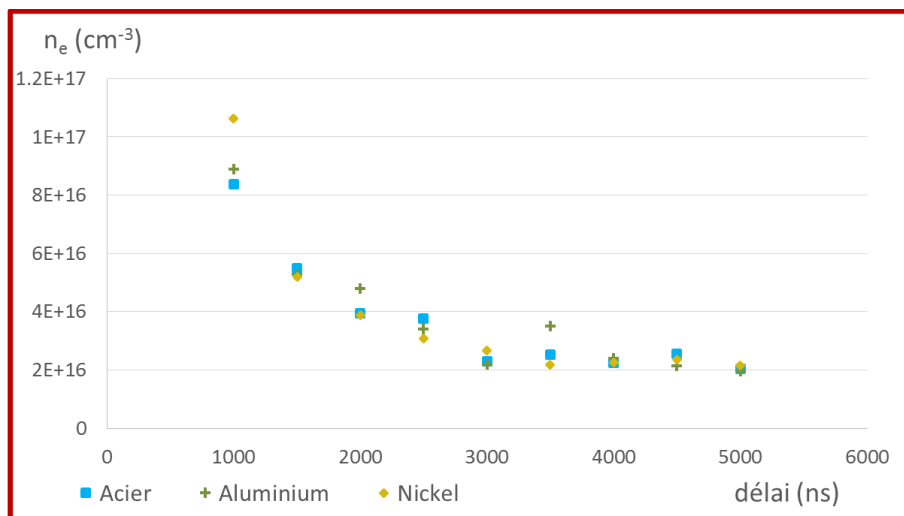


Figure 42 : Évolution temporelle de la densité électronique obtenue par mesure de l'élargissement d'une raie de Ti II dans les échantillons ECRM 289-1 (acier), 01002 (aluminium) et B7011 (nickel).

La méthode de l'équation de Saha-Boltzmann est encore moins précise puisque son résultat dépend grandement de la mesure de la température : pour donner un ordre de grandeur, une variation de 250 K peut mener à des variations du simple au double de  $n_e$ . On ne l'a donc appliquée qu'aux spectres intégrés sur toute la durée d'émission du plasma pour minimiser la variabilité de T. **Ainsi, les valeurs de  $n_e$  obtenues sont alors incluses entre  $8.10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour l'acier ECRM289-1 et  $1,5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour l'aluminium 637C01.** De la même manière que pour la température, ces valeurs sont des moyennes temporelles et ne sont donc que des indicateurs.

Notons que, pour les matrices cuivre et titane, les raies du titane ne sont pas utilisables, celui-ci étant ou absent ou présent en trop grande quantité. Quelques essais ont été menés sur des raies du fer, mais sans résultat notable.

### III.2.a.iii Vérification de l'équilibre thermodynamique local

On l'a vu avec les mesures de température, l'équilibre de Boltzmann s'est trouvé très bien vérifié dans la plupart des cas explorés précédemment, quel que soit le délai de la mesure, et même lors d'une acquisition intégrée sur toute la durée d'émission du plasma. De plus, lorsque les deux pouvaient être mesurées simultanément, les températures d'excitation du fer et du titane se sont montrées

égales, aux incertitudes de mesure près. Ces résultats laissent envisager que le plasma est proche de l'état d'ETL.

Pour renforcer ce constat, on a utilisé le critère de McWhirter, décrit au chapitre I (I.2.b.i), qui est très souvent utilisé en LIBS malgré son caractère non suffisant, quoique nécessaire, pour prouver l'existence de l'ETL. Ce critère permet de calculer une valeur limite de la densité électronique, en-dessous de laquelle l'ETL ne peut pas être vérifié pour les niveaux énergétiques considérés. Cette valeur est exprimée par l'équation (3.1) :

$$n_e [cm^{-3}] \geq 1,6 \times 10^{12} \sqrt{T [K]} (\Delta E [eV])^3 \quad (3.1)$$

où  $\Delta E$  est le plus grand écart d'énergie parmi tous les niveaux électroniques considérés.

**En considérant des valeurs majorantes de 3,5 eV pour  $\Delta E$  et 8500 K pour  $T$ , on obtient une densité électronique critique de  $6,3 \cdot 10^{15} cm^{-3}$ .**

Or, toutes les mesures de densité électronique réalisées par élargissement Stark ou par l'équation de Saha-Boltzmann ont mené à des valeurs de  $n_e$  supérieures à cette valeur critique. En particulier, elle semble atteindre des valeurs proches de  $10^{17} cm^{-3}$  à délai court.

Le critère de McWhirter est donc vérifié pour les niveaux d'énergie considérés.

Un potentiel écart à l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local ne semble donc pas être un problème vis-à-vis de nos mesures : **sous air ambiant, avec le dispositif expérimental utilisé, les niveaux d'énergie des espèces considérées ne s'écartent pas significativement du comportement décrit par les équations de Boltzmann et de Saha, ce qui permet de mettre en œuvre des méthodes spectroscopiques de caractérisation du plasma.** En particulier, les raies du fer et du titane semblent permettre des mesures de la température et de la densité électronique du plasma cohérentes avec des résultats de la littérature : plusieurs auteurs ont d'ailleurs déjà pu constater que, dans des conditions proches des nôtres, **le plasma LIBS semble effectivement proche de l'état d'Équilibre Thermodynamique Local [165]–[167]. Cette remarque est particulièrement importante dans le cadre de la mise en pratique du transfert d'étalonnage : s'il est possible d'affirmer que toutes les espèces dans le plasma — ou du moins peut-on se limiter aux espèces neutres métalliques, qui constituent notre objet principal d'étude — ont une température commune, l'utilisation de n'importe laquelle de ces espèces comme traceur pour mesurer la température devrait alors permettre de corriger les étalonnages.** Précisons aussi que, dans la suite, on utilisera ainsi indifféremment les notations  $T$  et  $T_e$  pour la température du plasma, la seconde (température électronique) pouvant souvent être trouvée du fait du rapprochement évident avec la notation  $n_e$  utilisée pour la densité électronique.

Toutefois, si la caractérisation du plasma semble possible dans chaque matrice, la comparaison des unes aux autres semble délicate : le choix des raies étudiées a une grande influence sur les mesures, et le caractère transitoire du plasma ajoute un degré de liberté temporel qui n'était pas à considérer pour l'étude de la masse ablatée par le laser.

De nouvelles expériences sont donc nécessaires, sur davantage d'échantillons de différentes matrices, afin d'y définir de manière univoque un critère de comparaison des caractéristiques du plasma. Elles font l'objet de la section suivante, où le fer sera utilisé comme seul traceur pour les mesures de  $T$  et  $n_e$ . De plus, pour s'affranchir de la dimension temporelle, le signal LIBS sera intégré sur l'essentiel de la durée d'émission du plasma, c'est-à-dire de 1000 à 10 000 ns après le tir laser, et l'on comparera les valeurs ainsi obtenues des caractéristiques du plasma.

## III.2.b Tentative de quantification des effets de matrice

### III.2.b.i Protocole expérimental

Dans le but de mettre en évidence la présence ou l'absence d'effets de matrice au sein du plasma, et de les quantifier le cas échéant, des expériences proches de celles de la section précédente ont été réalisées. On s'est d'abord intéressé à la température du plasma.

Les échantillons utilisés sont présentés de manière synthétique dans le Tableau 8, tandis que leur composition complète est disponible en Annexe A.

Tableau 8 : Référence et composition élémentaire en pourcent massique des échantillons analysés.

matrice	Aluminium							Cuivre					Nickel			Titane			
Référence	51XG00H2	637C/01	01002	311/01	124/04	35831	63698	CT1	CT2	CT3	CT4	CT5	B7011	B7004	F294	BST81	IA271A	BST22	BSTSU-1
Al	98,4	95,2	81,4	98,5	99,1	97,5	95,1						1,2	1,64	0,05	0,066	5,280	0,004	6,110
Cu	0,111	0,379	4,330	0,044	0,053	0,065	0,400	97,8	98,4	99,0	98,8	98,4	0,07	0,14	0,11	0,024	0,004	0,040	0,073
Fe	0,356	0,377	0,076	0,210	0,145	0,558	0,810	0,170	0,100	0,083	0,045	0,016	0,34	0,97	0,06	0,114	0,310	1,190	0,220
Ni	0,119	0,103	0,203	0,050	0,059	0,058		0,480	0,290	0,120	0,049	0,010	58,2	74,6	99,0	0,009	0,035	0,008	0,073
Ti	0,128	0,065	0,230	0,090	0,051	0,166	0,060						2,05	2,63	0,03	99,3	91,5	93,2	88,2

La gamme spectrale étudiée est une partie de la gamme précédente, de 372 à 380 nm : on s'est désintéressé des longueurs d'onde comprises entre 380 et 386 nm afin de s'affranchir de la nécessité de concaténer a posteriori en les normalisant par une raie de fer. En effet, c'était une source d'incertitude nuisible quant à l'objectif quantitatif de cette section, à plus forte raison pour les échantillons où les raies du fer sont plus difficiles à mesurer. Dans cette même optique de robustesse, **l'intensité de chaque raie sera, pour ces expériences et toute la suite du manuscrit, définie comme la somme des pixels d'intensité supérieure à la demi-hauteur de la raie, à laquelle on a soustrait l'intensité du fond spectral, calculé par le protocole dont le principe a été décrit dans la section II.2.** En effet, l'ajustement à une fonction mathématique, s'il permettait de mesurer précisément la largeur d'une raie, n'a pas montré de différences significatives par rapport à cette méthode, outre le fait qu'il est plus complexe à mettre en œuvre pour un grand nombre de spectres et de raies.

L'énergie du laser a été fixée à 7 mJ. La section précédente ayant montré que des mesures intégrées temporellement pouvaient permettre l'application des méthodes spectroscopiques de caractérisation du plasma, on a choisi de procéder de cette façon. Ainsi, le délai a été fixé à 1000 ns et la porte à 9000 ns. Le but de cette grande porte d'acquisition est double. D'abord, elle permet d'améliorer la robustesse des mesures en minimisant l'importance d'une éventuelle instabilité de l'instant précis où l'acquisition est déclenchée : un potentiel décalage de quelques nanosecondes aura moins d'impact sur une mesure intégrée sur 10  $\mu$ s que sur 500 ns. De plus, elle permet de fixer un critère de comparaison d'une matrice à une autre, là où le degré de liberté supplémentaire que représenterait la dimension temporelle compliquerait les choses : par exemple, on a pu constater dans la section précédente que le plasma d'aluminium semblait émettre moins longtemps que celui de cuivre, nuisant à l'établissement d'un critère de comparaison basé sur des spectres résolus temporellement.

Pour chaque échantillon, 200 spectres ont été acquis. Chaque spectre est le résultat de l'accumulation du signal pendant 20 tirs laser en un même point. On a donc 4000 tirs par échantillon. Pour obtenir les résultats quantitatifs présentés dans la suite, ces spectres ont été regroupés, pour chaque échantillon, en 10 répétitions de 400 tirs chacune. Les diagrammes de Boltzmann ont alors été tracés à partir des valeurs moyennes d'intensité des raies



### III.2.b.ii Mesures de température

Afin d'obtenir une valeur de température de plasma pour chaque matrice, la première approche envisagée a été d'adapter le choix des raies de fer à chacune des matrices.

On a donc sélectionné les raies mesurables pour chaque matrice, selon deux critères :

- L'absence d'interférence spectrale de raies de la matrice, par une analyse visuelle des spectres et une comparaison aux bases de données [16] ;
- La détectabilité de la raie par rapport au fond spectral, qui est calculé selon le protocole dont le principe est décrit dans la section II.2 : une raie a été considérée comme détectable si son intensité est supérieure à celle du fond d'au moins trois écarts-types.

Les raies qui ne vérifient pas ces critères **dans tous les échantillons d'une matrice donnée** ont été écartées.

À cette règle, deux exceptions ont été faites : la raie à 376,55 nm a été conservée alors qu'elle était trop faible dans certains échantillons pauvres en fer. Comme discuté plus haut, cette raie de haute énergie est très importante pour la précision des diagrammes de Boltzmann, et on a donc préféré exclure les quelques échantillons où elle n'était pas visible, c'est-à-dire les échantillons 01002, CT4, CT5 et BST81.

Le résultat de cette étude est présenté dans le Tableau 9, et des exemples de diagramme de Boltzmann peuvent être observés en Figure 43.

*Tableau 9 : Raies mesurées dans chaque matrice. Seules les raies mesurables dans tous les échantillons d'une matrice donnée sont validées. Les couleurs associées aux énergies d'excitation  $E_i$  ont pour vocation de mettre en évidence les différents groupes de raies apparaissant sur les diagrammes de Boltzmann. [16]*

N°	$\lambda$ nm	$E_j$ eV	$E_i$ eV	$gA$ $10^8 \text{ s}^{-1}$	Raies utilisées pour chaque matrice			
					Al	Cu	Ni	Ti
1	371,99	0,00	3,33	1,782	✓	✓	✓	✓
2	372,26	0,09	3,42	0,249	✗	✓	✗	✗
3	372,76	0,96	4,28	1,12	✓	✓	✓	✗
4	373,24	2,20	5,52	1,345	✓	✗	✗	✗
5	373,35	0,11	3,43	0,194	✓	✗	✗	✗
6	373,49	0,86	4,18	9,911	✓	✓	✓	✓
7	373,71	0,05	3,37	1,269	✓	✓	✗	✗
8	374,83	0,11	3,42	0,458	✓	✓	✗	✗
9	374,95	0,92	4,22	6,867	✓	✓	✓	✓
10	375,82	0,96	4,26	4,438	✓	✓	✗	✗
11	376,38	0,99	4,28	2,72	✓	✓	✓	✗
12	376,55	3,24	6,53	14,265	✓	✓	✓	✓
13	376,72	1,01	4,30	1,917	✓	✓	✓	✓
14	378,79	1,01	4,28	0,645	✓	✓	✓	✗
15	379,50	0,99	4,26	0,805	✗	✓	✗	✗

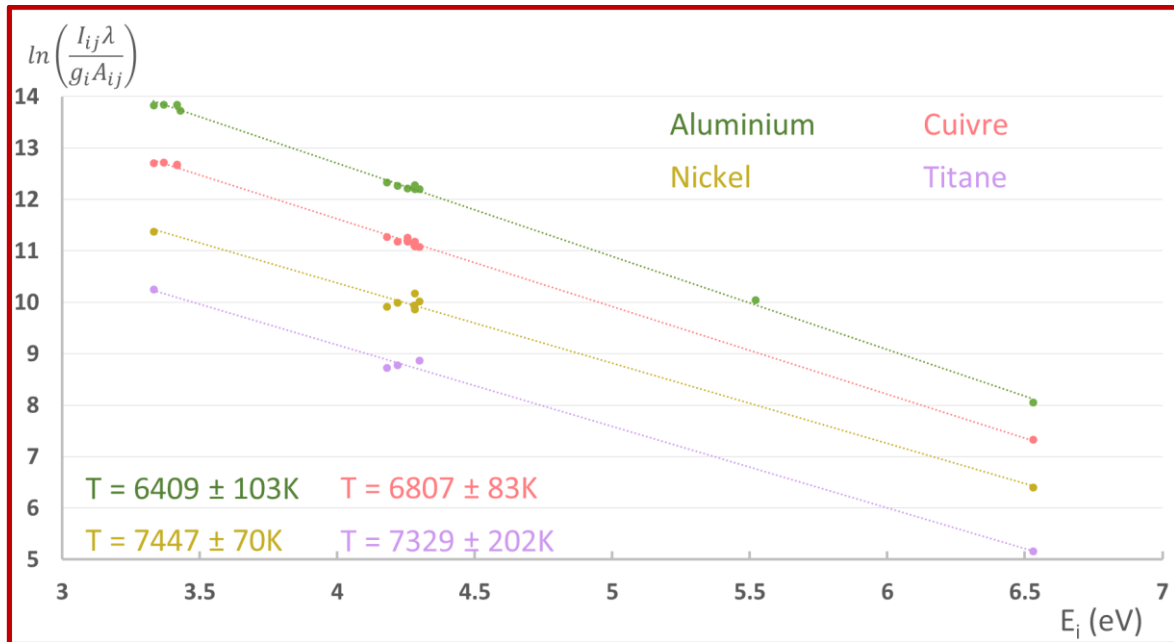


Figure 43 : Diagrammes de Boltzmann des raies de Fe I observées dans les échantillons 12404 (Al), CT3 (Cu), B7011 (Ni) et BSTSU-1 (Ti). Pour chaque matrice, les raies considérées sont celles mesurables dans chaque échantillon de cette matrice (voir Tableau 9). Délai = 1000 ns, porte = 9000 ns.

Les incertitudes présentées sont égales à l'écart-type de la température calculé sur les 10 répétitions. Le calcul de propagation d'incertitude donne des valeurs comprises entre 210 K et 250 K.

Cette approche n'a pas semblé totalement satisfaisante : en effet, la mesure de la température est apparue très dépendante du choix des raies. En particulier, le retrait de la raie à 376,55 nm mène pour certains échantillons à des variations de plusieurs centaines de Kelvin. C'est également le cas, dans une moindre mesure, de la raie à 371,99 nm, à l'autre bout du diagramme, pour les matrices nickel et titane où aucune raie permettant d'assurer une redondance n'a pu être mesurée.

**Ainsi, pour comparer les différentes matrices, il est apparu indispensable de sélectionner un jeu de raies communes. En effet, les valeurs de température seront par la suite utilisées pour normaliser des étalonnages dans les différentes matrices. Il est donc important que, si un biais existe dans la mesure de cette température, ce biais soit le même pour chaque matrice.**

Notre seconde approche a donc été de ne conserver que les raies mesurables simultanément dans toutes les matrices — à l'exception des échantillons éliminés plus haut. Il s'agit des raies de numéro 1, 6, 9, 12 et 13 dans le Tableau 9.

Les diagrammes de Boltzmann précédents ont alors été tracés à nouveau ; ils sont présentés en Figure 44, et la Figure 45 montre l'ensemble des résultats obtenus par cette approche sur tous les échantillons.

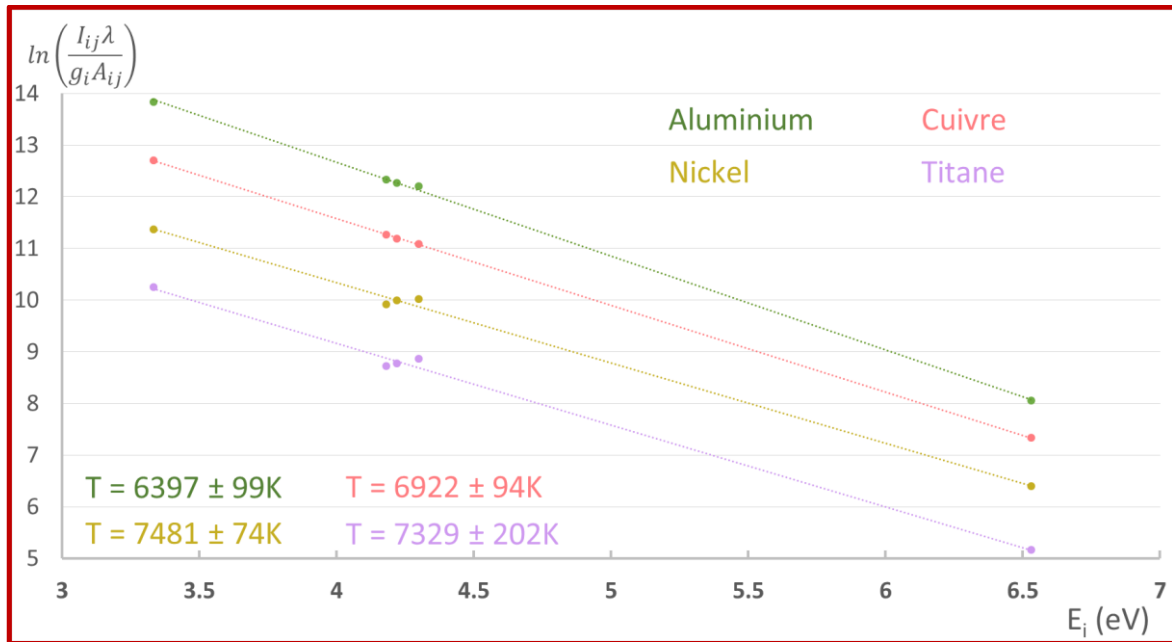


Figure 44 : Diagrammes de Boltzmann des raies de Fe I observées dans les échantillons 12404 (Al), CT3 (Cu), B7011 (Ni) et BSTSU-1 (Ti). Les raies utilisées sont les raies mesurables dans tous les échantillons de toutes les matrices. Délai = 1000 ns, porte = 9000 ns.

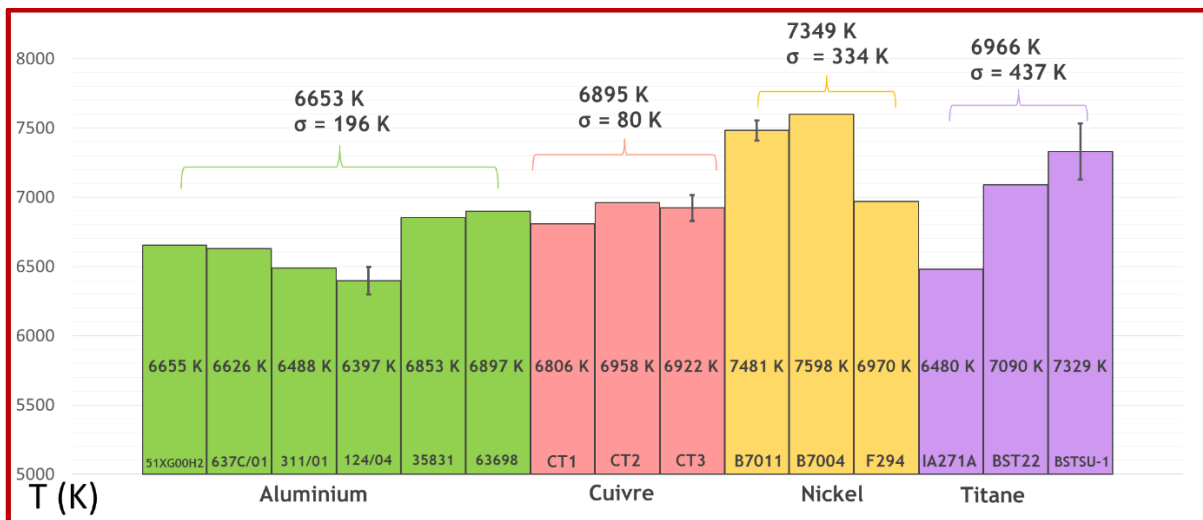


Figure 45 : Indicateur de température du plasma mesuré dans différents échantillons de quatre matrices par un jeu commun de raies de Fe I. Délai = 1000 ns, porte = 9000 ns. Les barres d'erreur représentent la répétabilité de la mesure ; les valeurs en haut de la figure sont les moyennes et écarts-types pour chaque matrice.

La comparaison de la Figure 43 et de la Figure 44 montre que les deux approches donnent des résultats proches.

La Figure 45 montre des résultats mitigés : le plasma d'aluminium semble plus froid que celui de cuivre, lui-même plus froid que celui de nickel. Cette comparaison entre aluminium et cuivre semble cohérente avec les résultats qualitatifs de la section précédente, ce qui plaide donc en faveur de la présence d'effets de matrice au sein du plasma, effets limités mais néanmoins significatifs.

Toutefois, ces écarts inter-matrices apparaissent faibles en regard de la variabilité intra-matrices. Comme la répétabilité expérimentale, représentée par les barres d'erreur sur la figure, mène à une fluctuation bien inférieure à cette variabilité intra-matrices, celle-ci n'est donc pas due à une erreur aléatoire mais bien systématique. Or, on s'est attaché à utiliser un jeu de raies commun à tous les échantillons, donc aucun biais ne peut provenir du choix des raies. Le problème est donc probablement

à chercher du côté de la composition des échantillons. À ce propos, remarquons que, comme l'indiquent leurs références, les échantillons de cuivre ont tous la même provenance et constituent un ensemble homogène, avec une même mise en forme et de mêmes impuretés échelonnées en concentrations. Ce n'est pas le cas des autres matrices, dont les échantillons ont des compositions beaucoup plus variables, comme on peut le voir en Annexe A. Par exemple, les échantillons de matrice nickel s'échelonnent de 58 % à 99 % en nickel. Il est donc tentant de voir dans l'homogénéité de composition des cuivres un lien avec l'homogénéité de température dont ils font également preuve.

Les variations de mesures de température intra-matrices traduisent-elles alors de réelles différences de température d'un échantillon à un autre à cause de leurs différentes compositions globales, ou a-t-on affaire à un biais de mesure là où les températures sont, en réalité, identiques ? La Figure 46 plaide en faveur de la seconde hypothèse : on y constate une corrélation entre la concentration en fer des échantillons d'aluminium et la température du plasma qui y est mesurée. Or on le sait, la mesure des raies peut être biaisée par une trop forte concentration en l'élément émetteur, à cause du phénomène d'auto-absorption. Celui-ci se traduit généralement par une sous-estimation des raies qui le subissent. Comme certaines raies y sont plus sensibles que d'autres, notamment celles dont le niveau inférieur est bas et/ou dont la probabilité de transition est élevée, cela pourrait conduire à une sous-estimation de la pente du diagramme de Boltzmann, et donc à une surestimation de la température. C'est bien ce que l'on observe sur la Figure 46.

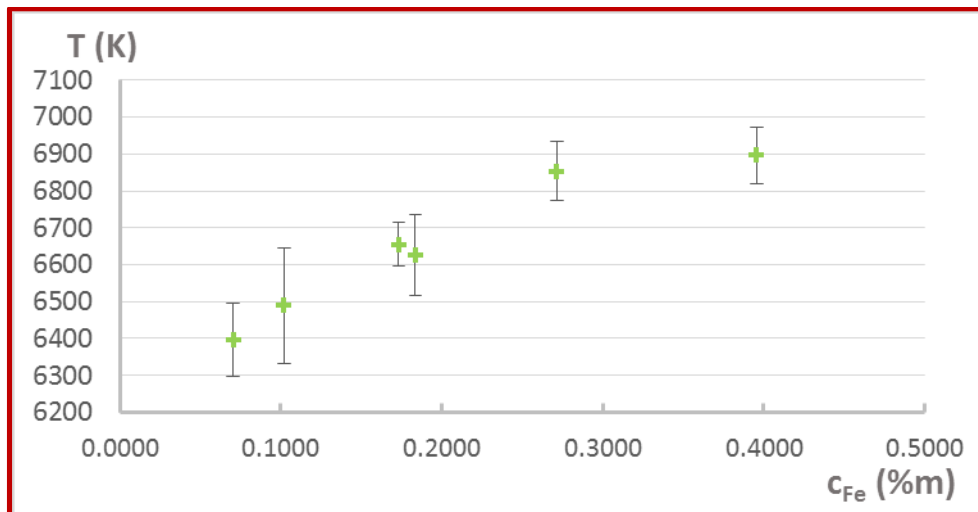


Figure 46 : Indicateur de température du plasma des échantillons de matrice aluminium mesuré à partir des raies du fer, en fonction de la concentration de celui-ci dans chaque échantillon.

Il est possible d'agir sur ce biais en influant sur le choix des raies utilisées dans la construction des diagrammes de Boltzmann, par exemple en utilisant les raies plus faibles, moins sensibles à l'auto-absorption.

Toutefois, cela ne peut pas suffire à résoudre notre problème en nous permettant de définir une valeur de température pour chaque matrice :

D'abord, la nécessité d'utiliser un jeu de raies commun à toutes les matrices nous contraint grandement sur le choix de ces raies : seules les raies les plus intenses ont pu être mesurées dans tous les échantillons, car la faible concentration en fer de certains ou la présence d'interférences spectrales dues à des impuretés a empêché la mesure des raies plus faibles. Or, comme on l'a dit plus haut, ces raies intenses sont particulièrement susceptibles d'engendrer des biais de mesure.

De plus, s'il est possible que l'auto-absorption des raies du fer soit responsable des variabilités intra-matrices pour la matrice aluminium, cela ne peut pas être le cas pour le titane et le nickel, puisque ce biais n'y est pas relié à la concentration en fer. Pour ces deux matrices, le problème est lié à la composition globale des échantillons : soit leurs grandes différences de composition provoquent des

écarts de température réels, soit la présence d'impuretés est responsable d'interférences provoquant des biais difficiles à prendre en compte dans la mesure des raies de fer. En effet, nous nous sommes attachés, par le choix des raies, à éviter les interférences dues à des raies de la matrice. Toutefois, celles que peuvent provoquer les nombreuses et diverses impuretés sont plus difficiles à circonvenir.

### III.2.b.iii Discussion

Notre démarche de caractérisation du plasma, qui utilise comme traceur les raies du fer en tant qu'impureté dans des alliages divers, semble insuffisante pour quantifier précisément les effets de matrice.

En effet, si la Figure 45 semble mettre en évidence des écarts de température entre aluminium, cuivre et nickel, la dispersion intra- et inter-matrices des résultats fait qu'il apparaît impossible de définir de manière univoque une valeur de température de plasma pour chaque matrice. Pour atteindre cet objectif, des améliorations sont nécessaires : en particulier, il semble indispensable d'avoir un plus grand contrôle sur le choix des raies étudiées tout en conservant un jeu de raies commun à toutes les matrices. Cela permettrait alors de pallier d'éventuels biais sur la mesure de certaines d'entre elles. Schématiquement, ceci impliquerait de pouvoir limiter au maximum la présence d'impuretés diverses, tout en assurant une concentration suffisante du traceur utilisé pour la caractérisation du plasma. De plus, il resterait nécessaire de s'assurer que les échantillons utilisés soient bien représentatifs de la matrice pure, ce qui est douteux dans le cas de certains de nos échantillons, notamment pour la matrice nickel, où les taux des éléments majoritaires varient de plusieurs dizaines de pourcents. Ces objectifs semblent difficiles à atteindre en utilisant comme traceur une impureté parmi d'autres dans divers alliages, qu'il s'agisse du fer comme c'est le cas ici, ou de n'importe quelle autre.

**La section suivante vise donc à explorer l'usage d'autres types de traceur pour caractériser le plasma, avec pour objectif d'aboutir à ce qu'on qualifiera de méthode « standardisée » de caractérisation du plasma : une méthode qui se fonderait sur un traceur unique, déterminé par avance et de manière indépendante du choix des différentes matrices étudiées. Cette méthode doit pouvoir permettre d'attribuer de façon univoque à tout métal pur une valeur de température de plasma et de densité électronique, dans des conditions expérimentales données.**

## **III.3 Recherche d'une méthode standardisée de caractérisation du plasma**

### **III.3.a Position du problème**

La section III.2 a abouti à deux résultats essentiels :

**D'abord, des conditions expérimentales simples permettent d'obtenir un plasma LIBS suffisamment proche de l'équilibre thermodynamique pour y mesurer température et densité électroniques à l'aide de méthodes spectroscopiques.**

Toutefois, s'il s'est révélé possible de réaliser de telles mesures intégrées temporellement, voire d'étudier les variations de ces grandeurs au fil de la durée d'émission du plasma pour une matrice donnée, comparer différentes matrices est plus délicat. En effet, notre postulat de départ est qu'il est nécessaire, autant que possible, d'utiliser un traceur commun aux différentes matrices pour étudier le plasma, afin de limiter les biais méthodologiques potentiels, ce qui exclut à priori de travailler sur des métaux purs. Cependant, le chapitre précédent a montré que l'usage de raies d'impuretés dans des alliages divers n'est pas adéquat : on a pu constater des biais qui sont autant liés aux raies de la matrice qu'à la concentration du traceur ou à la présence d'autres impuretés. Si la composition globale des alliages est si influente, comment est-il alors possible de définir, à partir de tels alliages, une unique valeur de température et une unique valeur de densité pour chaque matrice ? **La seule solution à ce problème semble bien être de travailler à partir de métaux purs.**

Ainsi, nous allons explorer dans cette section les possibilités d'utiliser un traceur autre qu'une impureté du matériau, traceur qui pourrait néanmoins être commun à toutes les matrices d'intérêt même si celles-ci sont sous forme d'échantillons de métaux purs.

### **III.3.b Recherche de raies d'éléments ubiquitaires**

#### **III.3.b.i Raies des éléments de l'air ambiant**

Lors de l'ablation laser, non seulement les composants de l'échantillon peuvent être excités, mais également ceux de l'atmosphère environnante. Ainsi, il est courant d'observer des raies d'azote, d'oxygène ou d'hydrogène sur des spectres LIBS obtenus sous air ambiant. La présence de ces raies étant alors indépendante de la composition de l'échantillon, elles pourraient répondre à notre problématique. Certains auteurs les ont d'ailleurs déjà utilisées dans la caractérisation du plasma LIBS [168]–[170]. Toutefois, on peut remarquer dans ces références qu'elles ont davantage été utilisées pour la mesure de la densité électronique du plasma que dans celle de sa température, du fait qu'elles sont généralement peu nombreuses et peu intenses. D'autre part, leurs fortes énergies d'excitation font qu'elles sont surtout observables à des délais très courts après le tir laser (de l'ordre de la centaine de nanosecondes), délais qui ne sont donc pas représentatifs des conditions favorables à une quantification des impuretés, pour laquelle on envisage plutôt un délai de 1000 ns où le fond spectral est beaucoup plus faible, et les raies moins larges. Nous n'avons donc réalisé que quelques essais pour les observer dans nos conditions expérimentales, mais sans résultat notable.

#### **III.3.b.ii Raies de contaminants de surface**

Lors de l'analyse d'échantillons solides, il n'est pas rare de détecter la présence en surface d'éléments contaminants issus du milieu extérieur. Certains d'entre eux, tels que le calcium, sont très facilement détectables même en faible quantité. La Figure 47 présente deux spectres LIBS d'un alliage d'aluminium et de silicium, issus de trois premiers tirs laser en un même point, et des trois tirs suivants en ce même point. Chacun de ces deux spectres est le résultat de l'accumulation du signal en 50 points, soit 150 tirs laser. Les éléments détectés peuvent être séparés en deux groupes :

- Les constituants de l'échantillon, dont les raies ne varient pas en fonction du nombre de tirs au même point. Il s'agit ici de l'aluminium et du silicium ;

- Et les contaminants, présents uniquement en surface. Leurs raies s'atténuent lors de tirs successifs en un même point. Il s'agit ici du calcium.

De telles acquisitions, réalisées sur différents échantillons d'aluminium et d'acier, ont permis de montrer qu'il est possible d'observer les raies de calcium de manière relativement indépendante de la composition de l'échantillon.

Certains auteurs [171] ayant par ailleurs montré que les raies du calcium peuvent être favorables à la caractérisation du plasma LIBS, nous avons donc envisagé d'utiliser ce calcium contaminant comme traceur pour mesurer la température et la densité électroniques du plasma issu de n'importe quelle matrice métallique en utilisant une même méthode pour chacune d'entre elles.

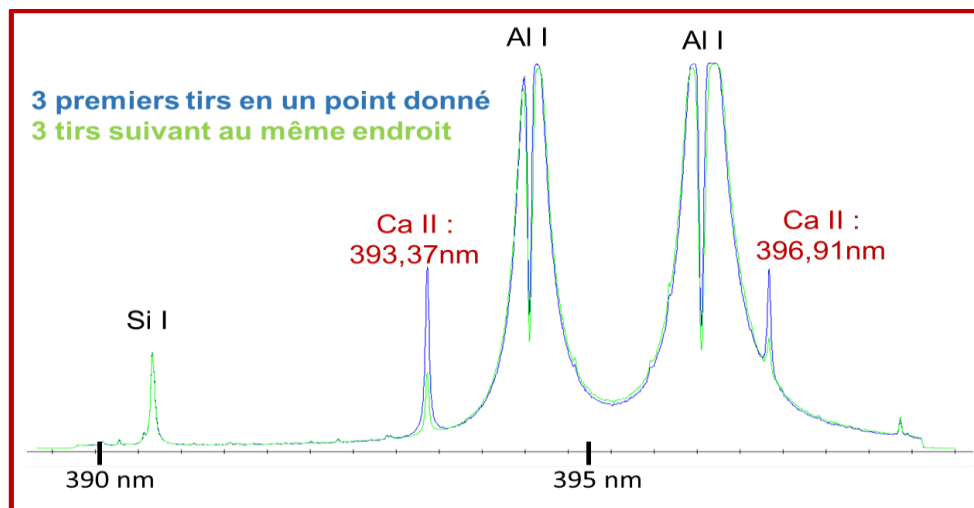


Figure 47 : Spectres d'un alliage d'aluminium (90 %) et de silicium (10 %) lors de tirs successifs en un même point. Le délai est de 1000 ns.

Toutefois, ces résultats sont demeurés qualitatifs. En effet, si les contaminants peuvent à priori être détectés à la surface de n'importe quel échantillon solide, leur présence et leur concentration restent très dépendantes des conditions de manipulation. De plus, leur répartition à la surface de l'échantillon peut être très hétérogène. Ces deux problèmes mènent à une absence de contrôle sur l'intensité des raies ainsi qu'à un manque de répétabilité, ce qui nuit à l'utilisation d'un tel traceur pour établir une méthode standardisée de caractérisation du plasma qui permettrait une comparaison fiable des différentes matrices.

Cependant, la Figure 47 montre aussi que la présence d'un contaminant en surface ne semble pas modifier le reste du spectre : la largeur et l'intensité des raies d'aluminium et de silicium en semblent ainsi indépendantes. Ce constat nous a menés à l'idée d'introduire volontairement un traceur à la surface des échantillons, sous la forme d'un dépôt d'électrolyte.

### III.3.c Méthode du dépôt d'électrolyte

#### III.3.c.i Travaux antérieurs

Dans deux articles parus en 2017 et 2018 [172], [173], Villaseñor et al. décrivent une méthode d'étalonnage innovante pour l'analyse chimique d'échantillons solides en Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif Couplée à l'Ablation laser (LA-ICP-MS). Leur méthode est dans son principe comparable à celle dite des ajouts dosés, que l'on peut rencontrer en analyse de liquides. Il s'agit de construire un étalonnage à partir d'un seul échantillon dans lequel on ajoute successivement des quantités connues d'analyte. Pour transposer cette démarche à l'analyse de solides, les auteurs utilisent des solutions aqueuses contenant l'analyte, et en déposent des gouttelettes à la surface de l'échantillon. Une fois ces gouttelettes séchées, le résidu obtenu est ablaté par le laser en même temps que l'échantillon en dessous. Le panache d'ablation ainsi formé contient donc à la fois la quantité inconnue d'analyte issue de l'échantillon, et la quantité connue d'analyte provenant du résidu. Utilisant plusieurs solutions de concentrations différentes, il est alors possible de construire des courbes d'étalonnage dont l'ordonnée à l'origine permet de remonter à la teneur de l'analyte dans l'échantillon.

Au-delà de la démarche de construction d'étalonnages, la possibilité d'ajouter un élément bien choisi à la surface d'un échantillon peut également trouver une utilité dans le contexte de la caractérisation du plasma.

#### III.3.c.ii Caractérisation du plasma LIBS par ajout d'un traceur

Par un procédé expérimental tout à fait analogue à celui décrit précédemment, il est possible d'ajouter un résidu d'un élément d'intérêt à la surface d'un échantillon solide. Or on l'a vu dans la section III.2.a, les raies du fer neutre sont propices à la caractérisation du plasma par des méthodes spectroscopiques. Notre démarche consiste donc à utiliser le fer comme traceur afin de caractériser le plasma issu de diverses matrices métalliques par une méthode standardisée, faisant systématiquement appel à un même jeu de raies d'émission et limitant ainsi les biais de mesure. Ce principe est résumé par la Figure 48. La caractérisation du plasma provenant de différentes matrices nous permettra alors de mettre en évidence la présence ou l'absence d'effets de matrices dans le plasma, et de les quantifier le cas échéant.

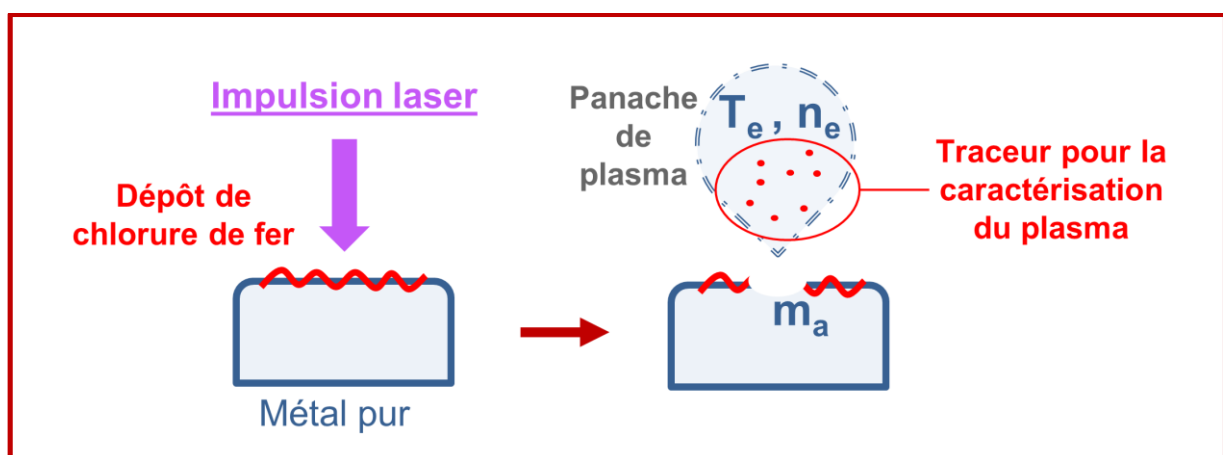


Figure 48 : Principe de la méthode du dépôt.  $m_a$ ,  $T_e$ ,  $n_e$  représentent respectivement la masse d'échantillon ablatée par le laser, la température électronique et la densité électronique du plasma.

À l'instar des raies de l'air ambiant ou de contaminants, l'utilisation d'un tel traceur permettrait de réunir deux critères vitaux quant à l'établissement d'une caractérisation fiable des effets de



matrice dans le plasma, mais qui semblaient inconciliables : l'utilisation de matrices de métaux purs et l'emploi des mêmes raies d'émission pour chacune d'elles.

Mieux, cette méthode aurait en outre l'avantage de permettre le contrôle de la concentration du traceur, et donc l'intensité de ses raies d'émission. Une fois les raies cibles choisies, il serait alors possible d'adapter la concentration du traceur en fonction de la complexité du spectre de la matrice d'intérêt, facilitant ainsi leur détection.

Toutefois, l'applicabilité de cette méthode repose sur la vérification de trois points essentiels :

- 1) L'ajout d'un dépôt de fer doit permettre d'effectivement détecter et mesurer les raies du fer, de manière comparable aux résultats obtenus dans des échantillons où le fer est déjà présent en traces de l'ordre de 1000 ppm, tels que ceux utilisés dans la section III.2 ;
- 2) L'ablation du matériau doit être inchangée par l'ajout d'un tel dépôt ;
- 3) Le plasma résultant doit également être inchangé par l'ajout d'un tel dépôt.

Remarquons que Villaseñor et al. avaient déjà vérifié avec succès le point 2) [172]. Cependant, les conditions d'ablation de la LIBS sont différentes de celles de la LA-ICP. En effet, les éclaircissements mis en jeu en LIBS peuvent être un ordre de grandeur au-dessus de ceux utilisés en LA-ICP : cette dernière vise à l'ablation du matériau sans pour autant former de plasma, celui-ci étant créé dans le spectromètre ICP.

D'autre part, le but que nous poursuivons est différent de celui de ces auteurs : eux ont besoin de connaître précisément la quantité d'analyte qu'ils introduisent dans l'échantillon et qu'ils ablatent. À l'inverse, nous cherchons seulement à introduire un traceur permettant de caractériser le plasma. La concentration de ce traceur importe donc peu, tant que les caractéristiques de l'ablation et du plasma en restent indépendantes — c'est l'objet des points 2) et 3).

Il est vraisemblable que ces trois points fassent l'objet d'un compromis : l'on conçoit en effet aisément que, plus le dépôt sera issu d'une solution concentrée en fer, plus il sera lui-même dense, et plus les raies du fer y seront visibles. En revanche, il est également probable qu'un dépôt très concentré influence davantage l'interaction laser-surface, et risque donc davantage de modifier l'ablation ou le plasma qui en résulte.

Enfin, remarquons qu'une vérification parfaite du point 2) n'est pas absolument indispensable : la mesure de la masse ablatée par le laser peut aussi bien être faite sans utiliser la méthode du dépôt, qui n'a pour vocation qu'à permettre la caractérisation du plasma. Toutefois, l'ablation de la matrice et la formation du plasma étant tout sauf indépendantes, il est peu probable que des ablations très différentes puissent mener à des plasmas identiques. Comme la masse ablatée est plus simple à mesurer que les paramètres du plasma, il est donc pertinent de s'y intéresser. Ce qui n'enlève pas que, *stricto sensu*, seule la conservation des paramètres du plasma par l'ajout du dépôt est indispensable à l'intérêt de cette méthode.

Nous avons donc mené des expériences sur divers échantillons contenant ou non du fer en différentes concentrations, et avec ou sans dépôt de chlorure de fer, afin d'évaluer l'effet d'un tel dépôt sur l'ablation et le signal LIBS. Les trois points ont notamment été étudiés.

### III.3.c.iii Vérification de l'applicabilité de la méthode du dépôt

Dans toute cette partie, nous nous sommes intéressés essentiellement à deux matrices, l'aluminium et le cuivre, pour deux raisons. D'abord, ce sont des matrices simples avec peu de raies spectrales. Ensuite, la section III.2.b a permis d'y mettre en évidence des effets de matrice en termes de température de plasma, et l'on pourra donc vérifier si la méthode du dépôt permet ou non d'observer ces mêmes effets de matrice.

Les échantillons utilisés sont des Matériaux de Référence Certifiés (MRC). Leur composition élémentaire partielle, issue de leurs certificats respectifs, est donnée dans le Tableau 10. Leur composition complète se trouve en Annexe A.

Tableau 10 : Référence et composition élémentaire en pourcent massique des échantillons utilisés.

Matrice Référence	Aluminium			Cuivre		
	51XG00H2	52963	198 F	CT1	CT3	CT5
Al	98,35	98,73	99,99			
Cu	0,111	0,02	0,005	97,77	98,95	98,42
Fe	0,356	0,11	0,001	0,17	0,083	0,016
Ni	0,119			0,48	0,12	0,0095
Ti	0,128	0,06				

Par ailleurs, un échantillon de wafer de silicium, très pur et de spectroscopie également très simple, a aussi été utilisé pour étudier la répartition du dépôt à sa surface.

### Protocole expérimental

#### Réalisation du dépôt

Les solutions utilisées pour le dépôt ont été réalisées à partir d'une solution mère commerciale de chlorure de fer III ( $\text{FeCl}_3$ ) d'une concentration massique de 10 % en fer, de la marque Emsure. Cette solution a été diluée 1000, 5000 et 10 000 fois dans de l'eau déminéralisée. On a ainsi obtenu trois solutions filles, de concentrations respectives en fer égales à 100, 20 et 10 ppm. Les six échantillons ont été polis mécaniquement à l'aide de papier abrasif jusqu'au grade 800, avant de déposer sur chacun d'eux une gouttelette de 5  $\mu\text{L}$  de chaque solution fille. Chaque goutte a été étalée en un rectangle d'environ 15x5 mm. Les échantillons ont ensuite été laissés à sécher sous sorbonne pendant 18 heures, afin de faire évaporer l'eau et de ne conserver à la surface de l'échantillon qu'un résidu solide de chlorure de fer. Le résultat obtenu est visible en Figure 49.

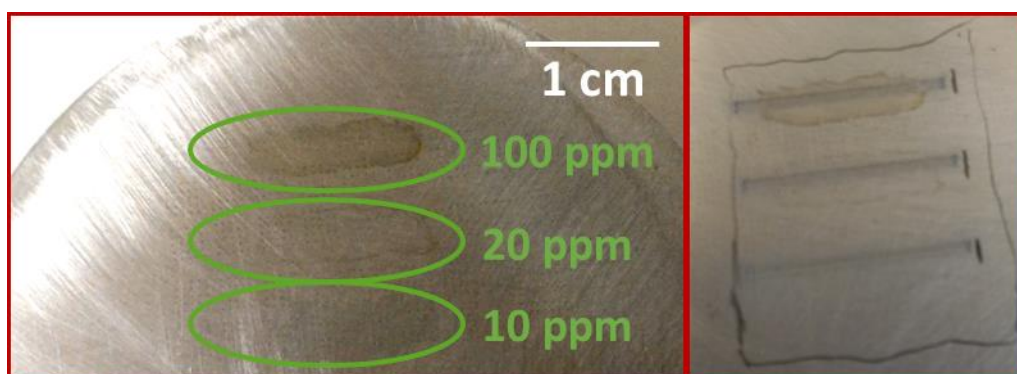


Figure 49 : Échantillon 51XG00H2 avec trois résidus de  $\text{FeCl}_3$  avant (à gauche) et après (à droite) les tirs laser.

Notons toutefois que le mouillage n'était pas identique d'un échantillon à l'autre, et dépendait également de la concentration de la solution. Les dimensions du résidu et sa concentration ont donc pu varier. De plus, comme les analyses LIBS le confirmeront dans la suite, le dépôt n'est pas parfaitement homogène. Le protocole expérimental est donc sans doute améliorable de ce point de vue, mais nous ne nous y sommes pas attachés dans le cadre de ces travaux. Comme évoqué plus haut, le traceur n'ayant pas vocation à être quantifié, ces considérations ont été jugées secondaires.

## Analyses LIBS

Le dispositif LIBS utilisé est celui décrit dans la section III.1.b, et les principaux paramètres expérimentaux utilisés sont donnés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition de spectres d'échantillons recouverts d'un résidu de FeCl<sub>3</sub>.

Paramètre	Valeur
Longueur d'onde laser	266 nm
Énergie mesurée laser	7 mJ
Durée impulsion laser	4 ns à mi-hauteur
Taux de répétition laser	20 Hz
diamètre mesurée tache focalisation	50 µm
Éclairement sur l'échantillon	90 GW/cm <sup>2</sup>
Espacement entre deux tirs successifs	150 µm
Vitesse déplacement échantillon	3 mm/s
Délai	1000 ns
Porte	500 ns
Temps d'exposition caméra	0,02 s
Largeur fente spectromètre	50 µm
Gamme spectrale couverte	371,7-380,5 nm
Résolution	4,65 pm/pixel

Des études préliminaires ont montré que pour les trois concentrations de dépôt de fer, le signal issu du résidu disparaît presque intégralement (environ 90 %) après un unique tir laser en un point donné.

Ainsi, pour obtenir un grand nombre de spectres représentatifs du résidu, on a déplacé l'échantillon en continu pendant les tirs laser, avec une vitesse de déplacement telle que les zones de l'échantillon affectées par deux tirs successifs ne se recouvrent pas. Chaque spectre est le résultat d'un unique tir laser afin de pouvoir étudier par la suite l'inhomogénéité du dépôt et la répétabilité des mesures.

La séquence d'acquisition peut être décrite de la façon suivante :

- Positionnement du point de focalisation du laser à 5 mm hors du résidu ;
- Début des tirs laser ;
- Déplacement de l'échantillon pour traverser entièrement le résidu sur une ligne ;
- Début de l'acquisition ;
- Arrêt de l'acquisition ;
- Arrêt du déplacement de l'échantillon ;
- Arrêt du laser ;
- Déplacement de l'échantillon pour recommencer la séquence sur une nouvelle ligne.

Cette séquence est répétée plusieurs fois, de façon à obtenir plusieurs centaines de spectres par dépôt. Par ailleurs, 500 spectres ont été réalisés sans dépôt sur chaque échantillon.

Pour les spectres du dépôt, des contraintes matérielles — notamment l'impossibilité de piloter en même temps le laser et les platines de déplacement — nous ayant poussés à débiter l'acquisition en-dehors du résidu, les spectres ont dû par la suite subir un traitement pour ne conserver que ceux qui correspondaient effectivement à l'ablation du dépôt. Ce point, développé dans le paragraphe suivant, fait qu'il a été impossible de prévoir exactement de combien de spectres utilisables on allait disposer après les manipulations. On a donc réalisé quelques centaines de spectres sur chaque échantillon. En particulier, 1170 spectres — 13 lignes de 90 tirs laser — ont été acquis pour l'échantillon de silicium afin d'y étudier la répétabilité du signal.

Le résultat de ce protocole est visible sur la partie droite de la Figure 49.

À chaque spectre a été soustrait le fond de la caméra issu du bruit électronique et de l'éventuelle lumière parasite : il a été obtenu en réalisant, pour chaque demi-journée d'expériences, une acquisition identique à celle des expériences mais sans faire tirer le laser.

Notons que, comme l'indique le Tableau 11, les mesures ne sont plus intégrées sur toute l'émission du plasma, mais nous nous sommes focalisés sur la fenêtre temporelle de 1000 à 1500 ns après le tir laser. Ce choix est lié à la perspective analytique de ces travaux : lors de la quantification d'impuretés, une telle fenêtre temporelle permet généralement d'obtenir de meilleures performances analytiques. Ce point sera davantage développé dans le chapitre IV (IV.1.a).

### Caractérisation préliminaire du dépôt

#### Délectabilité des raies du fer

La Figure 50 présente des spectres d'alliages d'aluminium avec et sans dépôt. Ils correspondent à la moyenne du signal obtenu suite à 300 tirs laser. Les raies du fer qui y sont répertoriées ont déjà été utilisées dans la section III.2.a.i comme indicateur de température du plasma et sont décrites de manière exhaustive en Annexe B.

On peut observer que la présence d'un résidu de chlorure de fer sur un alliage auparavant très pauvre en fer permet de rendre ces raies aussi intenses que dans un alliage contenant du fer à 1100 ppm. Remarquons de plus la présence de raies d'impuretés dans l'alliage 52963, essentiellement des raies de titane. L'utilisation du résidu de  $FeCl_3$  sur l'échantillon plus pur, 198 F, permet de s'affranchir de ces raies d'impuretés qui pourraient dans certains cas être responsables d'interférences spectrales nuisibles à des mesures fiables des raies du fer.

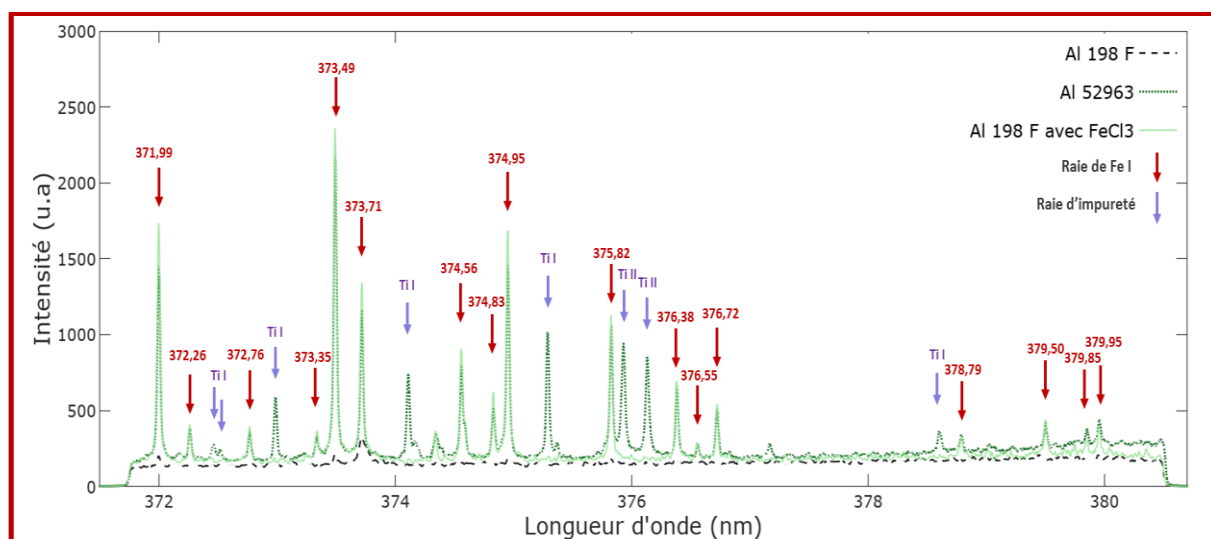


Figure 50 : Gamme spectrale d'intérêt observée dans 3 cas : sur un échantillon (198 F) d'aluminium avec 10 ppm de fer, sur le même échantillon avec un dépôt de chlorure de fer à 10 ppm, et sur un échantillon d'alliage d'aluminium avec 1100 ppm de fer (52963). La longueur d'onde des raies du fer est indiquée en nanomètres.

**Nous sommes donc assurés qu'un dépôt de chlorure de fer, même issu d'une solution très peu concentrée (ici, 10 ppm), peut permettre de générer des raies du fer aussi intenses que pour un échantillon dans lequel le fer est déjà présent en quantités significatives.**

#### Hétérogénéité du dépôt

Une étude des spectres par Analyse en Composantes Principales (ACP) a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité du dépôt : cela est particulièrement visible sur les spectres obtenus à partir du wafer de silicium. 1170 spectres ont été réalisés en 13 lignes de 90 spectres, avec un spectre par tir laser comme décrit plus haut.

L'algorithme d'ACP a pour fonction de créer un nouveau système de coordonnées, les composantes principales, dans lequel seront décrits les spectres. Chacune de ces composantes est représentée par un vecteur de même dimension que les spectres et traduit une fraction de la variance des intensités au sein du jeu de spectres.

Dans notre cas, la première composante du modèle obtenu est représentée en Figure 51. On y reconnaît précisément les raies du fer telles qu'on peut les voir en Figure 50. En effet, le signal du silicium est pratiquement constant d'un spectre à un autre, et c'est donc les variations du signal du fer qui sont responsables de la variance du jeu de spectres. Ainsi, pour chaque spectre, un score élevé de cette composante traduira un signal intense du fer et donc une zone très concentrée du dépôt, de manière plus fiable que si l'on ne s'intéressait qu'à une seule raie d'émission. La Figure 52 présente le score de chacun des 1170 spectres. Treize formes en créneaux y sont visibles : il s'agit des treize lignes d'acquisition. Les spectres à faible score (environ -2 sur la figure) correspondent à une absence de résidu de fer, et donc au début et à la fin de chaque ligne puisque nous avons dû commencer et terminer chaque ligne de tirs laser en dehors du dépôt. Ces spectres ont par la suite été éliminés des jeux de données afin de ne conserver, pour la caractérisation du plasma, que les spectres représentatifs du dépôt de fer. Pour ce faire, on a éliminé tous les spectres où la raie du fer à 373,49 nm (la plus intense de la gamme spectrale) n'était pas significativement plus intense que dans les spectres sans dépôt. La limite a été fixée à deux écarts-types au-dessus de la moyenne de l'intensité de la raie sans dépôt. Suite à ce prétraitement, **il est resté 914 spectres pour le silicium, et environ 250 spectres pour chaque autre échantillon et chaque dépôt.**

On peut remarquer que, même dans les zones où le résidu est présent, le signal du fer reste très peu homogène. C'est à mettre en relation avec l'inhomogénéité du dépôt, inévitable du fait du protocole employé. En particulier, on peut observer un phénomène bien connu, parfois appelé effet des ronds de café (*coffee-ring effect*) [174] : lors de l'évaporation d'une goutte de solvant contenant un soluté non-volatile, celui-ci se déposera de manière privilégiée sur les bords de la zone mouillée. C'est ce que l'on observe sur la Figure 52 au début et à la fin de chaque ligne de tirs laser. Enfin, les derniers spectres (numéros 900 à 1170) correspondent manifestement à une zone marginale de la tache, où le résidu n'était présent qu'en faibles quantités.

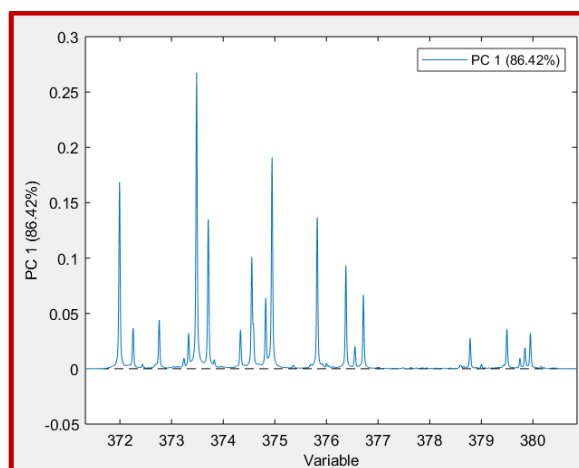


Figure 51 : Première composante du modèle ACP de spectres de silicium avec dépôt de  $\text{FeCl}_3$ . Cette composante traduit 86 % de la variance totale des spectres. Les spectres ont été centrés avant l'ACP.

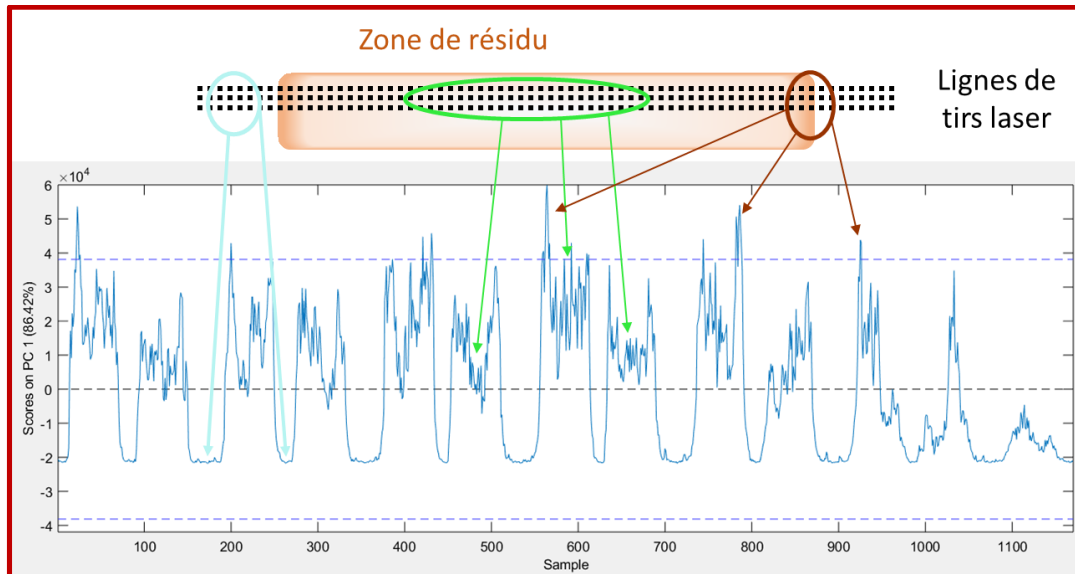


Figure 52 : Score des 1170 spectres sur la première composante du modèle ACP, et illustration des différentes zones d'acquisition des spectres et de l'inhomogénéité du résidu.

#### Taille des cratères et zone d'ablation du résidu

Préalablement à l'acquisition des spectres décrite ci-dessus, quelques cratères ont été réalisés sur des échantillons avec et sans dépôt afin d'évaluer la taille de la zone effectivement affectée par le laser. La Figure 53 montre un exemple de cratère obtenu avec un unique tir sur un échantillon de cuivre.

On peut y observer que, si le cratère ne dépasse pas 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, la zone où le dépôt semble avoir disparu est plus étendue. Elle est représentée sur la figure par un cercle d'un diamètre d'environ 110  $\mu\text{m}$ . La différence de taille entre le cratère et cette zone peut s'expliquer par des effets thermiques : l'échauffement causé par le plasma formé n'est pas limité au seul cratère. Il est également possible que, en plus de l'effet thermique, l'onde de choc liée à l'ablation laser provoque un décollement de la couche de dépôt.

Ainsi, lors de l'acquisition des spectres, une distance de 150  $\mu\text{m}$  a été imposée entre deux cratères successifs afin d'éviter tout recouvrement des zones affectées par le tir laser, ce qui correspond, pour un laser à 20 Hz, à une vitesse de déplacement de l'échantillon de 3 mm/s.

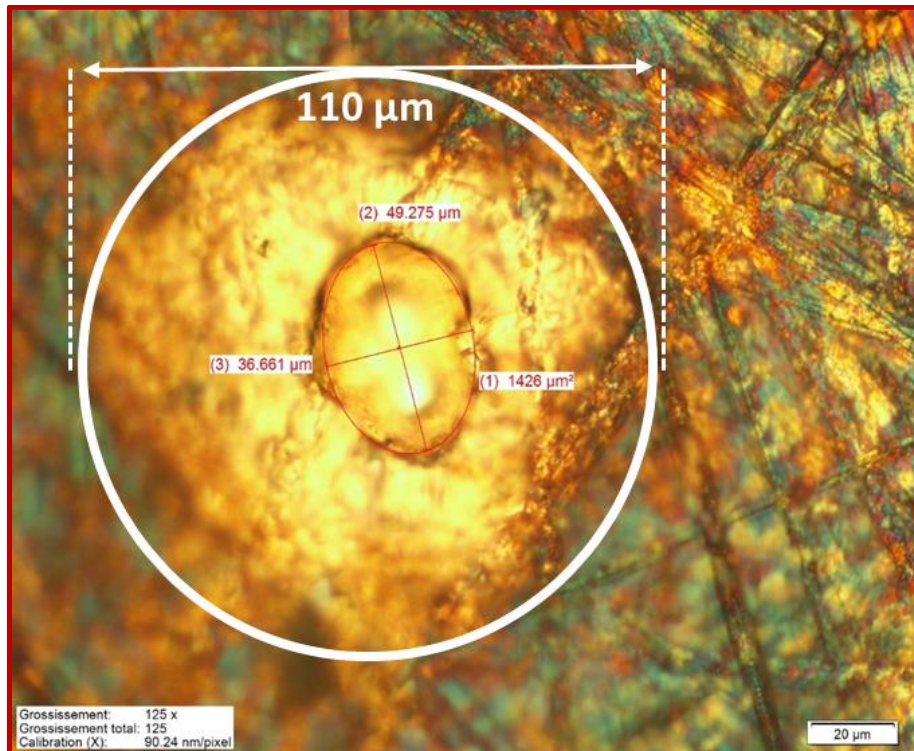


Figure 53 : Cratère d'un tir laser sur un échantillon de cuivre (CT 5) recouvert d'un dépôt de solution de fer à 100 ppm, observé au microscope optique. La profondeur maximale du cratère est d'environ 12  $\mu\text{m}$ , son profil étant approximativement gaussien.

### Épaisseur du résidu

Une analyse du dépôt de 20 ppm sur un échantillon de cuivre a été menée par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL). L'appareil utilisé est un GD-Profiler 2 du constructeur Horiba. Il fonctionne sous pression partielle d'argon d'environ 800 Pa, et les espèces excitées suite à l'ablation sont détectées par un spectromètre de type polychromateur.

Le profil obtenu est présenté en Figure 54. Quoique très bruité et dépourvu d'étalonnage en concentration absolue, il permet de constater que **l'épaisseur du résidu ne dépasse pas 50 nm. C'est très inférieur à la profondeur d'un cratère obtenu en LIBS dans notre configuration, profondeur qui varie considérablement d'un matériau à un autre mais est très rarement inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Ce résultat permet de supposer une faible influence du dépôt sur l'ablation laser.**

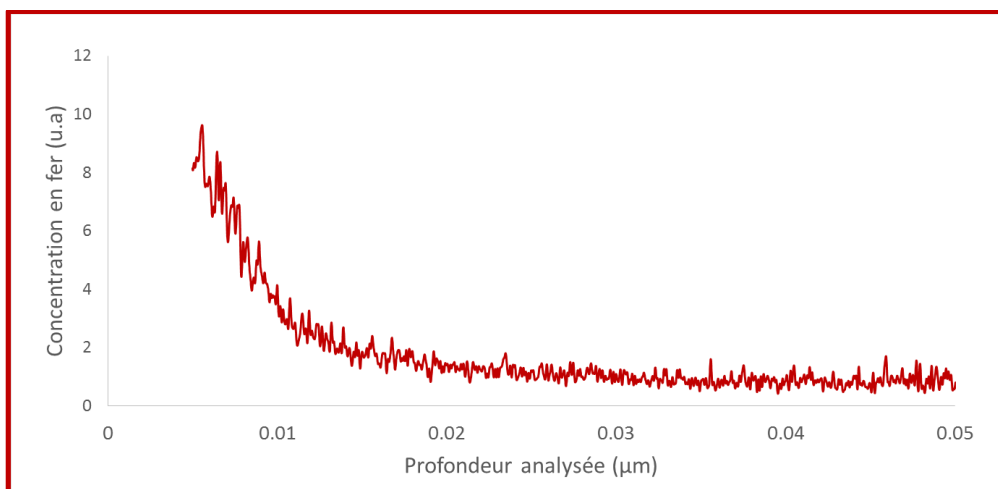


Figure 54 : Profil SDL d'un échantillon de cuivre (CT 3).

### Influence du dépôt sur l'ablation

Des cratères de monotirs laser — dans la suite, on utilisera le néologisme « monotir » pour désigner un unique tir laser en un point donné, par opposition à un cratère résultant de plusieurs tirs en un même point — ont été observés dans des échantillons de cuivre et d'aluminium, avec et sans dépôt de chlorure de fer.

Les images obtenues au microscope optique sont présentées en Figure 55. Elles ne permettent pas une mesure précise du volume des cratères, et notamment de leur profondeur. Toutefois, elles permettent de constater que les cratères dans le cuivre apparaissent semblables, que l'échantillon ait été ou non traité au chlorure de fer auparavant. À l'inverse, le cratère dans l'aluminium apparaît bien plus étendu. L'ablation semble donc moins régie par la présence ou l'absence de résidu que pas la matrice qui se trouve en-dessous.

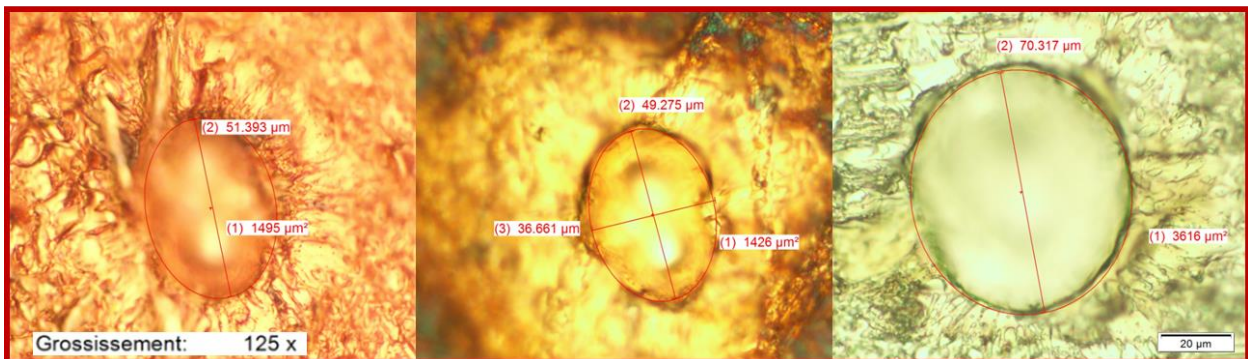


Figure 55 : Observation au microscope optique de cratères d'un tir laser sur un échantillon de cuivre CT 5 (à gauche), sur le même échantillon avec un dépôt de  $\text{FeCl}_3$  à 100 ppm (au centre), et sur un échantillon d'aluminium 198 F (à droite). La profondeur du cratère est d'environ 13  $\mu\text{m}$  dans le cuivre et 25  $\mu\text{m}$  dans l'aluminium.

Pour obtenir des résultats plus quantitatifs quant à la topographie des cratères, des mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope interférométrique. L'appareil utilisé est un Contour GT1 de la marque Bruker. Cinq cratères ont été mesurés dans chacun des deux échantillons cuivre CT5 et aluminium 198 F, et ce dans trois cas : sans dépôt, avec un dépôt de 10 ppm et avec un dépôt de 100 ppm. Les cratères mesurés dans le dépôt l'ont été dans sa zone centrale (voir Figure 52).

Les cratères ont été mesurés comme suit : le niveau d'altitude zéro a été défini comme la surface de l'échantillon hors du cratère. Celui-ci a été isolé par un masque afin de ne pas tenir compte des aspérités de l'échantillon. **Enfin, la grandeur retenue en tant que volume ablaté par le laser a été définie comme la différence des volumes en-dessous et au-dessus du niveau zéro, à l'intérieur du masque.** En effet, dans le cas de l'aluminium, un faible bourrelet est observable autour de la bordure du cratère. Il correspond à de la matière fondue ou vaporisée qui s'est redéposée en périphérie. La différence des volumes positifs et négatifs a permis d'en tenir compte.

Deux exemples de cratères sont visibles en Figure 56, tandis que les résultats quantitatifs sont présentés en Figure 57.



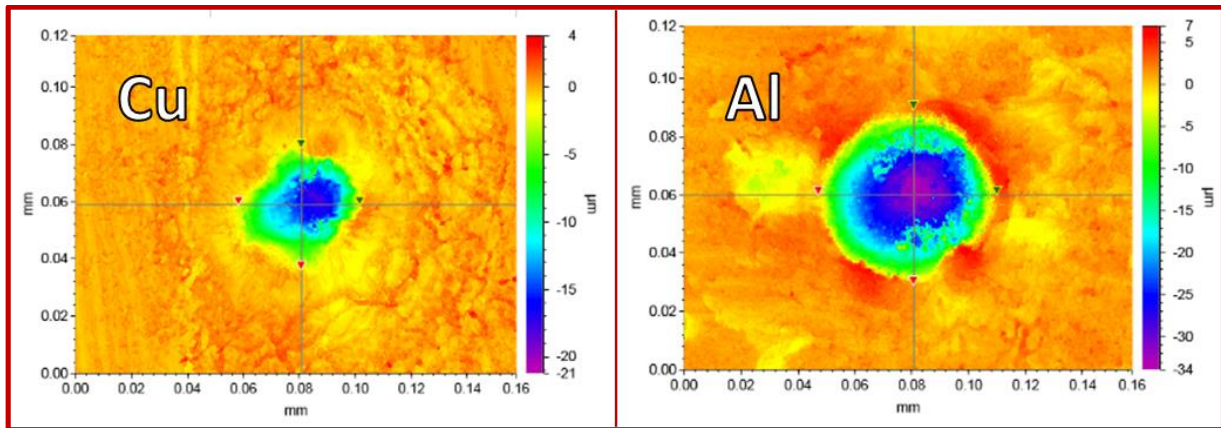


Figure 56 : Observation au microscope interférométrique de cratères d’ablation induits par moniteur laser dans deux matrices, cuivre et aluminium.

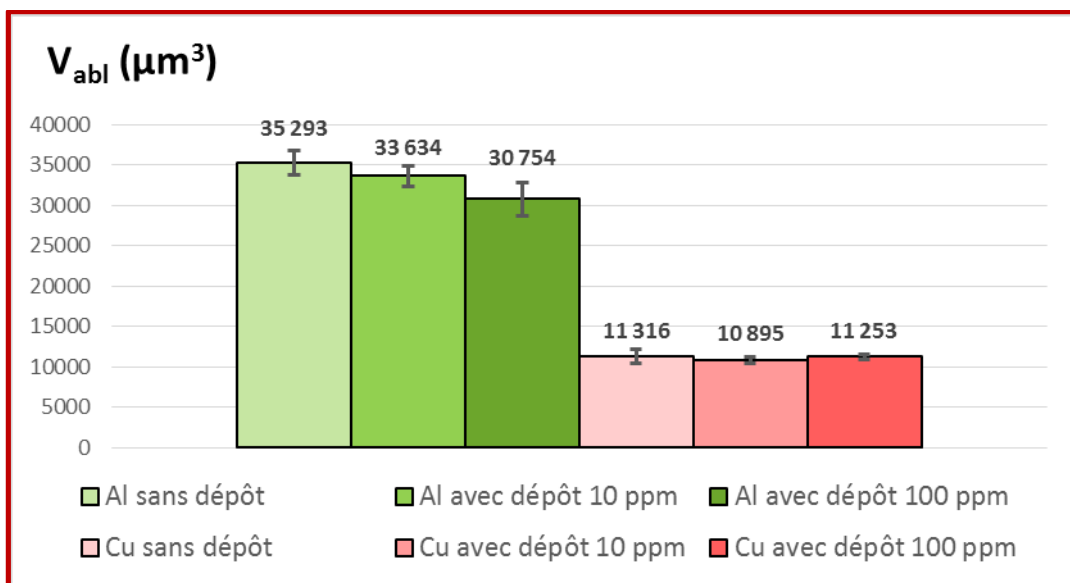


Figure 57 : Moyenne des volumes mesurés de cinq cratères dans deux échantillons et trois cas de dépôt de FeCl<sub>3</sub> différents. Les barres d’erreur correspondent à un écart-type des mesures.

Les résultats de la Figure 57 semblent mettre en évidence une légère diminution du volume ablaté en présence de résidu de FeCl<sub>3</sub> sur l’échantillon d’aluminium, jusqu’à environ 13 % pour le dépôt le plus concentré. Il est donc possible que le dépôt ait une influence sur l’ablation laser.

Ces résultats sont toutefois à nuancer : d’abord, les différences constatées entre les cas avec et sans dépôt sont du même ordre que la répétabilité des mesures. De plus, cet effet n’a absolument pas été constaté pour le cuivre, où la présence du dépôt ne fait apparaître aucune tendance sur le volume ablaté. Enfin, l’effet du dépôt sur l’ablation de l’aluminium semble dépendre de sa concentration. Or, comme on l’a vu dans la partie précédente, un dépôt de 10 ppm peut suffire à observer les raies du fer les plus pertinentes quant à la détermination de la température. Il est probable que l’influence sur l’ablation d’un dépôt aussi peu concentré, si elle existe, soit suffisamment faible pour ne pas avoir d’influence significative sur le plasma.

### Influence du dépôt sur le plasma

Les raies d’émission du fer neutre ont été utilisées pour évaluer la température et la densité électroniques du plasma LIBS. Comme le fer est présent aussi bien dans les échantillons bruts que dans le dépôt, l’étude de ses raies permet de comparer l’état du plasma avec et sans dépôt.

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux trois échantillons d'aluminium, et à la température du plasma qui en est issu. Celle-ci est mesurée par la méthode du diagramme de Boltzmann, décrite dans le chapitre I (I.2.b.ii). Les paramètres spectroscopiques pertinents des raies utilisées sont présentés dans le Tableau 12. Ces raies sont décrites de manière plus exhaustive en Annexe B.

Tableau 12 : Données spectroscopiques des raies d'émission du fer neutre utilisées pour la détermination de la température du plasma LIBS. Les indices  $i$  et  $j$  désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de chaque transition.  $E$  désigne l'énergie de chaque niveau,  $g$  sa dégénérescence et  $A$  le coefficient d'Einstein de la transition associée. Les couleurs associées aux énergies d'excitation  $E_i$  ont pour vocation de mettre en évidence les différents groupes de raies apparaissant sur les diagrammes de Boltzmann. [16]

longueur d'onde nm	$E_j$ eV	$E_i$ eV	$gA$ $10^8 \text{ s}^{-1}$
371,99	0,00	3,33	1,782
372,26	0,09	3,42	0,2485
372,76	0,96	4,28	1,12
373,24	2,20	5,52	1,345
373,35	0,11	3,43	0,1944
373,49	0,86	4,18	9,911
373,71	0,05	3,37	1,269
374,83	0,11	3,42	0,4575
374,95	0,92	4,22	6,867
375,82	0,96	4,26	4,438
376,38	0,99	4,28	2,72
376,55	3,24	6,53	14,265
376,72	1,01	4,30	1,917
378,79	1,01	4,28	0,645
379,50	0,99	4,26	0,805

Les spectres utilisés pour cette mesure de température sont ceux dont l'acquisition est décrite au début de la section III.3.c.iii. L'intensité des raies est mesurée à partir des spectres moyennés sur 250 tirs laser.

Les diagrammes de Boltzmann obtenus pour l'échantillon 52963, avec et sans dépôt, sont présentés en Figure 58.

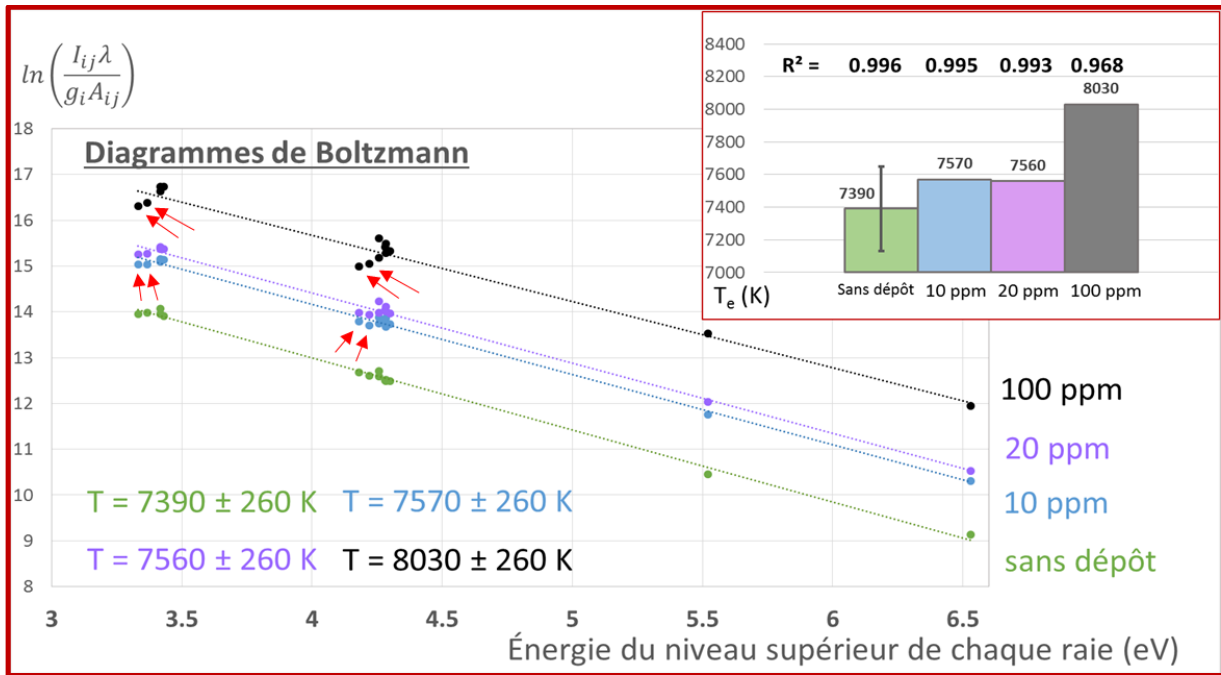


Figure 58 : Diagrammes de Boltzmann de raies de Fe I dans l'échantillon 52963 avec et sans dépôt de FeCl<sub>3</sub>. Les raies particulièrement sujettes à l'auto-absorption sont marquées d'une flèche rouge.

L'incertitude sur la température est issue d'un calcul de propagation d'incertitudes décrit précédemment (I.2.b.ii) [98], [99], et rappelé dans l'équation (3.2).

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{k_B T_e}{E_{i,max} - E_{i,min}} \left( \frac{\Delta I_{ij}}{I_{ij}} + \frac{\Delta A_{ij}}{A_{ij}} \right) \quad (3.2)$$

Ce calcul tient compte de trois facteurs : l'incertitude sur l'intensité des raies, celle sur les données spectroscopiques et celle de la régression linéaire liée au plus grand écart d'énergie disponible entre les raies considérées. Pour l'intensité des raies, on a considéré une valeur d'incertitude relative de 10 % basée sur la répétabilité expérimentale des raies les plus défavorables. De même, l'incertitude sur les coefficients d'Einstein a été prise égale à 7 %, soit la valeur la plus défavorable parmi les raies considérées (voir Annexe B). Ainsi la valeur de 260 K est-elle une majoration de l'incertitude, là où la répétabilité expérimentale directement calculée sur la mesure de température donne environ 100 K.

**Même avec cette valeur majorée, la Figure 58 met malgré tout en évidence des différences significatives de température mesurée entre l'échantillon brut et traité au chlorure de fer. L'on serait alors tenté de conclure que la présence du dépôt modifie effectivement la température du plasma LIBS, et ce d'autant plus fortement que le dépôt est concentré.**

Toutefois, plusieurs faits s'opposent à cette interprétation : d'abord, si l'on considère simultanément les trois échantillons d'aluminium, on constate que cette tendance sur la température semble être liée à un défaut de linéarité des diagrammes de Boltzmann, comme le montre la tendance observée sur le coefficient  $R^2$  dans l'encart de la Figure 58. D'autre part, il apparaît que ce n'est pas tant la concentration du dépôt que la quantité totale de fer dans le plasma qui a une influence sur la température via le coefficient  $R^2$ . Ces deux constats, qui font écho aux observations de la partie précédente (III.2.b.ii), sont illustrés respectivement par la Figure 59 a) et b). L'ordonnée à l'origine des diagrammes de Boltzmann y a été choisie comme indicateur de la concentration en fer du plasma (voir [94], [97]) : en effet, elle permet de tenir compte à la fois du fer présent dans le dépôt et dans le substrat. On voit que linéarité des diagrammes de Boltzmann est d'autant meilleure que la

concentration globale en fer est faible (b), et que la température du plasma est de plus en plus surestimée à mesure que la linéarité se dégrade (a).

Le défaut de linéarité des diagrammes de Boltzmann correspondant aux plus fortes concentrations de fer est d'ailleurs visible sur la Figure 58 : il est lié au fait que certains points apparaissent en-dessous de la régression. Or il s'avère que ces points correspondent aux raies les plus intenses, notamment celles à 371,99 ; 373,49 ; 373,71 et 374,95 nm, qui possèdent les plus fortes probabilités de transition parmi leur groupe. Ces raies semblent donc sous-estimées, ce qui correspond typiquement à un problème d'auto-absorption. En effet, celle-ci se produit essentiellement pour les raies les plus intenses et aux plus fortes concentrations en l'élément émetteur.

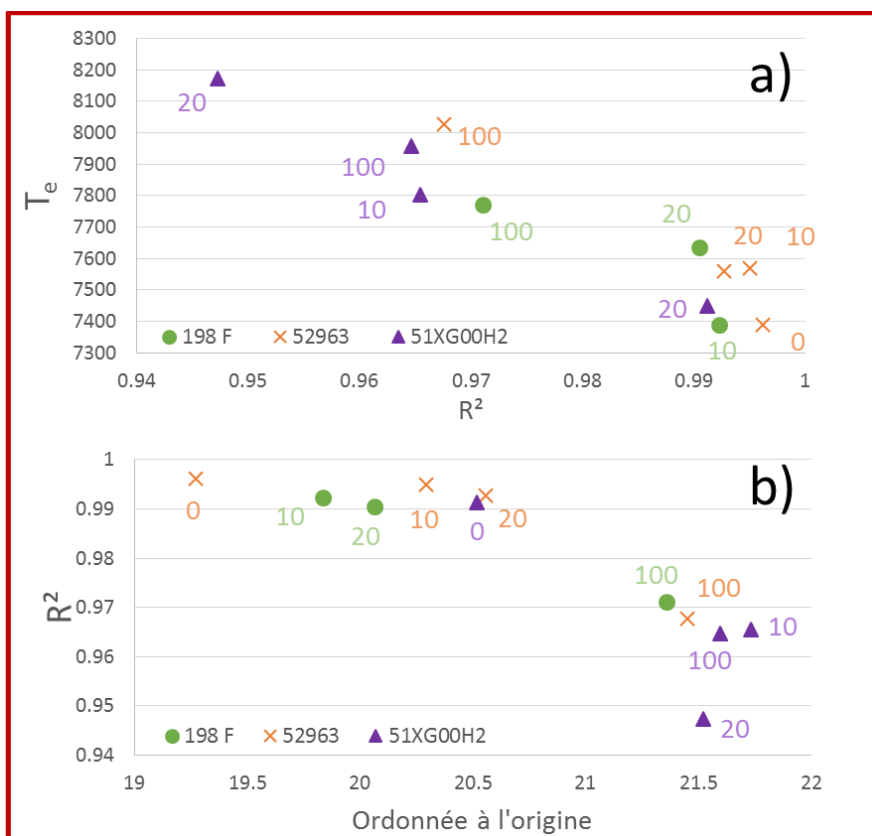


Figure 59 : a) Température mesurée par les diagrammes de Boltzmann en fonction de leur coefficient de détermination  $R^2$ .  
 b) Coefficient de détermination ( $R^2$ ) des diagrammes de Boltzmann en fonction de leur ordonnée à l'origine, pour les trois échantillons d'aluminium. La concentration du dépôt, en ppm, est donnée en étiquette de chaque point (l'étiquette « 0 » correspond au cas sans dépôt). L'échantillon 198 F sans dépôt a été exclu car les raies du fer, trop peu concentré, y sont trop faibles pour pouvoir construire le diagramme de Boltzmann (voir Figure 50).

Ce constat d'auto-absorption est appuyé par la mesure de la largeur des raies, présentée en Figure 60. On constate que, à forte concentration en fer, la largeur des raies devient corrélée à leur intensité, ce qui est encore un marqueur d'auto-absorption. Les raies auto-absorbées, les plus intenses, apparaissent creusées en leur centre, ce qui augmente leur largeur apparente mesurée à mi-hauteur.

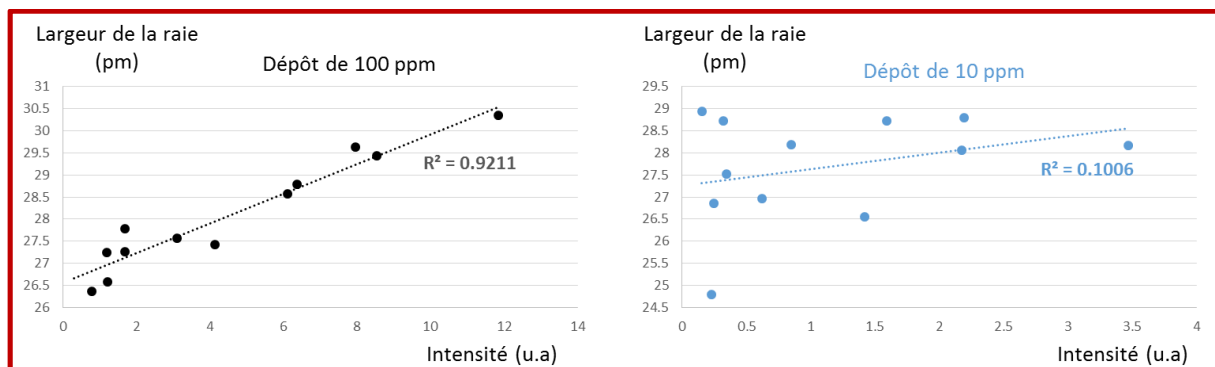


Figure 60 : Largeur des raies de fer dans l'échantillon 52963 avec un dépôt de FeCl<sub>3</sub> 100 ppm ou de 10 ppm. Chaque point correspond à la mesure d'une raie de Fe I, les mêmes raies dans les deux cas.

Ce serait donc cette auto-absorption des raies intenses qui, faussant la mesure de ces raies, écarte le diagramme de Boltzmann d'une linéarité parfaite, menant ainsi à une surestimation de la température du plasma.

Dans ce contexte, le choix du coefficient R<sup>2</sup> comme critère de qualité des diagrammes de Boltzmann semble pertinent [175] : dans des conditions où l'on peut supposer que l'équilibre de Boltzmann est vérifié (voir III.2.a.iii et [165]–[167]), tout écart à la linéarité du diagramme de Boltzmann traduit une erreur de mesure, qu'elle soit aléatoire (à cause par exemple de raies trop faibles pour être mesurées avec une bonne répétabilité, chose que nous avons évitée en prenant soin d'accumuler les mesures sur des centaines de tirs laser) ou systématique, comme c'est le cas par exemple avec l'auto-absorption.

Pour s'affranchir de cette auto-absorption, nous avons réalisé deux prétraitements supplémentaires des spectres, préalables à la mesure de température :

- D'abord, seules les raies les moins intenses, et donc les moins sensibles à l'auto-absorption, ont été conservées dans la construction des diagrammes de Boltzmann. Plus précisément, pour chacun des groupes de raies autour de 3,4 eV et 4,3 eV en énergie d'excitation, seules les trois raies possédant les produits gA les plus faibles sont conservées. Cela amène au jeu de 8 raies, au lieu de 15, présenté dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Données spectroscopiques des raies d'émission de Fe I utilisées pour la détermination de la température du plasma LIBS, après élimination des raies sujettes à auto-absorption.

longueur d'onde nm	E <sub>j</sub> eV	E <sub>i</sub> eV	gA 10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup>
372,26	0,09	3,42	0,2485
372,76	0,96	4,28	1,12
373,24	2,20	5,52	1,345
373,35	0,11	3,43	0,1944
374,83	0,11	3,42	0,4575
376,55	3,24	6,53	14,265
378,79	1,01	4,28	0,645
379,50	0,99	4,26	0,805

- En outre, les spectres où les raies du fer sont particulièrement intenses ont été éliminés. Ce choix de prétraitement s'appuie sur l'hétérogénéité du résidu de chlorure de fer, inévitable au

vu du protocole expérimental. Les spectres extrêmes correspondent alors aux zones les plus concentrées du résidu, et sont donc favorables à l'auto-absorption, d'où la nécessité de ne pas les prendre en compte pour le calcul de la température du plasma. Le critère retenu est basé sur la raie à 373,49 nm : pour chaque dépôt et chaque échantillon, tous les spectres où l'intensité de cette raie est supérieure de plus d'un écart-type à sa valeur moyenne ont été évincés, ce qui représente environ 15 % du total des spectres.

Les quatre diagrammes de Boltzmann de la Figure 58 ont été tracés à nouveau suite à l'application de ces prétraitements. Le résultat est visible en Figure 61.

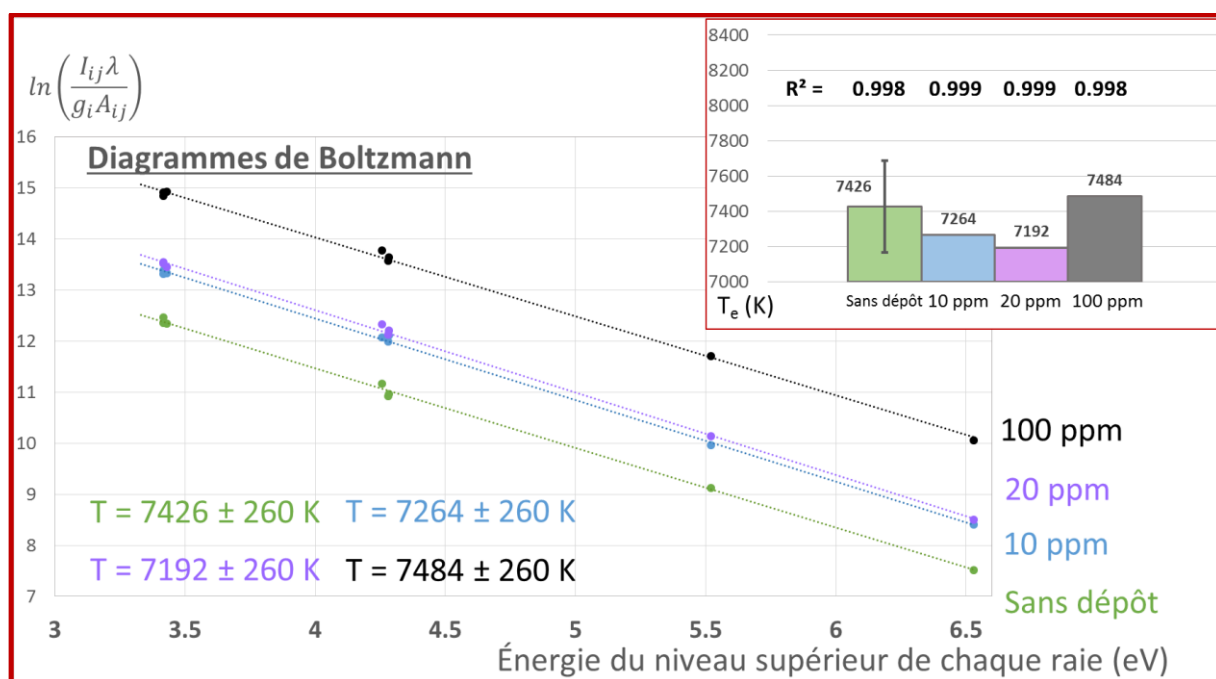


Figure 61 : Diagrammes de Boltzmann de raies de Fe I dans l'échantillon 52963 avec et sans dépôt de  $FeCl_3$ . Seules les raies les moins intenses ont été prises en compte.

On ne constate alors plus de différence significative de température du plasma avec et sans dépôt. Dans le cas de l'échantillon sans dépôt, la température mesurée ici est presque identique à celle de la Figure 58, ce qui montre que les prétraitements appliqués n'introduisent pas de biais dans les mesures. De plus, la linéarité des diagrammes de Boltzmann étant devenue presque parfaite, avec des coefficients  $R^2$  très proches de 1, toute corrélation entre ce coefficient, la concentration en fer et la température du plasma disparaît. Notons d'ailleurs que ce gain en linéarité n'est pas seulement dû au plus faible nombre de points pour construire le diagramme : en effet, si l'on utilise uniquement les raies intenses au lieu des raies faibles,  $R^2$  devient sensiblement moins élevé.

Ces mêmes prétraitements ont été appliqués aux spectres issus des six échantillons d'aluminium et de cuivre et pour chacune des trois concentrations de dépôt. La température et la densité électronique  $T_e$  et  $n_e$  du plasma y ont alors été mesurées dans chaque cas, respectivement par diagramme de Boltzmann et par mesure de l'élargissement Stark des raies du Tableau 13. Seuls les échantillons 198 F et CT5 sans dépôt ont été exclus, leur concentration en fer étant trop faible pour permettre une bonne mesure de leurs raies et donc de  $T_e$  et  $n_e$ .

On a alors calculé une valeur de la température du plasma pour la matrice aluminium avec et sans dépôt, en prenant la moyenne des différents échantillons et dépôts de cette matrice. Le même

procédé a été réalisé pour la matrice cuivre et pour la densité électronique. Les résultats en sont présentés en Figure 62.

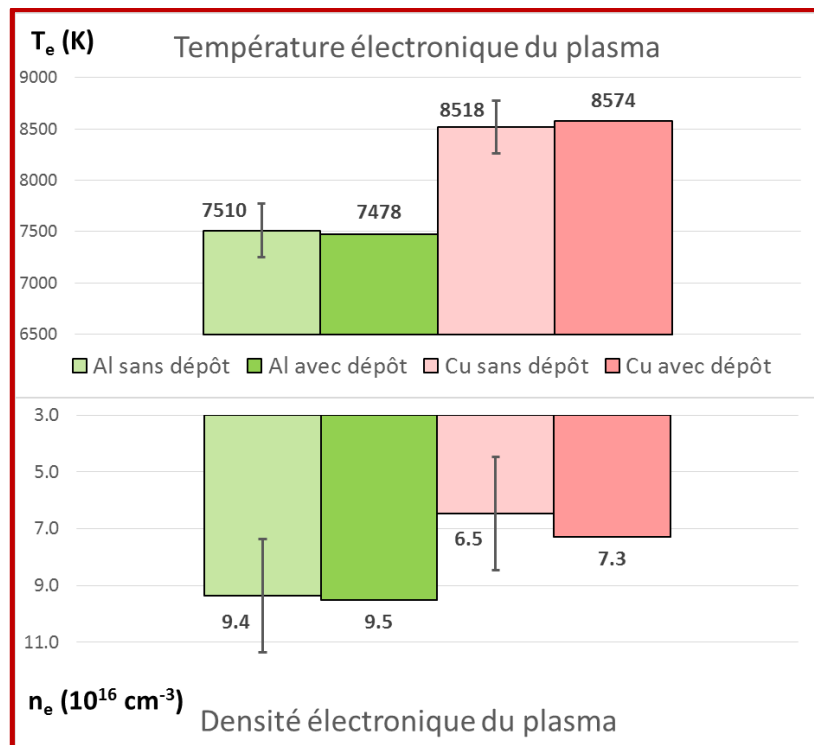


Figure 62 : Température et densité électroniques moyennes obtenues pour les matrices cuivre et aluminium à partir de trois échantillons de chacune, avec et sans dépôt de chlorure de fer.

Pour la mesure de la densité électronique  $n_e$ , toutes les raies considérées sont très étroites et de largeurs très proches [104], [161]. Ainsi,  $n_e$  a été obtenue en utilisant la moyenne de leurs largeurs afin de limiter les incertitudes, qui demeurent très élevées du fait du très faible élargissement Stark de ces raies. La raie à 373,24 nm, trop faible pour mesurer sa largeur de manière fiable, n'a pas été prise en compte.

L'observation des résultats présentés en Figure 62 nous montre que :

- La présence ou l'absence d'un dépôt de fer n'influe finalement pas sur les caractéristiques du plasma LIBS ;
- Des effets de matrice entre l'aluminium et le cuivre sont mis en évidence, de manière cohérente avec les résultats du chapitre précédent : des différences significatives de température et de densité électronique sont mesurées. En particulier, un écart de température d'environ 1000 K est constaté, ce qui correspond aux résultats précédents concernant les mesures résolues temporellement (voir Figure 40).

### III.4 Discussion et conclusion

On a mis au point une démarche permettant de caractériser le plasma LIBS issu de diverses matrices solides. En introduisant un traceur sous la forme d'un dépôt de solution électrolytique séchée à la surface des échantillons d'intérêt, on a pu utiliser les raies de ce traceur comme indicateur de la température et de la densité électronique du plasma.

**On a pu constater que la présence d'un résidu de chlorure de fer à la surface d'un métal solide ne modifie pas ou peu l'ablation du substrat. Le faible biais, s'il existe, semble pouvoir être réduit par l'emploi d'un dépôt très dilué. Quoi qu'il en soit, ce potentiel biais s'est avéré sans influence sur les caractéristiques du plasma issu de cette ablation, qui ont été mesurées identiques indépendamment de la présence ou de l'absence du résidu. Ainsi, il est possible d'employer un tel résidu comme traceur pour introduire les raies d'émission du fer dans n'importe quel échantillon, et d'utiliser alors ces raies pour mesurer précisément la température et la densité électroniques du plasma.** En effet, il est apparu que les biais qui pouvaient survenir sur la mesure des caractéristiques du plasma n'étaient pas dus à la présence de ce résidu mais plutôt à la trop grande concentration en fer que celui-ci pouvait induire. Ainsi, l'usage d'un dépôt faiblement concentré, l'utilisation des raies les moins intenses, ou encore une sélection adéquate des spectres permettent d'éviter ces biais.

L'emploi d'un tel traceur pour la comparaison du plasma issu de différentes matrices revêt plusieurs avantages vis-à-vis des méthodes présentées dans la section III.2 :

D'abord, il rend possible **l'utilisation d'un même jeu de raies pour l'étude de toutes les matrices**, limitant ainsi les biais de mesure. Cela est d'autant plus notable que c'était apparemment incompatible avec l'utilisation de matrices pures.

Or **l'emploi de matrices pures** élimine la possible influence néfaste de la composition globale de l'échantillon, que ce soit celle des impuretés provoquant des interférences spectrales, ou celle d'une trop faible ou trop grande concentration en l'élément d'intérêt (ici, le fer) qui fausserait la mesure de ses raies. Ainsi, il devient beaucoup plus facile de **définir une unique valeur de masse ablatée, de température et de densité électroniques** pour chaque matrice dans nos conditions expérimentales. Ces valeurs serviront alors de support pour la mise en évidence d'effets de matrice ainsi que pour leur correction via la normalisation des étalonnages.

De surcroît, si l'utilisation d'échantillons contenant l'impureté fer permettait une certaine constance dans le choix des raies, nous avons vu dans la section III.2.b que **cette constance ne pouvait réellement être obtenue que par la mesure des raies les plus intenses**, les autres étant trop sensibles à la composition globale de l'échantillon. Non seulement ces raies ouvrent la porte à des **problèmes d'auto-absorption**, phénomène auquel les raies les plus intenses sont les plus sensibles, mais les conditions favorables à leur mesure rendent également difficile celle des raies à haute énergie d'excitation, plus faibles mais importantes quant à la précision des diagrammes de Boltzmann. À l'inverse, l'utilisation du dépôt sur des métaux purs accorde **une plus grande liberté sur le choix des raies** du fait qu'elle limite les problèmes d'interférences spectrales et autorise un certain contrôle sur la concentration en fer, permettant de l'adapter en fonction des raies que l'on cherche à mesurer. Elle permet même de choisir l'élément traceur, au cas où un autre élément que le fer s'avérerait plus pertinent dans certains cas.

#### **Plusieurs points doivent toutefois être discutés :**

D'abord, malgré cette adaptabilité de la méthode du dépôt, le choix des raies à étudier demeure un sujet délicat. En effet, l'utilisation des métaux purs évite certes les potentielles interférences spectrales causées par d'autres impuretés ; cependant, des interférences dues à des raies de la matrice demeurent possibles. Cela n'a pas été contraignant dans l'étude du cuivre et de l'aluminium, qui possèdent très peu de raies dans notre gamme spectrale d'étude, mais cela pourrait le devenir dans des matrices à la spectroscopie plus complexe, comme on le verra par la suite. Ainsi, il n'est pas toujours possible d'étudier exactement les mêmes raies dans des matrices différentes, même si notre démarche nous rapproche grandement de ce cas idéal par rapport à la situation du chapitre précédent.



Quoi qu'il en soit, il apparaît important que le jeu de raies choisi fasse preuve d'une certaine cohérence : on a déjà vu que la méthode des diagrammes de Boltzmann requiert notamment plusieurs groupes de raies d'énergies d'excitation différentes, en assurant une certaine redondance dans chaque groupe pour pallier l'absence d'une raie dans l'un ou l'autre des échantillons. Toutefois, ce qui ressort en plus du développement de la méthode du dépôt est l'importance tout aussi grande de l'intensité des raies : on a abouti à la mesure des raies faibles uniquement, car nos conditions expérimentales favorisaient l'auto-absorption des raies plus intenses. À l'inverse, rien n'empêche que, sous d'autres conditions et avec des dépôts plus dilués, les raies intenses soient tout à fait pertinentes et plus faciles à mesurer dans une matrice donnée. Il apparaît néanmoins difficile de trouver des conditions qui permettraient l'observation non-biaisée simultanée de ces deux types de raies. **Ainsi, schématiquement, un parti doit être pris entre l'étude des raies faibles et celle des raies plus fortes, et les conditions expérimentales, notamment la concentration du dépôt, doivent être choisies en conséquence.**

On peut par ailleurs se poser la question de la représentativité des valeurs obtenues pour les caractéristiques du plasma via le traceur qu'est le résidu de fer : il n'est pas impossible que, lors de l'ablation du matériau et de l'onde de choc qui en résulte, le résidu, présent uniquement en surface de l'échantillon, soit expulsé en premier et ne soit pas réparti de manière homogène dans le plasma LIBS. Ainsi, l'on peut imaginer que la méthode de caractérisation du plasma que l'on a mise au point soit davantage représentative de la périphérie du plasma que de son centre, plus chaud et plus dense. À l'inverse, les éléments présents à l'origine dans l'échantillon seront présents dans l'ensemble du plasma, puisqu'ils en constitueront la majeure partie. Or ces mesures de température et de densité ont pour but de normaliser le signal LIBS obtenu lors d'étalonnages dans divers matériaux afin d'en corriger les effets de matrice. **Ainsi, si le signal utilisé pour les étalonnages ne correspond pas aux mêmes régions du plasma que celui utilisé pour les mesures de  $T_e$  et  $n_e$ , il est possible que celles-ci ne puissent pas corriger les effets de matrice.** Vérifier la répartition précise des différentes espèces requerrait des mesures résolues spatialement, ce qui n'a pas été envisagé dans nos travaux, mais cette objection peut toutefois être tempérée : le plasma LIBS n'est de toute façon pas homogène, et certains auteurs ont déjà pu constater en particulier que les espèces neutres ont tendance à se concentrer en périphérie et les ions au centre [94], [176]. **Ainsi, lors de la construction des étalonnages, l'étude de raies d'espèces neutres pourrait favoriser la compatibilité avec la caractérisation du plasma obtenue par le traceur de fer**, et ce d'autant plus que les analytes qui nous préoccupent sont également des éléments métalliques comme le fer. Or, les conditions expérimentales que nous avons déterminées suite au choix de la gamme UV-visible au lieu de la gamme VUV initialement prévue, **ces conditions expérimentales impliquent des analyses sous air ambiant, ce qui est bien plus favorable à la détection des neutres que des ions.**

Enfin, il est évident que le protocole de dépôt pourrait être amélioré, afin de maximiser la répétabilité et l'homogénéité du résidu, ce qui pourrait limiter les potentiels biais de mesure. En effet, on peut constater un problème à deux niveaux. D'abord, une goutte d'un même volume ne mouille pas une même surface sur différents échantillons, ce qui provoque des différences de densité surfacique du résidu d'un échantillon à un autre. De plus, lors du séchage, on a pu constater que ce résidu n'est pas homogène, ce qui mène à des variations de concentration à la surface d'un même échantillon. Des améliorations seraient envisageables avec des degrés de complexité divers : d'un simple chauffage de l'échantillon pour accélérer le séchage et limiter les ségrégations, à des procédés de métallisation très homogène à l'instar de ceux utilisés pour la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), en passant par un dépôt de la solution sous forme de spray. Les possibilités sont nombreuses et devront être étudiées plus spécifiquement

# Chapitre IV : Quantification et correction des effets de matrice

Afin de quantifier des impuretés métalliques dans des matériaux nucléaires, une démarche de travail à partir de simulants est mise en œuvre. Elle requiert notamment de pouvoir transférer des étalonnages réalisés sur ces simulants, différents métaux conventionnels purs, vers les matériaux nucléaires. Ce transfert d'étalonnages passe par la normalisation du signal LIBS par trois paramètres que sont la masse ablatée  $m_a$  par le laser, la température  $T$  du plasma et sa densité électronique  $n_e$ . Si la mesure du premier a déjà été étudiée au cours de travaux précédents [1], il est apparu que les deux derniers posaient problème. En effet, on a pu constater dans le chapitre III que leurs mesures étaient difficiles à réaliser de façon à pouvoir comparer des matrices différentes. Cette difficulté tient à deux impératifs apparemment inconciliables : l'utilisation de matériaux purs, sans quoi la composition globale de l'échantillon a une grande influence sur les mesures, et l'emploi d'un unique traceur pour chacun d'entre eux.

Pendant, une méthode résolvant ce problème a été mise au point : l'introduction d'un traceur, ici le fer, sous forme de dépôt d'électrolyte séché à la surface des différents matériaux d'intérêt. Moyennant certaines précautions expérimentales et un traitement adéquat des données, il est en effet apparu que les raies du fer permettent alors de caractériser précisément le plasma sans introduire de biais. La présence d'effets de matrice a ainsi pu être confirmée dans deux matrices simples que sont l'aluminium et le cuivre, de façon cohérente avec ceux qui avaient été observés auparavant.

**Cette méthode du dépôt ayant prouvé son intérêt quant à la caractérisation du plasma et à la quantification des effets de matrice, il reste à l'appliquer à davantage de matériaux pour construire une base de données des caractéristiques du plasma de chaque matrice dans nos conditions expérimentales. Ceci, ajouté à des mesures de masse ablatée dans les mêmes conditions, permettra par la suite deux choses : d'abord, on cherchera à relier empiriquement les paramètres mesurés aux propriétés physico-chimiques des matériaux dans l'espoir d'élargir notre compréhension des effets de matrice et ainsi de pouvoir prédire la valeur de l'un ou l'autre de ces paramètres dans une matrice sur laquelle on n'aurait pas eu la possibilité de le mesurer. Enfin, nous étudierons d'un point de vue analytique les possibilités de transfert d'étalonnage basé sur la normalisation par  $m_a$ ,  $T$  et  $n_e$ . Il s'agira donc de réaliser des étalonnages dans différentes matrices et de décrire l'effet qu'aura sur eux cette normalisation, qui doit supposément permettre d'aboutir à un unique étalonnage dont les performances analytiques seraient équivalentes à celles des étalonnages construits à partir d'une unique matrice.**

## IV.1 Caractérisation des effets de matrice par la méthode du dépôt

La méthode du dépôt a été appliquée à quatorze matrices métalliques afin d'y caractériser l'ablation et le plasma LIBS. Les métaux étudiés sont les suivants : Al, Si, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Sn, Ta, W.

Les échantillons utilisés sont des métaux purs à au moins 99.9 %, exceptés Cr et Ti qui ne le sont qu'à 99,8 % et 99,4 % respectivement.

Le but de cette démarche est d'obtenir, pour chaque matrice, une valeur de masse ablatée  $m_a$ , de température électronique  $T_e$  et de densité électronique  $n_e$ . Par la suite, des étalonnages de quantification d'impuretés seront réalisés dans certaines de ces matrices, et normalisés à l'aide des mesures précédentes pour évaluer la possibilité d'un transfert d'étalonnage.

### IV.1.a Démarche

**Sur chaque échantillon, un dépôt a été réalisé de la même manière que dans le chapitre III (III.3.c.ii), à deux détails près : pendant le processus, les échantillons ont été placés sur une plaque chauffante à 80 °C pour accélérer le séchage du dépôt et ainsi en augmenter l'homogénéité, et la concentration de la solution a été choisie égale à 40 ppm.**

La taille et la forme de certains des échantillons ne s'y prêtant pas, aucun échantillon n'a été poli.

Puis, plusieurs centaines de spectres ont été acquis, comme décrit précédemment, pour chaque échantillon. Les paramètres de l'acquisition sont résumés dans le Tableau 14.

*Tableau 14 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition de spectres pour la caractérisation du plasma LIBS.*

Paramètre	Valeur
Longueur d'onde laser	266 nm
Énergie mesurée laser	5 mJ
Durée impulsion laser	4 ns
Taux de répétition laser	20 Hz
diamètre mesurée tache focalisation	50 $\mu\text{m}$
Éclairement sur l'échantillon	64 $\text{GW}/\text{cm}^2$
Espacement entre deux tirs successifs	150 $\mu\text{m}$
Vitesse déplacement échantillon	3 mm/s
Délai	1000 ns
Porte	500 ns
Temps d'exposition caméra	0,02 s
Largeur fente spectromètre	50 $\mu\text{m}$
Gamme spectrale couverte	371,7-380,5 nm
Résolution	4,65 pm/pixel

Notons que, par rapport aux premières expériences relatives au dépôt de chlorure de fer, l'énergie du laser a été diminuée de 7 mJ à 5 mJ : la première valeur était trop proche des limites de l'instrument, ce qui laissait peu de marge de manœuvre si des corrections étaient nécessaires. Par ailleurs, notons que le délai et la porte de mesure ont été choisis égaux à 1000 ns et 500 ns respectivement. Ces deux paramètres sont particulièrement importants en LIBS du fait du caractère transitoire du plasma (voir I.1.a.i), et les valeurs choisies correspondent typiquement à celles que l'on adopterait pour la quantification d'impuretés via des raies d'espèces neutres dans nos conditions expérimentales. En effet, comme les paramètres du plasma évoluent dans le temps, il est nécessaire de fixer une même fenêtre temporelle pour l'acquisition du signal analytique et pour la caractérisation du plasma par la

méthode du dépôt, celle-ci devant par la suite être utilisée pour normaliser à posteriori le signal analytique permettant la quantification : c'est l'idée du transfert d'étalonnage tel que décrit dans le chapitre I (I.2.a.iv et I.2.b.iii). En utilisant les mêmes valeurs de délai et de porte pour la caractérisation du plasma et pour la construction des étalonnages qui s'ensuivra, on s'assure que les caractéristiques du plasma que l'on aura mesurées seront bien représentatives des conditions des étalonnages, permettant ainsi potentiellement d'en corriger les effets de matrice. Ce choix est donc justifié par la perspective analytique de ces travaux, même si des mesures intégrées temporellement sur toute l'émission du plasma, telles que décrites dans le chapitre précédent, pouvaient sembler plus adéquates pour une comparaison qualitative des différentes matrices en s'affranchissant de la dimension temporelle. Notons également qu'une porte courte favorise en principe l'équilibre thermodynamique du plasma, et donc la vérification des équations sur lesquelles est basé le transfert d'étalonnages.

#### IV.1.b Mesure de la masse ablatée

Préalablement à l'étude des spectres, cinq cratères sur le résidu (ou dépôt) de chlorure de fer, et cinq cratères sans ce dépôt ont été mesurés pour chacun des quatorze échantillons.

Seul l'aluminium a présenté une différence supérieure à un écart-type entre ces deux cas. Cet écart d'environ 10 %, conforme à ce qui a été observé dans la partie précédente, n'est pas expliqué, mais il pourrait être lié au fait que l'aluminium est la matrice qui subit la plus forte ablation. Quoiqu'il en soit, le fait qu'aucun écart significatif n'apparaisse dans d'autres matrices témoigne du peu d'influence que peut avoir le dépôt de chlorure de fer vis-à-vis de l'ablation laser. On constate encore une fois que l'ablation dépend davantage de la matrice (voir Figure 63) que de la présence ou de l'absence du dépôt.

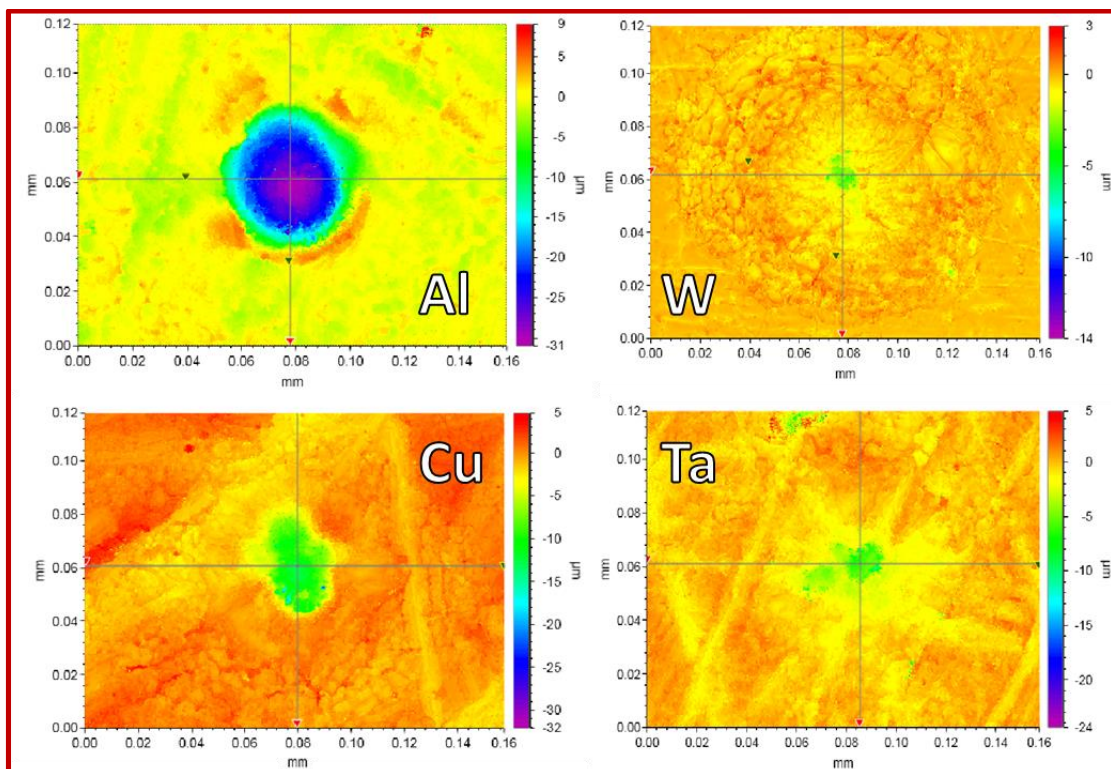


Figure 63 : Observation au microscope interférométrique de cratères d'ablation induits par un tir laser unique dans quatre matrices sans dépôt : cuivre, aluminium, tantale et tungstène.

La masse ablatée  $m_a$  a alors été définie comme la masse correspondant au volume moyen des cinq cratères dans le résidu. Les valeurs obtenues sont présentées en Figure 64.

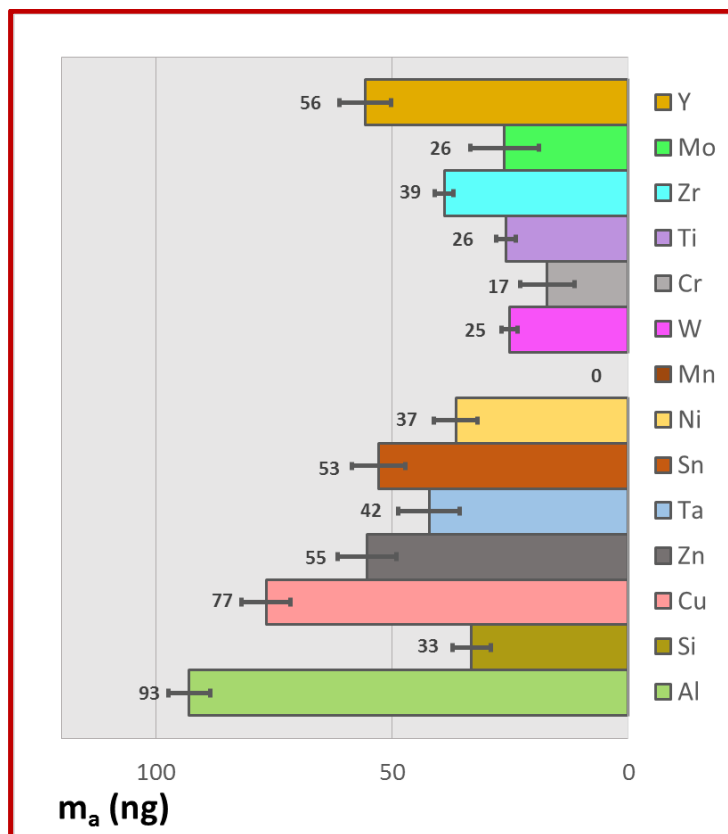


Figure 64 : Masse ablatée évaluée par la mesure des cratères d'ablation en monotir dans différents métaux.

Notons que, en raison de sa très faible ablation — comme en témoignaient les travaux précédents [1] — et de son état de surface médiocre, les cratères n'ont pas pu être observés dans le manganèse. On a donc considéré la masse ablatée égale à zéro, ce qui n'est bien évidemment qu'une approximation puisque le signal LIBS du manganèse a bien été observé dans ses spectres.

#### IV.1.c Mesure des caractéristiques du plasma

##### IV.1.c.i Application du dépôt à une matrice complexe

La mesure de raies de la matrice est bien plus facile à mettre en œuvre que celle d'éléments minoritaires, les premières étant plus intenses que les secondes. Toutefois, la nécessité d'utiliser un jeu de raies commun pour toutes les matrices impose l'usage de ces éléments minoritaires, qu'ils soient présents dans l'échantillon ou dans l'air ambiant, ou encore ajoutés sous la forme d'un résidu solide.

Or la détection, et surtout la mesure précise de ces raies, sont tributaires des potentielles interférences spectrales provoquées par la matrice. En effet, si l'aluminium, le cuivre ou le silicium ne possèdent que très peu de raies spectrales dans la gamme qui nous intéresse, ce n'est pas le cas d'autres matrices comme le titane, le zirconium ou l'yttrium. Dans ces dernières, les interférences spectrales peuvent s'avérer gênantes, notamment pour l'observation des raies du fer les plus faibles. Lorsqu'une raie est interférée, une déconvolution est possible en lui ajustant un profil gaussien ou lorentzien, alors que, dans le cas contraire, la simple somme des pixels supérieurs à sa mi-hauteur est généralement une bonne approximation de son intensité. Toutefois, cette déconvolution peut s'avérer peu robuste dans le cas de raies faibles et fines, et celles de la gamme spectrale utilisée ne mesurent que quelques pixels de largeur, généralement entre cinq et six. Cela rend la déconvolution particulièrement difficile à mettre en œuvre lorsque les spectres se comptent en centaines et les raies en dizaines.

La mesure des raies faibles dans les matrices complexes peut donc poser problème, et particulièrement si la concentration en fer est faible. Or c'est précisément ces raies qui nous

intéressent le plus, puisqu'elles incluent notamment celles à haute énergie d'excitation, qui sont importantes quant à la construction de diagrammes de Boltzmann précis. Si la méthode du dépôt nous aide quelque peu en permettant un certain contrôle de la concentration en fer, cela n'est pas toujours suffisant.

**Afin de s'affranchir de ces problèmes causés par les raies de la matrice, on a donc soustrait soustraire les spectres obtenus sans dépôt aux spectres obtenus avec dépôt dans la même matrice.** Le résultat pour la matrice titane est visible sur la Figure 65.

**On constate que la soustraction permet de mettre en évidence certaines raies du fer qui étaient interférées par des raies de la matrice :** c'est notamment le cas des raies à 371,99 nm, à 373,36 nm ou à 373,71 nm. Ce procédé permet de grandement faciliter la mesure de telles raies. Notons toutefois que ceci n'est pas parfait. Par exemple, si la raie à 372,26 nm semble être rendue visible par la soustraction, il faut garder à l'esprit que sa mesure souffrira très certainement d'une grande incertitude : l'intensité de la raie de fer est très faible devant celle du titane qui est responsable de l'interférence. Une faible incertitude relative sur celle-ci donnera donc une grande incertitude sur la raie du fer issue de sa soustraction.

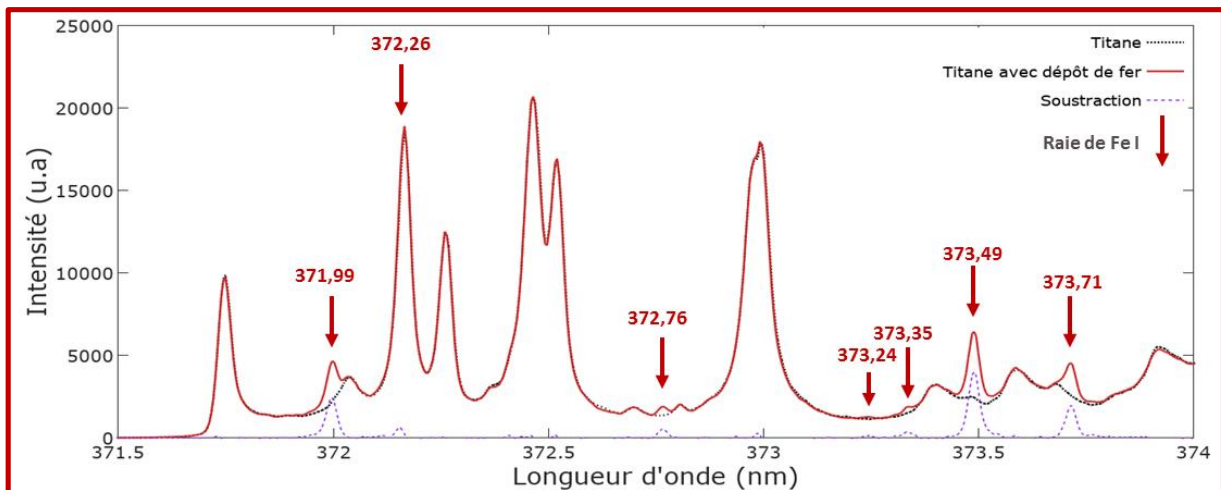


Figure 65 : Gamme spectrale d'intérêt observée dans un échantillon de titane avec et sans dépôt de chlorure de fer. Chacun est issu de la moyenne de 200 tirs laser. La soustraction des deux spectres est également affichée, de même que les raies du fer les plus visibles. La longueur d'onde de ces raies est indiquée en nanomètres.

#### IV.1.c.ii Mesure de la température électronique

La température électronique du plasma issu de chaque matrice a été mesurée selon la procédure suivante, qui fait notamment appel aux prétraitements utilisés lors de la validation de la méthode du dépôt sur les matrices aluminium et cuivre :

- Les spectres ont été acquis comme décrit plus haut (voir section III.3.c.iii) ;
- Les spectres en-dehors du dépôt ont été éliminés (voir section III.3.c.iii) ;
- Les spectres où le signal du fer est le plus intense ont été éliminés afin de limiter les problèmes liés à l'hétérogénéité du résidu (voir section III.3.c.iii) ;
- Les spectres ont été regroupés pour en obtenir un moyenné sur 200 tirs laser pour chaque matrice ;
- Le spectre moyen de l'échantillon sans résidu a été soustrait au spectre moyen de l'échantillon avec résidu. De ce fait, contrairement aux sections et chapitres précédents, il n'a pas été nécessaire de soustraire le fond spectral ni le signal d'obscurité de la caméra ;
- Les raies du Tableau 15 ont été mesurées dans chaque spectre et un diagramme de Boltzmann a été construit à partir de ces mesures. Ces diagrammes sont présentés en Figure 66 et les résultats en sont résumés en Figure 67.

Le Tableau 15 montre que l'on n'a pas utilisé exactement les mêmes raies pour chaque matrice. Cela est dû au fait que quelques interférences spectrales se sont avérées impossibles à corriger dans certaines matrices. La raie à 372,26 nm, sur la Figure 65, en est d'ailleurs un très bon exemple. **Toutefois, nous nous sommes attachés à utiliser en priorité les raies les moins intenses** pour éviter au maximum les problèmes d'auto-absorption, ainsi qu'à conserver le plus possible de raies en commun pour toutes les matrices.

Schématiquement, les risques de biais de chaque raie ont d'abord été évalués qualitativement et indépendamment des matrices, donnant ainsi le code couleur du Tableau 15. Ont été considérées comme risquées les raies intenses pour lesquelles on a constaté de l'auto-absorption au cours des mesures du chapitre précédent (III.3.c.iii).

Ensuite, pour chaque matrice, les raies non risquées, les plus faibles, ont été sélectionnées en priorité. Cependant, il a pu être nécessaire d'utiliser certaines raies plus intenses dans certaines matrices : en effet, pour que le diagramme de Boltzmann soit fiable, il est primordial d'avoir au moins trois groupes de raies d'énergie d'excitation différentes, et d'assurer autant que faire se peut une certaine redondance dans chacun de ces groupes, en particulier pour les raies autour de 3,4 et 4,2 eV, qui sont les plus nombreuses et les plus sensibles à l'auto-absorption. Ces deux précautions permettent de déceler des défauts de linéarité des diagrammes de Boltzmann, défauts qui seraient symptomatiques de biais dans la mesure des raies, et donc de la température.

Tableau 15 : Raies de Fe I utilisées pour la construction du diagramme de Boltzmann de chaque élément. Les risques de biais sont élevés pour les raies intenses sensibles à l'auto-absorption (raies 1, 6, 7, 9, 10, 11, 13).

N°	$\lambda$ nm	$E_j$ eV	$E_i$ eV	$gA$ $10^8 s^{-1}$	Risques de biais	Raies utilisées dans les diagrammes de Boltzmann													
						Al	Si	Cu	Zn	Ta	Sn	Ni	Mn	W	Cr	Ti	Zr	Mo	Y
1	371,99	0,00	3,33	1,782		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	✓	✓	*	*
2	372,26	0,09	3,42	0,249		✓	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓	✓	✓	*	✓	✓	✓
3	372,76	0,96	4,28	1,12		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*	*	✓
4	373,24	2,20	5,52	1,345		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*	*	*	✓	*	*	*
5	373,35	0,11	3,43	0,194		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
6	373,49	0,86	4,18	9,911		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	✓	*	*
7	373,71	0,05	3,37	1,269		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	✓	*	*
8	374,83	0,11	3,42	0,458		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓	✓	*
9	374,95	0,92	4,22	6,867		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	✓	*	*
10	375,82	0,96	4,26	4,438		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	✓	*	*
11	376,38	0,99	4,28	2,72		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	✓	✓	✓	*
12	376,55	3,24	6,53	14,265		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓	✓	*
13	376,72	1,01	4,30	1,917		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	✓	✓
14	378,79	1,01	4,28	0,645		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓	*
15	379,50	0,99	4,26	0,805		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*
16	379,75	3,237	6,50	5,941		✓	✓	✓	✓	✓	*	✓	✓	✓	*	*	*	*	*
17	379,85	0,915	4,18	0,355		✓	✓	✓	✓	✓	*	✓	✓	*	✓	✓	*	*	*
18	379,95	0,958	4,22	0,658		✓	✓	✓	✓	✓	*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓

On a pu par ailleurs remarquer qu'ajouter ou supprimer quelques raies dans chaque matrice a eu tendance à modifier les températures mesurées de manière identique pour toutes les matrices, ce qui confirme l'importance du jeu de raies commun que nous avons cherché à établir dans la limite de ce qui est permis par les interférences spectrales.

Comme le montre la Figure 66, la linéarité des diagrammes est bien vérifiée dans la plupart des cas, avec des  $R^2$  supérieurs à 0,99. Néanmoins, la précision des mesures demeure inégale d'une matrice à une autre, en fonction des raies mesurables et des interférences dues à la matrice. Ainsi, les deux barres d'incertitude affichées sur la Figure 67 correspondent à des cas extrêmes : dans l'aluminium ou le silicium, toutes les raies pertinentes ont pu être mesurées sans problème, la matrice ne possédant aucune raie susceptible de provoquer des interférences. À l'inverse, dans l'yttrium, aucune raie de haute énergie n'a pu être mesurée, ce qui a grandement nui à la précision des mesures, calculée selon la formule de propagation d'incertitudes déjà présentée auparavant (section I.2.b.ii).

La répétabilité expérimentale donne une incertitude d'environ 110 K pour la matrice silicium, pour laquelle on avait acquis davantage de spectres afin de permettre ce calcul. Cette répétabilité se dégrade dans les matrices plus complexes — on signale à ce propos que, dans le Tableau 15 et la Figure 67, les matrices ont été classées par ordre croissant d'interférences générées avec les raies du fer — mais on peut estimer qu'elle reste dans cet ordre de grandeur.

**Remarquons que la Figure 67 met bien en évidence des effets de matrice liés à la température du plasma : en particulier, la différence d'environ 1000 K observée entre l'aluminium et le cuivre corrobore les résultats obtenus précédemment sur différents échantillons calibrés. Les valeurs de température de chacune de ces deux matrices sont toutefois plus faibles qu'au cours des expériences précédentes : cela est lié à la valeur plus faible choisie pour l'énergie des impulsions laser.**



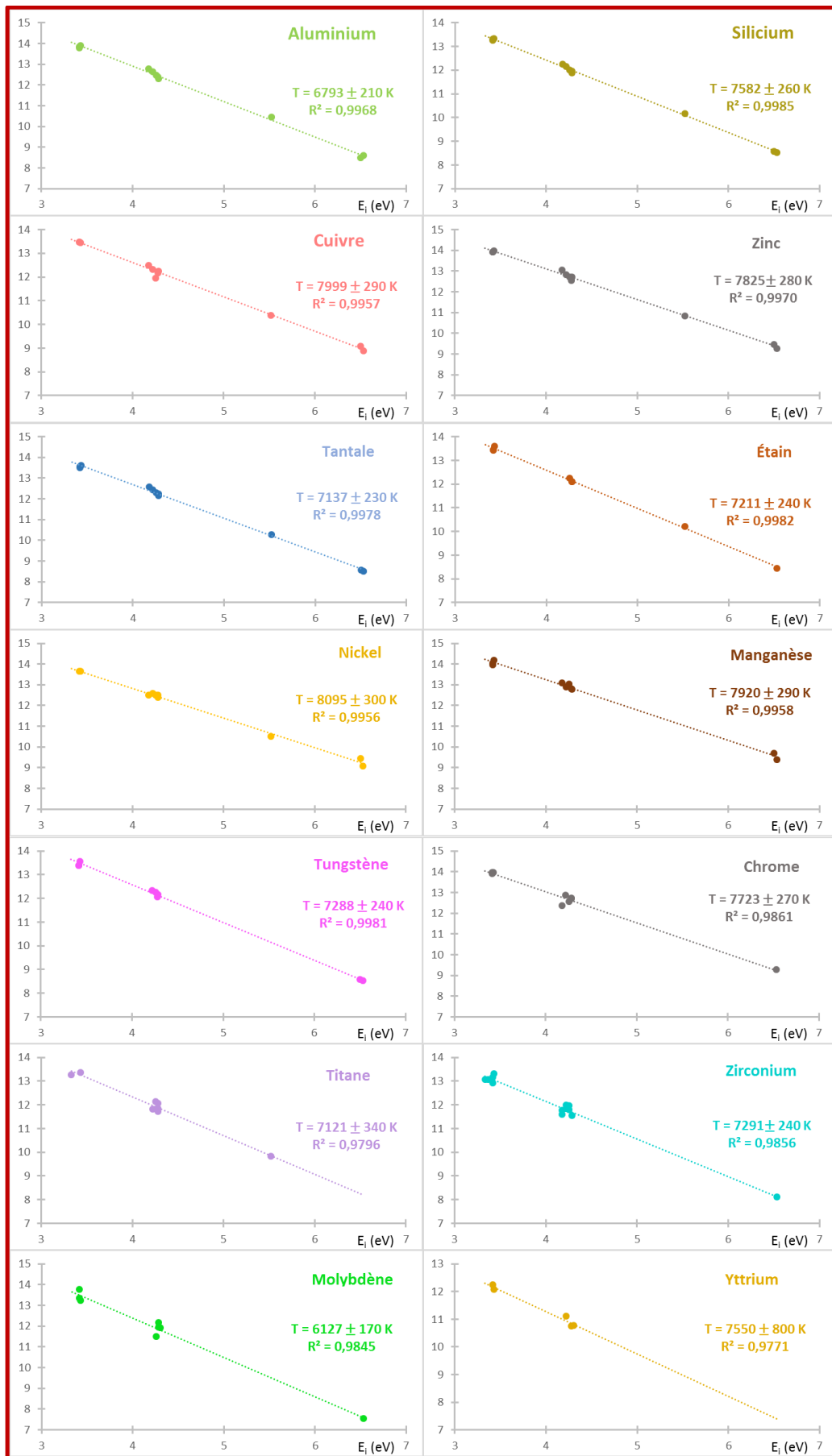


Figure 66 : Diagrammes de Boltzmann construits à partir des raies de Fe I observées via un dépôt séché de chlorure de fer à la surface de différents échantillons de métaux.

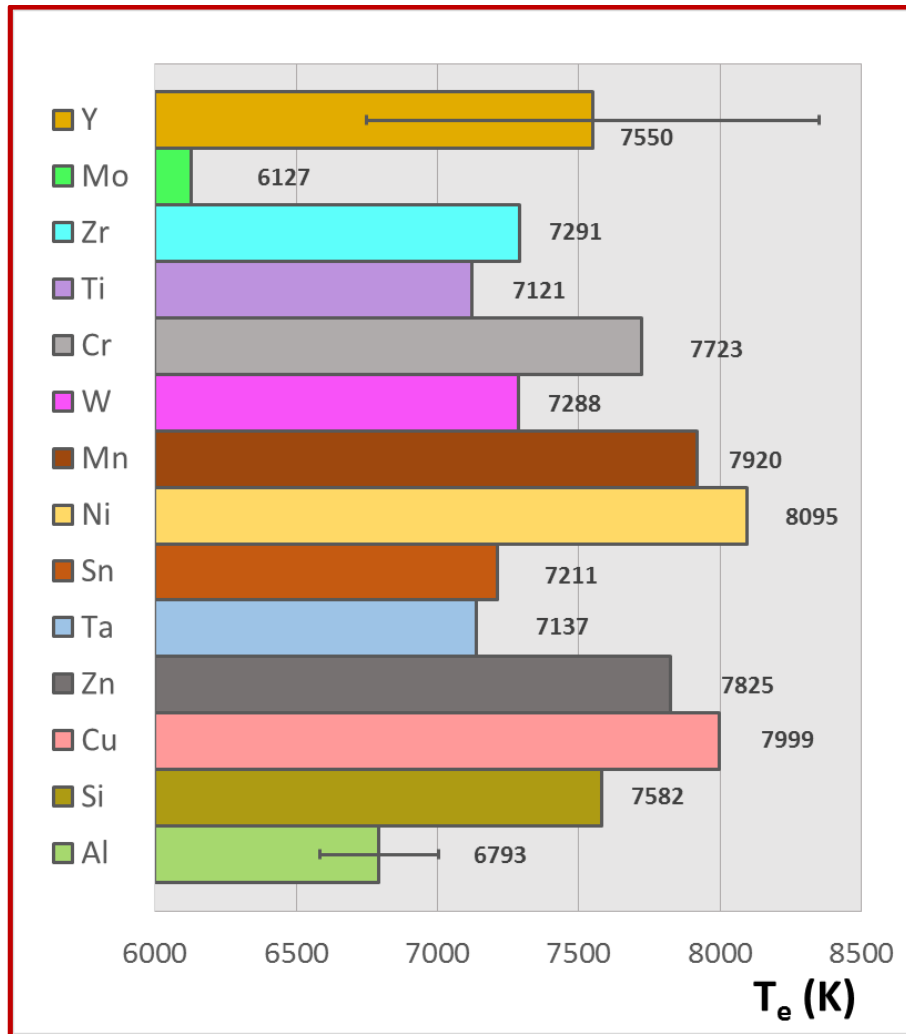


Figure 67 : Mesure de la température du plasma issu de différents métaux.

#### IV.1.c.iii Mesure de la densité électronique

Les spectres de la section précédente ont également été utilisés pour mesurer la densité électronique  $n_e$  du plasma issu de chacune des matrices, par mesure de l'élargissement Stark des raies du fer.

Contrairement aux diagrammes de Boltzmann, cette mesure ne requiert en principe qu'une seule raie. Cependant, les raies de la gamme spectrale d'intérêt sont très peu élargies [104], [161]. Ainsi, dans nos conditions expérimentales, elles mesurent typiquement entre 5,5 et 6 pixels de large, c'est-à-dire entre 25,7 et 28,1 pm. Leur largeur instrumentale, mesurée en observant les mêmes raies issues d'une lampe à cathode creuse, est d'environ 22,8 pm. L'élargissement Doppler, calculé à partir des mesures de température précédentes et de l'équation (4.1) [6], n'est que d'environ 3 pm : les écarts de température d'une matrice à l'autre n'y provoquent des variations que d'environ 0,2 pm et sont donc négligés ici.

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_0 \times 7,16 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (4.1)$$

La somme quadratique de la largeur instrumentale et de la largeur Doppler donne la largeur de la composante gaussienne de la raie, soit 23 pm dans notre cas.

L'élargissement Stark, auquel la densité électronique est proportionnelle, peut alors être calculé à partir de la largeur expérimentale de la raie et d'une formule de déconvolution adéquate. Pour des raies à faible élargissement Stark, Ivković et al. [177] conseillent la formule (4.2) :

$$\Delta\lambda_{exp} = 0,5346 \Delta\lambda_{Stark} + (0,2169 \Delta\lambda_{Stark}^2 + \Delta\lambda_{Gauss}^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

où  $\Delta\lambda_{exp}$  est la largeur mesurée expérimentalement dans les spectres LIBS,  $\Delta\lambda_{Stark}$  l'élargissement Stark duquel on tirera la densité électronique, et  $\Delta\lambda_{Gauss}$  la composante gaussienne de la largeur de la raie, issue du profil instrumental et de l'élargissement Doppler.

Dans notre cas, l'application de cette formule donne des élargissements Stark de 10 pm au maximum, soit environ 2 pixels. Les écarts maximaux constatés entre différentes matrices sont d'environ 3 pm, c'est-à-dire inférieurs à 1 pixel. La comparaison des largeurs des raies observées dans différentes matrices requiert donc une grande précision dans la mesure de ces largeurs.

La raie la plus intense du spectre, à 373,49 nm, a d'abord été considérée. En effet, c'est la seule raie qui ne subit d'interférence spectrale significative dans aucune matrice. De plus, sa forte intensité facilite la mesure de sa largeur. Celle-ci a donc été mesurée à l'aide d'un ajustement à une fonction gaussienne dans le spectre de chaque échantillon. La densité électronique a alors été obtenue par la formule (4.3) :

$$n_e = n_e^{ref} \left( \frac{\Delta\lambda_{Stark}}{\Delta\lambda_{Stark}^{ref}} \right) \quad (4.3)$$

où  $\Delta\lambda_{Stark}^{ref}$  est l'élargissement Stark de cette raie observé dans un plasma d'une densité électronique égale à  $n_e^{ref}$ . Ici, la référence utilisée est [104] : l'élargissement Stark y a été mesuré égal à  $(0,9 \pm 0,2)$  nm pour une densité électronique de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

**La densité électronique obtenue pour l'aluminium a été de  $11.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , contre environ  $8.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour les autres matrices.**

Il est difficile d'être plus précis, et ce pour plusieurs raisons :

- La répétabilité expérimentale est d'environ  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui n'a pas permis de distinguer significativement les matrices autres que l'aluminium les unes des autres ;
- Il est possible que l'écart constaté entre l'aluminium et les autres matrices soit lui-même en partie dû à un problème d'auto-absorption. En effet, on a dû utiliser une raie particulièrement intense et sensible à ce phénomène. Les mesures d'intensité de la raie ne suggéraient pas qu'elle était particulièrement affectée dans nos conditions ; toutefois, son profil a été investigué à l'ordre de diffraction supérieur (ordre 2), permettant une bien meilleure résolution (environ 0,9 pm/pixel). Les résultats, présentés en Figure 68, montrent que la raie semble subir une légère auto-absorption dans l'aluminium (c'est le cas aussi dans certaines autres matrices), visible par un léger creusement indécélable à l'ordre 1 mais qui pourrait être responsable de l'écart de largeur constaté vis-à-vis d'autres matrices. On rappelle en effet que les écarts constatés à l'ordre 1 entre matrices sont inférieurs à 1 pixel. Les spectres obtenus à l'ordre 2 n'ont toutefois pas permis une mesure rigoureuse de la largeur des raies du fait du signal trop faible et donc trop peu répétable.

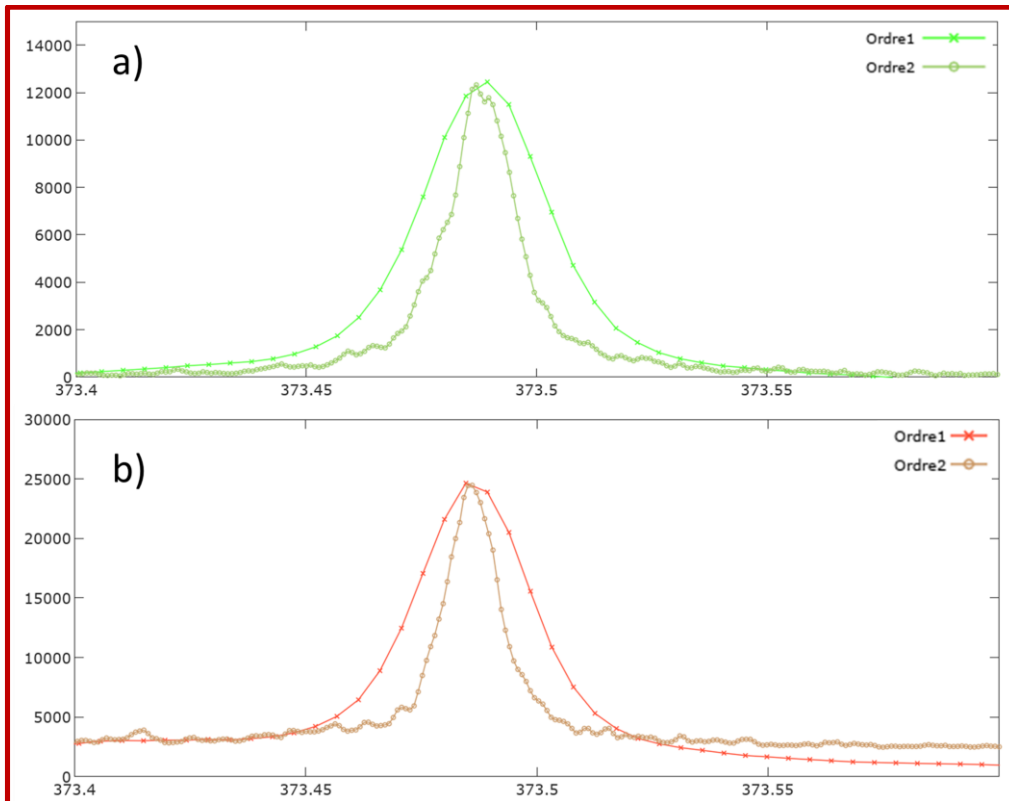


Figure 68 : Comparaison de la raie à 373,49 nm aux ordres de diffraction 1 et 2 dans les matrices cuivre et aluminium. Les spectres sont moyennés sur 200 tirs laser, et l'intensité de la raie a été normalisée pour permettre la comparaison des deux ordres.

Ce problème d'auto-absorption a pu en partie être contourné par l'usage des raies moins intenses. Cependant, les résultats varient grandement (jusqu'à  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) en fonction du choix de la raie. La mesure la plus robuste utilise la moyenne des largeurs de plusieurs raies faibles, les raies de numéro 2, 3, 5, 8, 14 et 15 (voir Tableau 15). Mais elle n'a été possible que dans les matrices les plus simples (Al, Si, Cu, Zn, Ta, Sn), **et le seul résultat significatif qui en a émergé est encore une fois le fait que la densité électronique apparaît plus élevée dans l'aluminium que dans les autres matrices, de  $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  contre  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .**

#### IV.1.d Discussion

La méthode du dépôt a permis de réaliser la caractérisation du plasma issue de plusieurs matrices métalliques : en ajoutant un traceur contenant du fer à la surface de chaque métal pur, on a pu utiliser les raies d'émission du fer neutre comme indicateur de la température et de la densité électroniques du plasma LIBS. L'intérêt de cette méthode, dont on a vérifié préalablement qu'elle ne modifie pas les caractéristiques du plasma, est de permettre l'usage d'un indicateur commun pour toutes les matrices, limitant au maximum les biais méthodologiques.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence des écarts significatifs de température électronique d'une matrice à une autre par la méthode des diagrammes de Boltzmann, malgré des incertitudes de plusieurs centaines de Kelvin sur les valeurs obtenues. Notons que ces incertitudes théoriques sont issues de calculs de propagation (équation 4.4, voir I.2.b.ii), qui font appel non seulement à la répétabilité expérimentale sur l'intensité des raies, mais aussi aux incertitudes des bases de données concernant les paramètres spectroscopiques des raies.

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{k_B T_e}{E_{i,max} - E_{i,min}} \left( \frac{\Delta I_{ij}}{I_{ij}} + \frac{\Delta A_{ij}}{A_{ij}} \right) \quad (4.4)$$

Ces calculs traduisent donc, en plus de la répétabilité expérimentale, un potentiel écart par rapport à une « vraie » valeur de température qui serait obtenue si l'on connaissait parfaitement ces paramètres spectroscopiques. Or, dans le cas où les raies choisies sont identiques d'une matrice à une autre — et c'est le cas pour beaucoup de nos matrices, notamment les plus simples —, cet écart par rapport à une valeur idéale serait constant. Ainsi, dans le but de comparer différentes matrices, l'incertitude sur les paramètres des raies est moins pertinente si les raies utilisées sont les mêmes pour chaque matrice. On peut alors réécrire le calcul des incertitudes à l'aide de l'équation (4.5) :

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{k_B T_e}{E_{i,max} - E_{i,min}} \times \frac{\Delta I_{ij}}{I_{ij}} \quad (4.5)$$

**Dans le cas de l'aluminium, l'équation (4.4) donnait une incertitude de 210 K, tandis que l'équation (4.5) renvoie 120 K, ce qui est beaucoup plus en accord avec la répétabilité expérimentale obtenue directement via l'écart-type de la mesure de la température.**

Il est toutefois difficile de déterminer une valeur univoque d'incertitude sur la valeur de la température puisque le jeu de raies n'a pas été conservé exactement à l'identique d'une matrice à une autre, et que la répétabilité expérimentale n'a pas pu être évaluée pour toutes les matrices.

Par ailleurs, notons que la mesure de la densité électronique s'est avérée plus délicate. En effet, les méthodes employées auraient requis des raies très élargies. Cependant, de telles raies sont très faibles et donc difficiles à observer si le fer n'est pas l'élément majoritaire de l'échantillon. L'usage des raies plus fines à notre disposition dans la gamme 372-380 nm n'a donc pas permis de mettre en évidence des écarts de densité électronique inférieurs à  $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Il est finalement apparu que la densité électronique varie peu d'une matrice à une autre, à l'exception peut-être de l'aluminium. Il est possible que ce cas particulier soit à mettre en relation avec la forte ablation de ce matériau : si la masse ablatée de l'aluminium est proche de celle du cuivre, le nombre d'atomes correspondant est trois fois plus élevé en raison de la différence de masse atomique entre ces deux éléments. Les autres matrices montrent des quantités de matière ablatée encore inférieures. Le grand nombre d'atomes ablatés dans l'aluminium pourrait alors être responsable de la forte densité électronique de son plasma. Ceci étant dit, il est également possible que cette grande densité d'atomes favorise l'auto-absorption, et donc une surestimation de la densité électronique. La mesure de celle-ci pourrait être améliorée en observant des raies plus élargies, qui sont généralement plus faibles et, du fait de leur largeur, plus sensibles à d'éventuelles interférences spectrales.

Quoi qu'il en soit, on verra dans la suite que cet écart de densité électronique entre l'aluminium et les autres matrices, d'environ  $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , n'a qu'un faible impact d'un point de vue analytique par rapport aux écarts de température constatés d'une matrice à une autre.

Remarquons enfin que les effets de matrice mis en évidence ici semblent comparables à ce que l'on peut trouver dans la littérature. Par exemple, lors de la comparaison des matrices aluminium, cuivre et nickel, Aguilera et al. [24] ont également obtenu une densité électronique légèrement supérieure (d'environ 20 %) pour l'aluminium. Ils n'observent toutefois pas d'aussi grands écarts en termes de température de plasma ; il n'est pas à exclure que cela soit lié à la différence de méthode, dans la mesure où ils ont observé les raies du fer en tant qu'impureté déjà présente au sein des échantillons.

## IV.2 Prédiction des paramètres de l'ablation et du plasma

### IV.2.a Démarche

On a décrit dans le chapitre I (I.2.c) l'intérêt qu'il y aurait de pouvoir prédire les paramètres de l'ablation et du plasma dans un matériau quelconque à partir de ses propriétés physico-chimiques. Dans la thèse précédente, un modèle prédictif du volume ablaté avait été établi pour une ablation sous vide, et mettait en évidence une influence de la longueur de diffusion thermique  $L_{th}$  et de l'indice optique  $n$ . Ces résultats ont également été vérifiés sous air (voir Figure 69), quoiqu'avec moins de métaux différents dans la mesure où ces travaux visaient des analyses LIBS en VUV, domaine qui requiert de travailler sous vide.

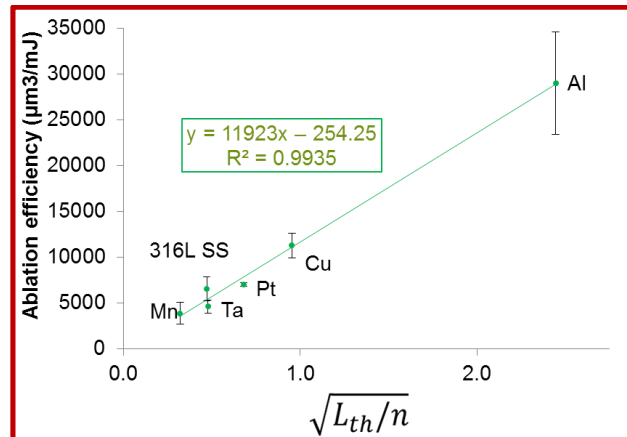


Figure 69 : Modèle opérationnel prédictif de l'efficacité d'ablation de quelques métaux sous air. Ces résultats sont issus des travaux de [1].

Nous avons pu reproduire ces résultats au cours de nos travaux : la Figure 70 a été obtenue à partir des mesures de cratères présentées dans la section IV.1.b plus haut dans ce chapitre. Comme elle le montre, la corrélation précédente demeure très bien vérifiée pour les matériaux que nous avons en commun avec les travaux précédents. Toutefois, on s'en écarte sensiblement si l'on tient compte de tous les matériaux étudiés, dont certains n'ont pas été utilisés dans la thèse de Jessica Picard [1].

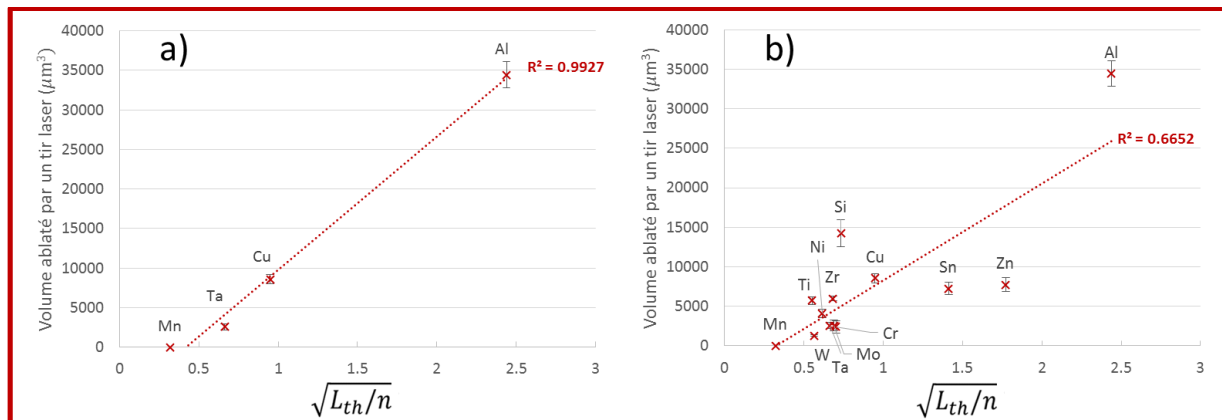


Figure 70 : Volume ablaté par un tir laser unique en fonction du rapport  $\sqrt{L_{th}/n}$  a) dans les matrices en commun avec les travaux de la thèse précédente et b) dans toutes les matrices étudiées dans nos travaux.

La recherche de corrélation avait auparavant été réalisée manuellement, limitant ainsi le nombre de facteurs pris en compte. On a donc tenté d'élargir cette démarche, d'une part en tirant parti du plus grand nombre de matrices étudiées, et d'autre part en utilisant des méthodes chimiométriques afin d'étudier de manière systématique les corrélations qui peuvent exister entre un jeu de propriétés physiques donné et les mesures d'ablation que nous avons réalisées au cours de nos travaux.

Le Tableau 16 recense les différentes propriétés physico-chimiques considérées pour notre étude.

La méthode utilisée est la rPLS (pour *Recursive Partial Least Squares*), via l'utilitaire PLS\_Toolbox de MATLAB : les variables dépendantes d'entrée (X) sont les propriétés physico-chimiques du Tableau 16 ainsi que leurs produits, quotients et carrés (210 variables). La variable indépendante (Y) est le volume ablaté pour chaque matériau, c'est-à-dire la dernière ligne du Tableau 16. L'algorithme détermine des composantes, c'est-à-dire un nouveau système de coordonnées issues de combinaisons des éléments de X qui varient avec Y. À partir de ces composantes, un vecteur de coefficients est calculé qui permet de prédire Y par produit scalaire avec X. Ainsi on visualise les variables X ayant le plus de poids dans la prédiction de Y. La performance de ce modèle est évaluée par le RMSECV (erreur quadratique moyenne de validation croisée ou *Root Mean Square Error of Cross-Validation*). Les X sont pondérés par le vecteur de coefficients, et un nouveau modèle PLS est calculé en répétant les étapes précédentes. Ceci est répété tant que le RMSECV s'améliore, ce qui permet finalement de sélectionner les variables de X qui ont le plus d'influence sur les variations de Y.

Tableau 16 : Données physiques des différents métaux étudiés [116], [178]–[182].

Paramètre	Notation	Unité	Métaux													
			Al	Si	Cu	Zn	Ta	Sn	Ni	Mn	W	Cr	Ti	Zr	Mo	Y
Masse volumique	rho ( $\rho$ )	g.cm-3	2.7	2.33	8.96	7.13	16.4	7.29	8.902	7.21	19.3	7.15	4.51	6.52	10.22	4.469
Masse atomique	M	g.mol-1	26.98	28.09	63.55	65.41	180.95	118.71	56.69	54.94	183.84	52.00	47.87	91.22	95.95	88.91
Cond. Thermique	Cond	W/(m.K)	237.0	149.0	401.0	116.0	57.5	66.8	90.9	7.8	173.0	93.9	21.9	22.6	138.0	17.2
Capacité therm massique	Cth	J/g/K	0.90	0.71	0.38	0.39	0.14	0.23	0.44	0.48	0.13	0.45	0.52	0.28	0.25	0.30
Longueur de diffusion thermique	Ldth	um	1.249	1.200	1.373	0.817	0.633	0.798	0.609	0.190	1.050	0.683	0.387	0.445	0.930	0.453
Indice optique	n		0.21	2.23	1.523	0.26	1.441	0.4	1.605	1.85	3.271	1.382	1.27	0.95	1.953	
Racine (Ldth/n)			2.439	0.734	0.949	1.773	0.663	1.413	0.616	0.320	0.567	0.703	0.552	0.684	0.690	
Énergie de première ionisation	Ei	kJ/mol	577.4	786.5	745.5	906.4	761	708.6	737.1	717.3	770	652.9	658.8	640.1	684.3	600
Pt fusion	Tf	K	933.52	1 683	1 357	693	3 269	505	1 726	1 517	3 680	2 130	1 933	2 125	2 890	1 795
Pt ébull.	Teb	K	2740.00	2 628	2 840	1 180	5 698	2 543	3 005	2 235	5 930	2 945	3 560	4 650	4 885	3 611
Chaleur latente de fusion	Lf	kJ/mol	10.67	39.60	13.00	6.67	31.40	7.20	17.60	14.40	35.20	15.30	20.90	23.00	27.60	17.20
Energie de Liaison	EI	kJ/mol	327	446	336	130	782	303	428	282	859	395	468	603	658	422
dureté Mohs	dMohs		1.5	6.5	3	2.5	6.5	1.5	4	6	7.5	7.5	6	5	5.5	
Facteur de Debye-Waller	B		0.86	0.45	0.57	1.46	0.32		0.37		0.18	0.26	0.56		0.25	
Conductivité électrique	Celec	S/m	3.50E+07	1.56E-03	5.98E+07	1.68E+07	8.06E+06	8.70E+06	1.46E+07	6.95E+05	1.82E+07	5.10E+06	1.80E+06	2.44E+06	1.91E+07	
Volume ablaté	Vabl	$\mu\text{m}^3$	34437	14246	8563	7752	2570	7260	4107	0	1303	2403	5739	5977	2565	12470

Remarquons que la validation croisée est ici faite en mode « *leave-one-out* », c'est-à-dire que le modèle est calculé avec N-1 échantillons ; la valeur du volume ablaté du Ni<sup>ème</sup> est prédite par le modèle, et on effectue toutes les permutations possibles. L'erreur de cette validation croisée (RMSECV) est alors une bonne estimation de l'incertitude de la prédiction.

## IV.2.b Résultats

Pour le cas du volume ablaté, le modèle obtenu ne met en œuvre que 7 éléments de X sur 2 composantes, ce qui est assez parcimonieux pour ne pas craindre un surapprentissage du modèle.

Notons que les résultats de ce modèle sont cohérents avec ceux des travaux précédents : sur la Figure 71 a), un fort coefficient du vecteur de régression (ordonnée) indique une forte corrélation de la variable en question avec le volume ablaté. Ainsi on constate que, de la même manière que dans le modèle prédictif décrit ci-dessus, la conductivité thermique *Cond* est positivement corrélée au volume ablaté, tandis que l'indice optique réel *n* et la masse volumique lui sont négativement corrélés.

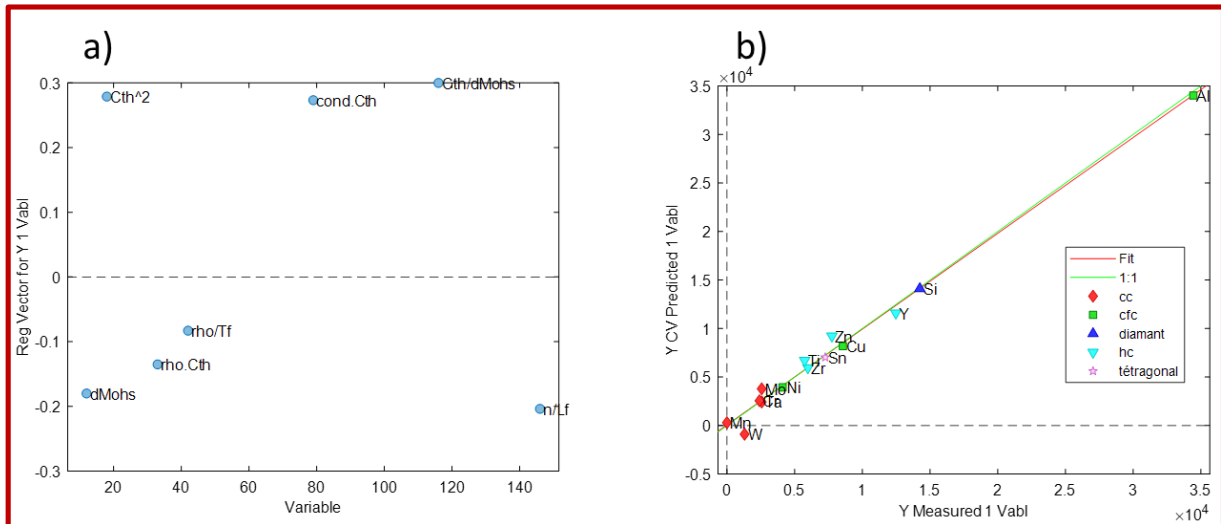


Figure 71 : a) coefficients du vecteur de régression du modèle rPLS pour chacune des variables sélectionnées après convergence du modèle. b) Volume ablaté ( $\mu\text{m}^3$ ) prédit par le modèle en fonction du volume mesuré expérimentalement. La structure cristalline, soupçonnée d'avoir une influence sur l'ablation [112], est indiquée. cc = cubique centré ; cfc = cubique face centrée ; hc = hexagonal compact.

La Figure 71 b) montre le volume ablaté prédit par le modèle (en  $\mu\text{m}^3$ ) en fonction de la valeur mesurée. La valeur prédite est celle calculée par le modèle à partir des propriétés physico-chimiques des matériaux. Pour un modèle parfait, les valeurs prédites seraient égales aux valeurs mesurées, la régression linéaire (en rouge sur la figure) serait donc confondue avec la première bissectrice (en vert). On constate qu'elle en est très proche, avec une erreur quadratique moyenne (RMSECV) de  $877 \mu\text{m}^3$ , ce qui correspond à une incertitude de 60 % pour les plus faibles ablations à moins de 5 % pour les plus fortes. Avant la sélection des variables, elle était environ 10 fois plus élevée.

Ce modèle semble donc permettre une bonne prédiction du volume ablaté dans une matrice métallique quelconque.

Toutefois, il n'en a pas été de même pour la prédiction de la température électronique. Le modèle obtenu montre une erreur quadratique moyenne beaucoup plus élevée pour les données de validation croisée que pour celles d'apprentissage : 171 K contre 13 K. C'est un signe très fort de surapprentissage. De plus, si l'on répète le calcul du modèle, ce ne sont pas exactement les mêmes variables qui sont sélectionnées.

## IV.2.c Discussion

Il semble donc possible de prédire le volume ablaté par laser pour un métal quelconque, à condition de connaître certaines de ses propriétés physico-chimiques. Dans notre cas, le modèle fait appel à la masse volumique, la température de fusion, l'indice optique, la conductivité thermique, la capacité thermique massique, la dureté Mohs et la chaleur latente de fusion. Notons que la plupart de ces grandeurs ont déjà été identifiées comme influentes vis-à-vis des effets de matrice au cours de la thèse précédente [1] ou au sein de la bibliographie sur ce sujet, qui est détaillée dans la section I.2.c. Le modèle que nous avons construit, purement statistique, ne semble donc pas incohérent avec les études précédentes.

Cela semble cependant plus délicat en ce qui concerne la température du plasma. Plusieurs explications peuvent être avancées :

- D'abord, il est possible que les mesures de température soient trop imprécises pour une grande partie des échantillons considérés. En effet, si l'on a pu estimer une incertitude d'environ 210 K pour l'aluminium, celle-ci augmente grandement pour les matrices avec une



spectroscopie plus complexe, du fait des interférences spectrales qui nuisent à la répétabilité de la mesure des raies, voire occultent totalement certaines raies faibles. Cependant, même en excluant de tels matériaux, aucun modèle acceptable n'a été obtenu.

- De plus, comme nous travaillons uniquement sur des métaux, qui présentent tous des similitudes dans leur comportement vis-à-vis de l'ablation de laser, nous avons fait l'hypothèse qu'une unique loi simple pouvait permettre de prédire une caractéristique du plasma telle que sa température à un instant donné. Cependant, la formation du plasma étant un phénomène complexe et multifactoriel, il faut envisager la possibilité qu'une telle loi n'existe pas. Peut-être une meilleure approche serait-elle alors de classer les métaux en plusieurs familles selon certains critères, comme Butt et al. ont pu le faire avec la nature de la maille cristalline [112]. Il serait cependant difficile d'obtenir alors suffisamment d'échantillons exploitables pour tirer des conclusions pour chaque famille. Par manque de temps, de telles démarches n'ont pas pu être explorées au cours de nos travaux.

### IV.3 Mise en œuvre du transfert d'étalonnage

Des mesures de masse ablatée et de température électronique ont été réalisées dans différentes matrices métalliques par la méthode du dépôt. Elles sont rappelées en Figure 72 :

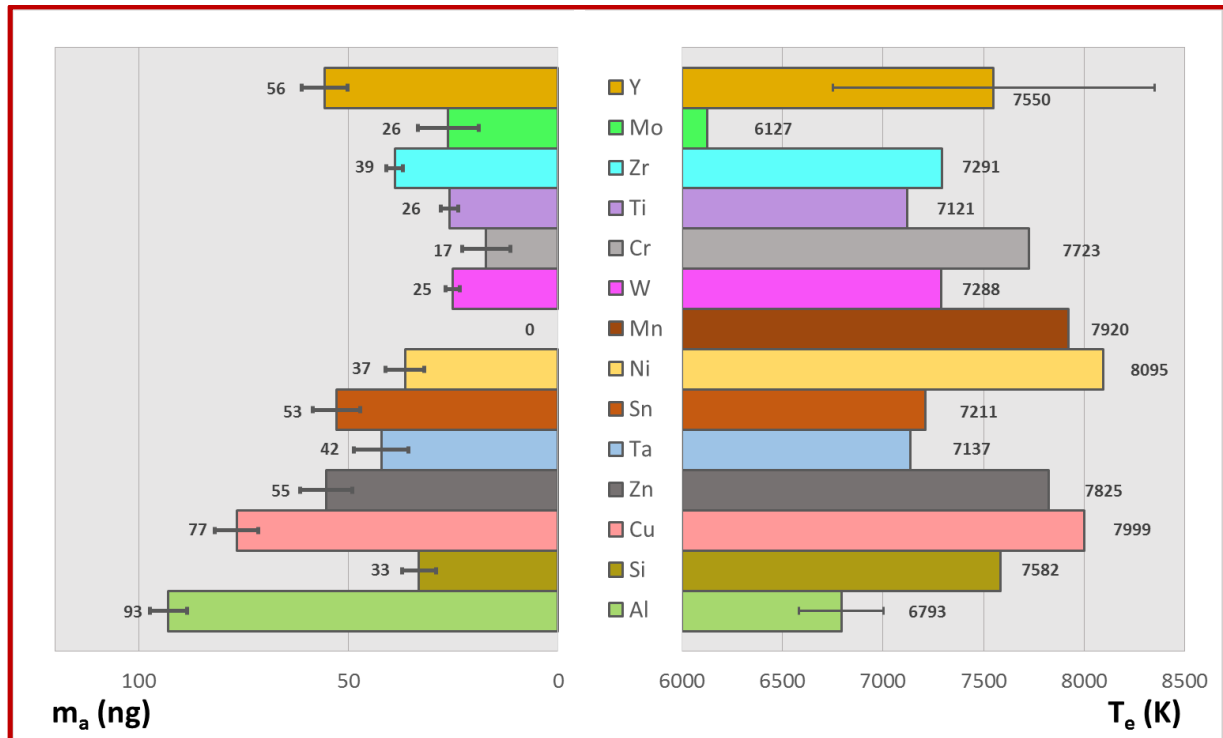


Figure 72 : Mesures de masse ablatée et de température électronique issues de l'ablation laser par tir unique de plusieurs métaux purs.

Le but de nos travaux est de développer une méthodologie de transfert d'étalonnage entre différentes matrices métalliques. Nous allons donc maintenant étudier la possibilité d'un tel transfert à partir de la caractérisation de l'ablation et du plasma permise par la méthode du dépôt. À cette fin, la première étape est bien évidemment de réaliser des étalonnages d'une certaine impureté dans plusieurs matrices.

#### IV.3.a Réalisation des étalonnages

##### IV.3.a.i Protocole expérimental

Le dispositif utilisé dans cette partie est le même que celui décrit précédemment, à ceci près que le spectromètre a été remplacé par un spectromètre Echelle Aryelle 400 de la marque LTB, couplé à une caméra intensifiée Andor iStar DH740-25 mm. Ce dispositif permet de couvrir en un seul spectre une très grande gamme spectrale, de 300 à 600 nm, tout en disposant d'une bonne résolution, d'environ 3 pm/pixel aux faibles longueurs d'onde et 6 pm/pixel aux plus grandes longueurs d'onde. Cela permet de choisir a posteriori les raies que l'on utilisera pour l'étalonnage, en fonction de leur détectabilité dans les diverses matrices. Le principal défaut de ce type de spectromètres est d'être très peu lumineux, ce qui impose d'accumuler le signal LIBS sur de nombreux tirs laser.

Les principaux paramètres de ces expériences sont résumés dans le Tableau 17. Remarquons en particulier que l'énergie du laser, ainsi que les paramètres temporels de l'acquisition, ont été choisis identiques à ceux utilisés pour la caractérisation du plasma, afin que les caractéristiques du plasma mesurées alors puissent être utilisées pour corriger les étalonnages qu'on obtiendra dans cette partie. **Dans le même but, tous les spectres d'étalonnage seront obtenus par des monotirs laser,**

l'échantillon se déplaçant continuellement : ici, on n'ablate plus de dépôt surfacique, mais il est nécessaire de conserver des conditions identiques à celles utilisées pour la caractérisation de l'ablation et du plasma.

Tableau 17 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'étalonnage de la mesure de l'impureté fer dans différentes matrices.

Paramètre	Valeur
Longueur d'onde laser	266 nm
Énergie mesurée laser	5 mJ
Durée impulsion laser	4 ns
Taux de répétition laser	20 Hz
diamètre mesurée tache focalisation	50 $\mu\text{m}$
Éclairement sur l'échantillon	64 $\text{GW}/\text{cm}^2$
Espacement entre deux tirs successifs	150 $\mu\text{m}$
Vitesse déplacement échantillon	3 mm/s
Délai	1000 ns
Porte	500 ns
Temps d'exposition caméra	0,02 s
Gamme spectrale couverte	300-610 nm
Résolution	3 à 6 pm/pixel

L'impureté choisie pour l'étalonnage est le fer : au vu du jeu d'échantillons qui étaient disponibles, il s'agissait de la seule impureté présente dans suffisamment d'échantillons et en concentrations adéquates pour réaliser des étalonnages dans plusieurs matrices différentes. Les conséquences de ce choix quant à l'étude du transfert d'étalonnage seront discutées à la fin de cette section.

Parmi tous les métaux étudiés dans la section précédente, quatre matrices ont permis d'établir une gamme d'étalonnage pour l'impureté fer. Il s'agit de l'aluminium, du cuivre, du nickel et du titane. Les échantillons utilisés sont décrits dans le Tableau 18, et leur composition complète est disponible en Annexe A. Les échantillons ont été polis à l'aide de papier abrasif jusqu'au grade 800. Puis, cinq spectres de 500 tirs ont été acquis pour chacun.

L'intensité des raies a été mesurée comme la somme des pixels supérieurs de la demi-hauteur de la raie, et on leur a soustrait le fond spectral, calculé selon le protocole décrit en II.2.

Tableau 18 : Concentration en fer des échantillons utilisés dans les étalonnages

Matrice	Référence	c (Fe) % massique
Aluminium	198 F	0,001
	01002	0,076
	124/04	0,145
	311/01	0,21
	51XG00H2	0,356
	63698	0,81
Cuivre	CT5	0,016
	CT4	0,045
	CT3	0,083
	CT2	0,1
	CT1	0,17
Nickel	F294	0,06
	B7012	0,25
	B7011	0,34
	B7004	0,97
Titane	BST80	0,0093
	BST26	0,055
	BSTSU-1	0,22
	IA271A	0,31
	BST22	1,19

### IV.3.a.ii Unification des étalonnages

La Figure 73 présente les étalonnages de la raie de Fe I à 404,58 nm dans les quatre matrices, respectivement en utilisant l'intensité brute de la raie (a), l'intensité normalisée par la masse ablatée (b) et normalisée par la masse ablatée, la température du plasma et sa densité électronique (c).

Cette dernière normalisation est décrite dans la section 1.2.b.i. Rappelons-en tout de même le principe : dans le cadre des lois de Maxwell-Boltzmann, de Boltzmann et de Saha, l'intensité d'une raie est proportionnelle au nombre d'atomes émetteurs, et donc à la masse ablatée  $m_a$ . Toutefois, la température  $T$  et la densité électronique  $n_e$  du plasma interviennent dans l'expression de l'intensité, et ces paramètres varient d'une matrice à une autre.

Pour obtenir une expression de l'intensité indépendante de la matrice, il faut tracer non pas l'intensité brute d'une raie, mais normalisée par  $m_a$  et par des facteurs dépendants de  $T$  et de  $n_e$ . Cette expression est décrite par l'équation (4.6) dans le cas d'une raie de Fe I :

$$\frac{I_{ij}(1+S)}{B m_a} = f(c_{Fe}) = c_{Fe} F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{N_A}{M_{Fe}} g_i A_{ij} \quad (4.6)$$

Dans cette expression, seuls les paramètres  $B$ ,  $S$  (dépendants de  $T$  et  $n_e$  et définis ci-après) et  $m_a$  sont susceptibles de varier d'une matrice à une autre, et donc d'être responsables des effets de matrice. Ainsi, cette intensité normalisée est supposément indépendante de la matrice considérée, ce qui signifie que son tracé doit mener à une unique droite d'étalonnage, même avec des échantillons de différentes matrices. C'est le principe du transfert d'étalonnage.

$$B = \frac{1}{Z_{0,X}(T)} e^{\frac{-E_{i,X}}{k_B T}}$$

$$S = \frac{1}{n_e} \frac{2}{\Lambda^3} \frac{Z_{1,X}(T)}{Z_{0,X}(T)} \exp\left(\frac{-\Delta_z}{k_B T}\right)$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Les notations complètes sont décrites dans la section I.2.b.

Les données spectroscopiques et les fonctions de partition ont été obtenues via la base de données NIST [16], [183].

Les valeurs de  $T$  et de  $m_a$  utilisées pour chaque matrice pour cette normalisation sont issues des mesures décrites dans la section IV.1.c et résumées dans la Figure 72. Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence de différence significative d'une matrice à une autre en termes de densité électronique. Ainsi, celle-ci a été considérée égale à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dans tous les échantillons, soit l'ordre de grandeur des mesures effectuées dans de telles conditions expérimentales dans ce chapitre et le précédent.

La raie choisie est décrite dans le Tableau 19. Elle présente le double intérêt d'être suffisamment intense pour être détectée dans tous les échantillons, et de ne présenter d'interférence spectrale dans aucune des quatre matrices. D'autres raies ont été étudiées mais n'ont pas permis de réaliser d'étalonnages non-biaisés dans les quatre matrices simultanément. On se limitera donc dans la suite à l'étude de la raie à 404,58 nm, même si les autres raies ont montré des comportements similaires d'une matrice à une autre.

Tableau 19 : paramètres spectroscopiques de la raie de Fe I à 404,58 nm.

longueur d'onde nm	$E_i$ eV	$g_i$	$A_{ij}$ $10^8 \text{ s}^{-1}$	$g_i A_{ij}$ $10^8 \text{ s}^{-1}$	Incertitude sur $A_{ij}$
404,58	4,55	9	0,862	7,758	$\leq 3 \%$

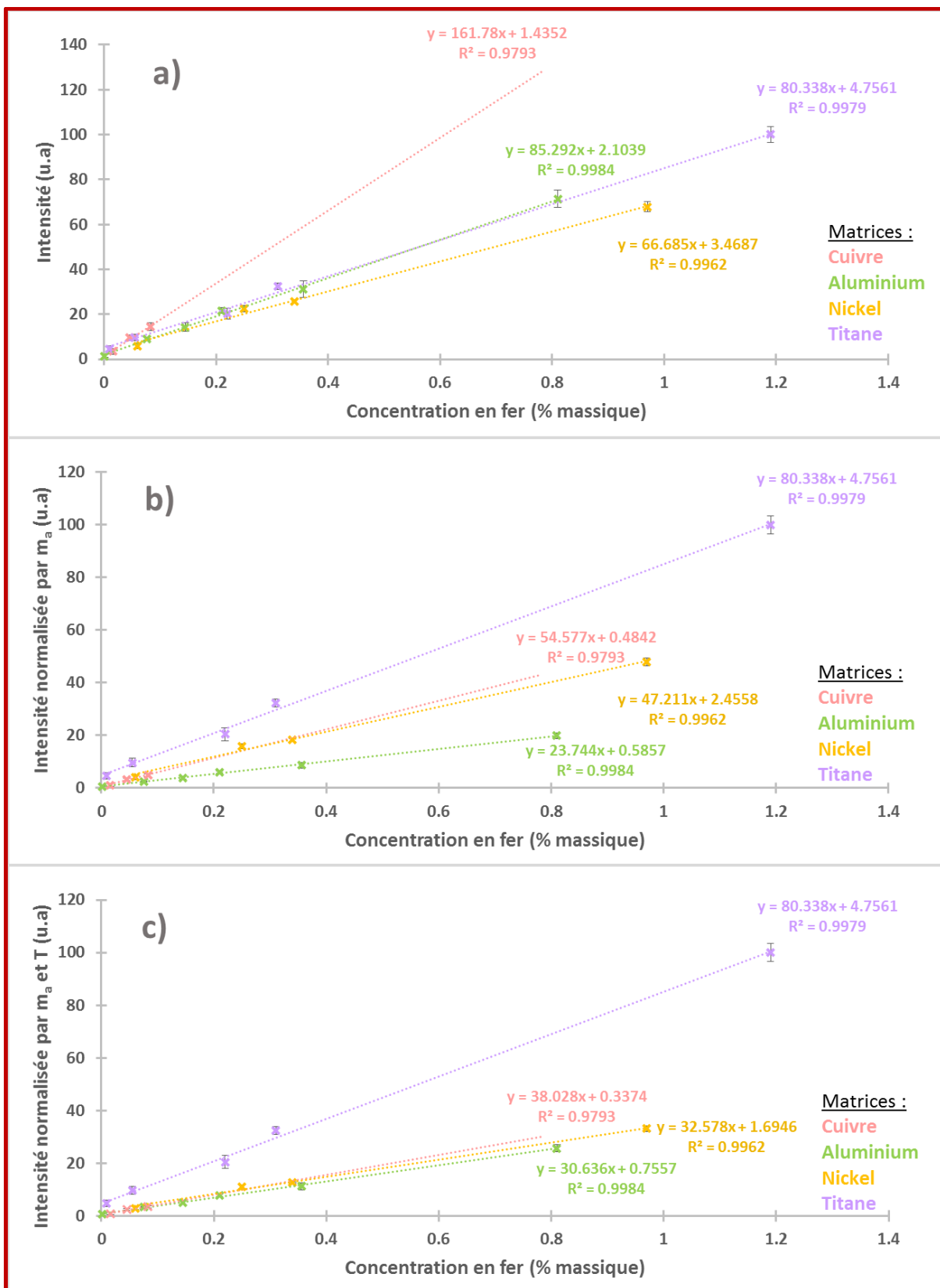


Figure 73 : Étalonnage de la raie de Fe I à 404,58 nm dans quatre matrices. Les barres d'erreur correspondent à un écart-type de la répétabilité expérimentale calculée sur les cinq répliques de chaque spectre. Elles ne tiennent donc pas compte de l'incertitude sur la mesure de  $m_a$  ou de T. Dans chaque graphe, les intensités ont été normalisées pour s'échelonner entre 0 et 100, l'intensité la plus élevée (en l'occurrence, celle de l'échantillon de titane BST22) étant fixée à 100.

Remarquons que les échantillons de cuivre CT1 et CT2 ont été exclus des étalonnages. La Figure 74 montre un étalonnage les incluant. On constate que l'intensité de la raie du fer dans ces deux échantillons est très supérieure à celle attendue pour un étalonnage linéaire. Or on a pu vérifier que ce sont bien ces deux échantillons qui ont un comportement inattendu, et non les trois autres. En effet, lorsque plusieurs tirs sont réalisés en un même point, il est apparu que l'intensité du fer décroît très rapidement en fonction du nombre de tirs dans ces deux échantillons, contrairement aux trois autres. Cela est caractéristique d'un enrichissement de la surface en l'impureté fer, probablement à cause de phénomènes de ségrégation.

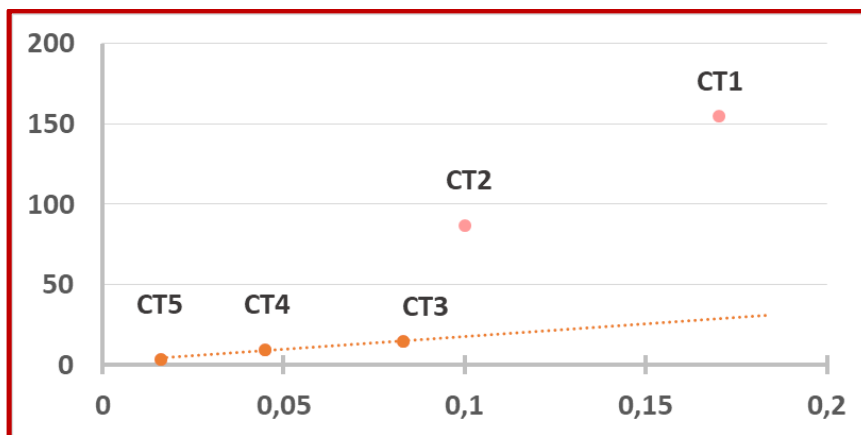


Figure 74 : Étalonage de la raie de Fe I à 404,58 nm dans le cuivre.

La Figure 73 montre que la correction des effets de matrice semble effectivement permettre d'unifier les trois étalonnages des matrices aluminium, cuivre et nickel, là où la normalisation par la masse ablatée seule ne suffisait pas. Toutefois, le cas du titane semble différent, et l'on n'est pas parvenu à unifier son étalonnage avec les trois autres. Cela sera discuté dans la section suivante (IV.1.d), et on exclut pour l'instant le titane des résultats.

La Figure 75, qui reproduit les mêmes étalonnages en excluant le titane, confirme qualitativement le succès du transfert d'étalonnage pour les trois autres matrices : l'ensemble des points correspondant aux trois matrices peut être ajusté par une unique régression linéaire, avec un coefficient de détermination proche de 1. Plus quantitativement, on peut se demander si les trois étalonnages normalisés par  $m_a$ ,  $T$  et  $n_e$  peuvent effectivement être assimilables à un unique étalonnage. Pour ce faire, il convient de se demander si leurs pentes sont égales, aux incertitudes de mesure près. La Figure 76 permet de répondre à cette question : on y a tracé la pente de l'étalonnage dans chacune des trois matrices avant toute normalisation (a), avec la normalisation par  $m_a$  (b) et avec la normalisation par  $m_a$ ,  $T$  et  $n_e$  (c). **Après la correction, on constate bien que les trois étalonnages ne sont pas différents les uns des autres, aux incertitudes de mesure près.** Notons que, pour le calcul de l'incertitude des pentes, une démarche plus rigoureuse eût été de calculer un intervalle de confiance — typiquement, à 95 % — à l'aide de la loi de Student. Cela a également été tenté. Toutefois, le fait de ne disposer que de trois échantillons de cuivre a mené à une importante surestimation de l'incertitude pour cette matrice, qui était alors supérieure à 100 %. L'unification des étalonnages était alors évidemment vérifiée, mais le résultat était moins pertinent, d'où l'utilisation de la simple répétabilité expérimentale sur la Figure 76.

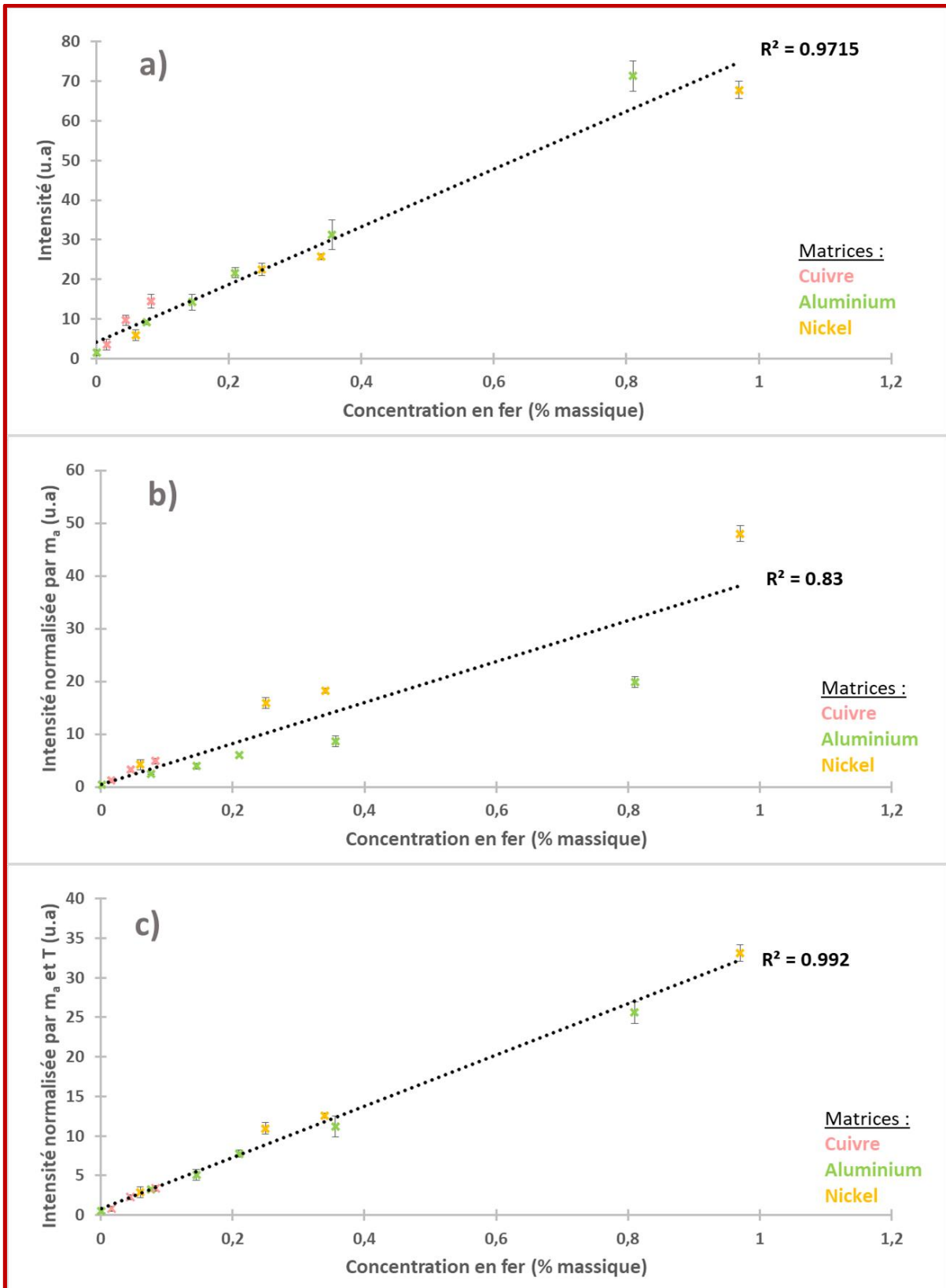


Figure 75 : Étalonnage de la raie de Fe I à 404,58 nm dans les matrices aluminium, cuivre et nickel.



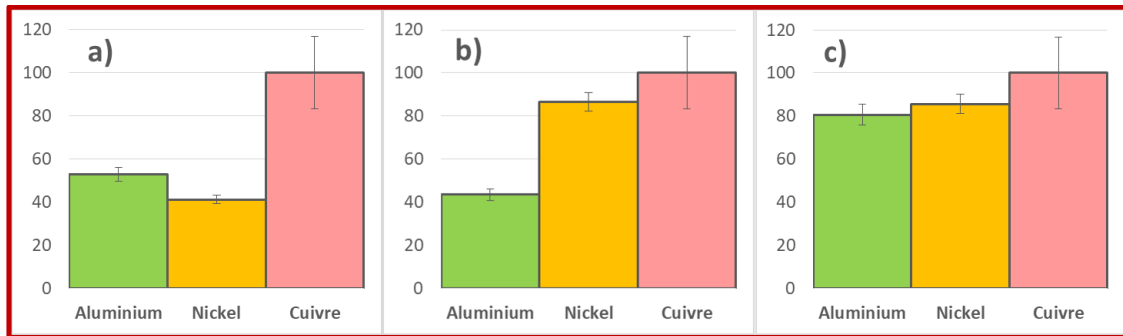


Figure 76 : Pente des étalonnages de la raie de Fe I à 404,58 nm dans les matrices Al, Cu et Ni, à partir des intensités brutes (a), normalisées par la masse ablatée (b), et normalisées par la température et la densité électronique du plasma (c). Les barres d'erreur correspondent à un écart-type de la répétabilité expérimentale. Pour une meilleure lisibilité, les valeurs ont été normalisées pour s'échelonner entre 0 et 100, la pente dans le cuivre étant fixée à 100.

Remarquons que la Figure 76 permet de bien visualiser l'importance de la prise en compte du plasma dans la correction des effets de matrice : avant toute correction, les étalonnages dans l'aluminium et le nickel présentent des pentes proches, ce qui pouvait laisser envisager une absence d'effets de matrice. En fait, en comparaison au nickel, la grande masse ablatée dans l'aluminium et la faible température de son plasma ont deux effets antagonistes sur le signal du fer qui en est issu, et qui résultent en une apparente absence d'effets de matrice. Ainsi, la prise en compte d'un seul de ces deux paramètres ne peut pas suffire à corriger les effets de matrice.

#### IV.3.a.iii Performances de l'étalonnage unifié

Comme le domaine de concentration présente une grande étendue, d'un facteur supérieur à 50 entre l'échantillon le moins concentré et le plus concentré, on doit tenir compte du fait que l'écart-type varie en fonction de la concentration. Pour corriger cela, on a choisi d'utiliser dans la suite les étalonnages pondérés par  $1/s^2$ , où  $s$  est l'écart-type calculé sur la répétabilité expérimentale de chaque point de mesure.

La Figure 77 a) présente les intervalles de confiance à 95 % de l'étalonnage unifié après normalisation par  $m_a$ ,  $T$  et  $n_e$ . Ces hyperboles de confiance permettent de définir les limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ) de la façon décrite dans la Figure 78, façon qui permet notamment de tenir compte de l'incertitude sur la régression linéaire, qui dépend notamment du nombre d'échantillons utilisés [184].

**On trouve ainsi une LDQ de 252 ppm pour l'étalonnage unifié.**

Au cours de la thèse précédente, l'objectif fixé était une quantification d'impuretés de concentration comprise entre 500 et 5000 ppm, avec une incertitude inférieure à 3 %. La limite de quantification ci-dessus est donc satisfaisante.

Ces étalonnages permettent également d'évaluer l'incertitude relative sur la concentration pour une intensité donnée. **Ainsi, pour une intensité équivalent à une concentration de 2000 ppm, on trouve une incertitude de 11,5 %, ce qui est moins satisfaisant.**

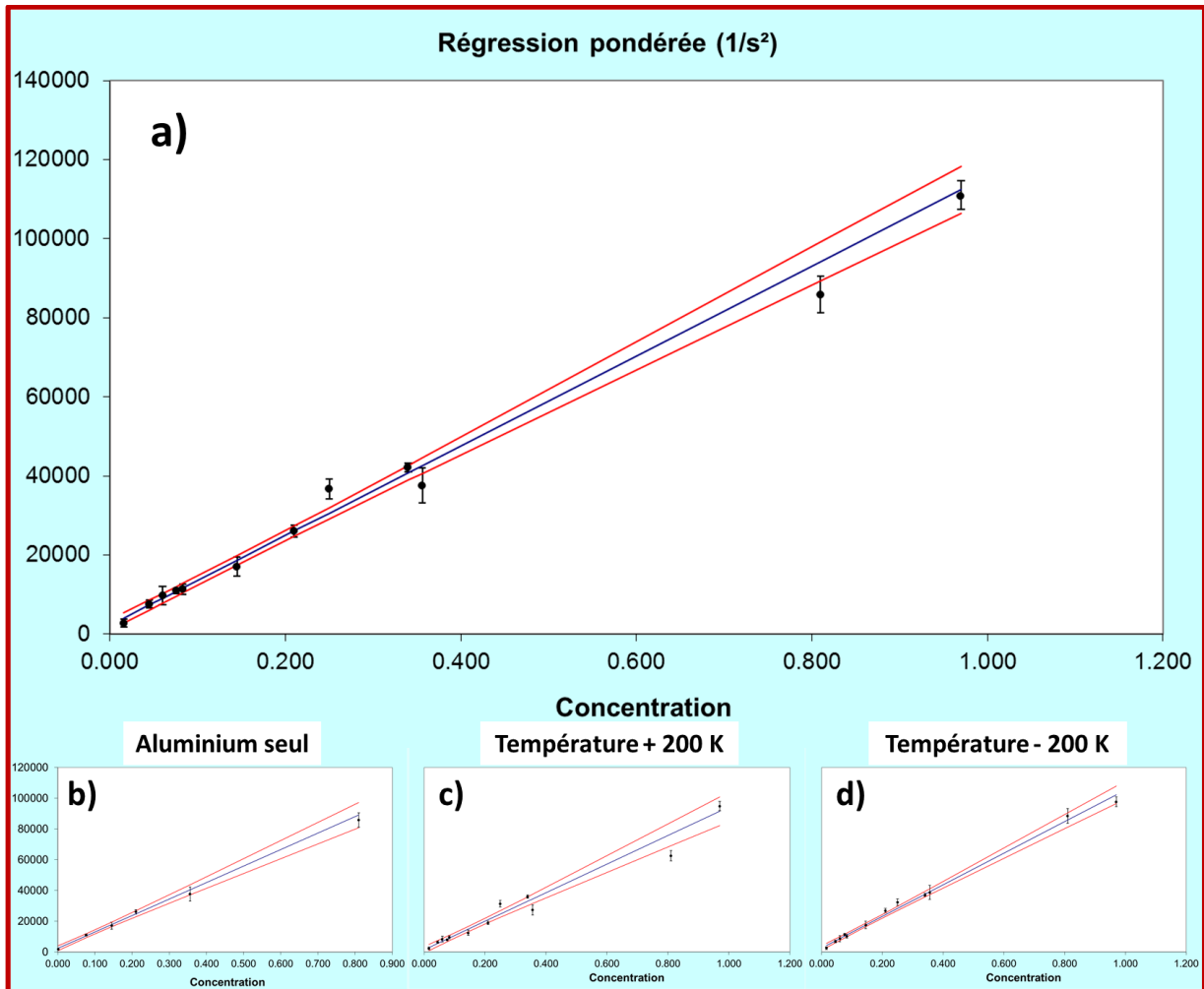


Figure 77 : Étalonnage de la raie de Fe I à 404,58 nm après correction des effets de matrice dans les matrices aluminium, cuivre et nickel (a), dans la matrice aluminium seule (b), dans les trois matrices avec surestimation (c) et sous-estimation (d) de 200 K de la température du plasma pour chaque matrice. Les hyperboles représentent l'intervalle de confiance à 95 %.

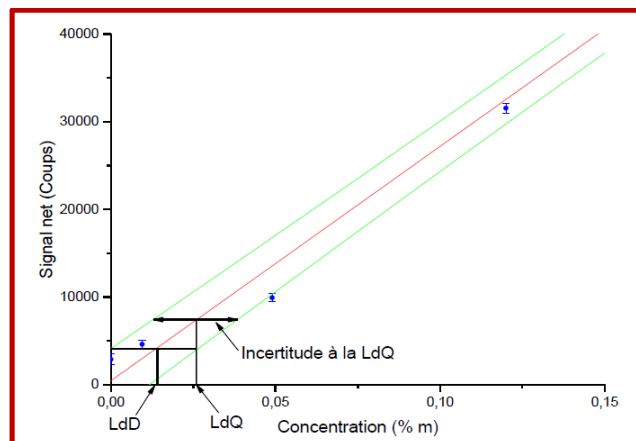


Figure 78 : Détermination des limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ) à partir des hyperboles de confiance. [1]

Gardons toutefois à l'esprit que ces expériences ont davantage pour but d'étudier la possibilité de transfert d'étalonnage que d'établir de réelles performances analytiques, ce qui nécessiterait des manipulations plus approfondies, et surtout un traitement des données plus rigoureux, choses que nous n'avons eu le temps de mettre en œuvre en cette fin de travaux de thèse. **Dans cette optique, il est davantage pertinent de comparer les performances de l'étalonnage unifié à celui dans une seule matrice. Ainsi, la Figure 77 b) présente l'étalonnage dans l'aluminium seul. Or il s'avère que celui-ci**

**fait preuve de performances similaires à celles de l'étalonnage unifié, avec une limite de quantification égale à 288 ppm et une incertitude à 2000 ppm de 14,0 %.** Ce calcul de limite de quantification tient compte du nombre d'échantillons, et est donc nécessairement à l'avantage de l'étalonnage unifié. Cependant, une autre définition de la LDQ, plus simple, peut être utilisée :  $LDQ = 10 \sigma_{blanc}/pente$ , où  $\sigma_{blanc}$  est l'écart-type de l'intensité du blanc, intensité moyenne théoriquement égale à zéro si la soustraction du fond spectral est parfaite. Avec cette définition, on trouve des limites de quantification égales à 488 ppm pour l'aluminium seul, et 535 ppm pour l'étalonnage unifié. Comme prévu, ces valeurs sont légèrement moins en faveur de l'étalonnage unifié. Toutefois, force est de constater qu'il fait preuve de performances tout à fait comparables à celles d'un étalonnage dans une unique matrice, que ce soit du point de vue de l'incertitude ou de la limite de quantification.

Enfin, demandons-nous maintenant à quel point les précautions prises pour la caractérisation du plasma ont été déterminantes quant aux performances de cet étalonnage unifié. En effet, ces précautions ont constitué l'essentiel de nos travaux et ont mené au développement de la méthode du dépôt, censée limiter les biais possibles sur la caractérisation du plasma. À cette fin, la Figure 77 c) et d) présente l'étalonnage unifié avec, respectivement, des températures de plasma rehaussées et diminuées de 200 K pour chaque matrice. Dans le chapitre III (III.2.b.ii), on avait en effet constaté que, sans méthode standardisée de caractérisation du plasma, des incertitudes de cet ordre, voire supérieures, pouvaient apparaître au sein de différents échantillons d'une même matrice, sans même parler des incertitudes inter-matrices liées à des jeux de raies trop variables. La valeur retenue de 200 K est donc une estimation basse. **Ainsi, ces étalonnages mènent respectivement à une incertitude à 2000 ppm de 24,4 % et 12,7 % pour une surestimation et une sous-estimation de 200 K de la température du plasma. Dans les deux cas, la performance est donc moins bonne que pour celle de l'étalonnage corrigé selon les mesures de température issues de la méthode du dépôt.**

### IV.3.b Discussion

On a pu montrer qu'une normalisation adéquate du signal LIBS permet de corriger les effets de matrice qui surviennent entre trois matériaux : l'aluminium, le cuivre et le nickel. L'étalonnage ainsi construit à partir de ces trois matrices présente des performances similaires à un étalonnage réalisé à partir d'une seule matrice, prouvant ainsi la réussite du transfert d'étalonnage.

Cependant, plusieurs points viennent nuancer ces résultats et ouvrir des perspectives pour de futurs travaux :

D'abord, on a vu qu'il a été nécessaire d'exclure deux échantillons de cuivre, à cause d'un enrichissement supposé de leur surface en l'impureté fer. Ce problème est lié au fait que les étalonnages ont été réalisés à partir de tirs laser uniques. À l'inverse, il est courant, en LIBS, d'accumuler plusieurs dizaines de tirs laser au même endroit, ce qui permet de ne pas limiter l'analyse à l'extrême surface du matériau, et donc de limiter ce type de biais. Le choix des tirs uniques a été contraint par la méthode de caractérisation du plasma : comme elle est basée sur l'ablation d'un dépôt surfacique de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, les tirs uniques s'imposent. Pour les étalonnages, on a donc choisi de conserver les mêmes conditions expérimentales, afin de s'assurer que la caractérisation du plasma leur serait applicable. En effet, rien ne permet d'affirmer que le plasma issu du dixième tir laser en un point donné montrerait les mêmes température et densité électronique que celui issu du premier tir en ce point. Ce point resterait toutefois à vérifier expérimentalement.

D'autre part, on peut regretter la relative absence de résultats à propos de la densité électronique du plasma : en effet, faute de pouvoir mettre en évidence des variations de celle-ci entre les différentes matrices, on l'a considérée constante. Il est cependant plausible que la prendre en compte plus finement permettrait d'améliorer le transfert d'étalonnages. Remarquons toutefois que le choix de la considérer constante n'a pas été fait à la légère. En effet, son influence sur l'intensité des

raies étudiées est apparue très faible par rapport à celle de la température. Plus précisément, les équations décrivant l'intensité des raies et présentées dans le chapitre I (I.2.b.i) permettent de quantifier ces influences, en particulier l'équation rappelée ci-dessous :

$$I_{ij,X} = c_X F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{m_a N_A}{M_X \left( 1 + \frac{1}{n_e} \frac{2}{\Lambda^3} \frac{Z_{1,X}(T)}{Z_{0,X}(T)} e^{\left(\frac{-\Delta_Z}{k_B T}\right)} \right)} \frac{g_{i,X} A_{ij,X}}{Z_{0,X}(T)} e^{\frac{-E_{i,X}}{k_B T}} \quad (4.7)$$

À partir de cette équation, on peut tracer la variation de l'intensité théorique d'une raie en fonction de la température ou de la densité électronique, en fixant l'autre paramètre. Ainsi, la Figure 79 représente cette intensité théorique, dans le cas de la raie à 404,58 nm étudiée dans les étalonnages, d'une part en fixant  $n_e$  à  $8,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et d'autre part en fixant  $T$  à 7500 K, ces deux valeurs étant représentatives de celles obtenues dans nos expériences.

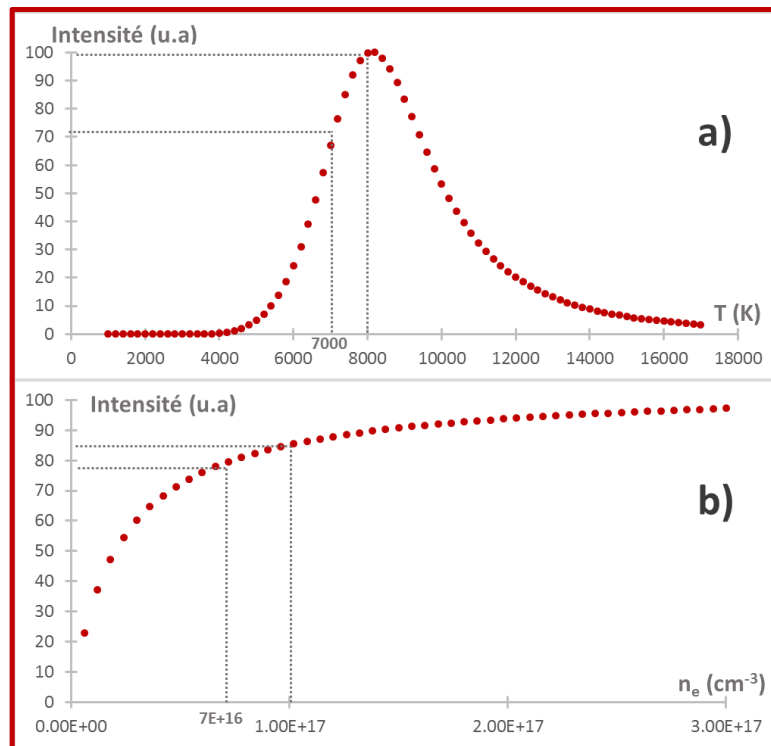


Figure 79 : Évolution de l'intensité théorique de la raie de Fe I à 404,58 nm en fonction de la température du plasma pour  $n_e$  fixé à  $8,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (a) et son évolution en fonction de la densité électronique pour  $T$  fixé à 7500 K (b). L'intensité a été normalisée pour varier entre 0 et 100.

Ainsi, une augmentation de  $n_e$  de  $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à  $10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (soit le maximum des écarts qui pouvaient exister entre les matrices, d'après nos incertitudes de mesure) à une température fixe de 7500 K ne provoque qu'une augmentation d'intensité de 8 %. À l'inverse, une augmentation de température de 7000 à 8000 K (soit moins que l'écart constaté entre l'aluminium et le cuivre) à une densité électronique fixe de  $8,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  suscite, elle, un accroissement de l'intensité de 49 %. On ne peut donc que constater que, si des effets de matrice existent sur la densité électronique, leur influence sur les performances analytiques du transfert d'étalonnage ne peut qu'être faible en regard de celle de la température.

Un possible biais méthodologique est le choix de l'impureté fer pour les étalonnages, sachant que c'est également le fer qui avait permis la caractérisation du plasma. Rappelons que les valeurs de température — et, à terme, de densité — du plasma obtenues dans les sections précédentes ont pour vocation de permettre de corriger l'étalonnage de n'importe quelle impureté métallique, et pas uniquement du fer. Le choix du fer pour réaliser les étalonnages a été contraint par les échantillons

disponibles ainsi que par un manque de temps. Cependant, le chapitre III (III.2.a.i) a montré que la caractérisation du plasma par les raies du titane semble cohérente avec ce que l'on obtient pour les raies du fer. De manière générale, dans nos conditions d'analyse, la littérature [165]–[167] et nos expériences montrent que le plasma LIBS est proche de l'état d'Équilibre Thermodynamique Local (ETL), état qui se traduit notamment par une égalité des températures des différentes espèces dans le plasma. Cette considération est renforcée par le fait, également établi dans la littérature [87], que les espèces métalliques sont particulièrement propices à l'établissement de l'ETL. Il est donc raisonnable de penser que, à minima, toutes les espèces métalliques neutres présenteraient une même température, et que les températures obtenues par la méthode du dépôt de chlorure de fer permettraient donc de corriger n'importe quel étalonnage d'espèce métallique, à condition toutefois que les conditions expérimentales demeurent les mêmes.

Enfin, notre transfert d'étalonnage s'est heurté au cas de la matrice titane, pour laquelle on n'est pas parvenu à corriger les effets de matrice. Plusieurs explications peuvent être avancées : d'abord, il est possible que la correction souffre d'une trop grande imprécision sur la mesure de la température du plasma. En effet, on a pu constater au cours de ce chapitre et du précédent que le titane a une spectroscopie complexe, ce qui rend périlleuse la mesure de nombreuses raies utilisées pour la mesure de  $T$ , et en particulier des raies les plus faibles. Toutefois, même en imposant une valeur arbitraire pour la température du plasma de titane, il est apparu impossible d'améliorer sensiblement cette situation : l'écart de pente entre cette matrice et les autres est supérieur à l'influence que peut avoir la température du plasma. Il est également possible que l'étalonnage dans le titane soit biaisé à cause d'un problème expérimental tel qu'une dérive du spectromètre ou du laser. Cela semble toutefois très improbable dans la mesure où tout a été fait expérimentalement pour l'éviter, et où de tels biais ont généralement davantage tendance à diminuer le signal obtenu qu'à l'augmenter, ce qui est le cas ici. La mesure de la masse ablatée pourrait également être en cause. Il faudrait toutefois considérer une erreur de plus de 100 % pour unifier l'étalonnage du titane avec les trois autres, ce qui semble improbable sur cette mesure, qui est par ailleurs beaucoup plus univoque que celle de la température et qui a montré des résultats en accord avec les travaux de thèse précédents.

Au-delà de ces explications liées à des erreurs de mesures, il pourrait être pertinent d'étudier l'influence possible d'autres paramètres, en plus de  $m_a$ ,  $T$  et  $n_e$ . C'est notamment l'hypothèse qui a été faite lors des travaux de thèse de Romain Bruder [26], où des effets de matrice persistants, notamment entre les matrices aluminium et nickel, ont été attribués à des différences de rendement de vaporisation d'une matrice à une autre. Ce rendement correspond à la proportion d'atomes ablatés qui participent effectivement à l'émission du plasma, à l'opposé d'une autre partie de la matière ablatée qui peut par exemple rester sous forme de gouttelettes liquides. Cependant, cette explication ne semble pas parfaitement convaincante dans notre cas, dans la mesure où nous sommes effectivement parvenus à corriger les effets de matrice entre ces deux matériaux sans y faire appel. Il demeure toutefois possible que ce paramètre entre en ligne de compte dans le cas du titane, qui n'a pas été étudié dans les travaux de [26]. Enfin, peut-être faut-il envisager que le titane ait un comportement différent des autres matériaux étudiés, et moins bien modélisé par les équations décrivant le plasma. Ainsi, on a cherché quelles propriétés physico-chimiques du titane pourraient expliquer qu'il « sorte du lot ». La seule différence notable vis-à-vis de l'aluminium, du cuivre et du nickel, est apparue au niveau de la structure cristalline. Le titane présente une maille hexagonale compacte là où celle des trois autres est cubique à face centrée. On voit mal le mécanisme physique par lequel cela pourrait expliquer les différences constatées. Toutefois, certains auteurs ont déjà pu observer des différences de comportement de différents métaux sous ablation laser en les reliant à leur structure cristalline [112], donc cela peut mériter d'être exploré.

## IV.4 Conclusion

Le chapitre précédent a mené au développement et à la mise à l'épreuve d'une méthode standardisée de caractérisation du plasma, applicable en théorie à n'importe quel matériau solide. Dans la continuité de ce travail, le présent chapitre a d'abord consisté en la mise en pratique de cette méthode pour mesurer la température et la densité électronique du plasma LIBS issu de nombreux métaux purs différents. Pour ce qui est des matrices que nous avons déjà étudiées auparavant, les résultats obtenus par la nouvelle méthode concordent, mettant en évidence des effets de matrice pouvant avoir une influence significative sur le signal analytique lors de la quantification d'une impureté. La méthode du dépôt a également permis de caractériser le plasma de manière univoque dans le cas de matrices à spectroscopie complexe, pour lesquelles l'usage d'une impureté comme traceur ne pouvait pas permettre d'obtenir de résultats fiables et comparables aux autres matrices. En particulier, la méthode du dépôt a permis de travailler à partir de matériaux purs, nous affranchissant ainsi de l'influence de la composition globale de l'échantillon ainsi que des interférences spectrales ou de l'auto-absorption qui pouvaient survenir.

La méthode du dépôt, en ayant permis d'acquérir des données comparables sur de nombreuses matrices, ouvre la voie à une meilleure compréhension des effets de matrice. En effet, en reliant les caractéristiques du plasma aux propriétés physico-chimiques des matériaux, il pourrait devenir possible de prédire ces caractéristiques dans une matrice quelconque. Si ce travail semble en bonne voie dans le cas de la prédiction de la masse ablatée, celui des caractéristiques du plasma apparaît plus complexe, et l'on a manqué de temps pour pouvoir aboutir à un résultat utilisable.

Enfin, les mesures de caractéristiques du plasma obtenues par la méthode du dépôt ont permis de mettre en œuvre la démarche de transfert d'étalonnage. En normalisant le signal LIBS par la masse ablatée, la température et la densité électronique du plasma, nous avons pu construire un étalonnage unifié à partir d'échantillons de trois matrices différentes. Il est important de remarquer à ce sujet que la construction d'étalonnages est issue d'expériences différentes de celles ayant mené à la caractérisation du plasma, espacées dans le temps de plusieurs mois ! Cela illustre la robustesse de la méthode du dépôt, qui semble apporter des résultats fiables tant que les conditions expérimentales demeurent comparables.

Bien sûr, quelques zones d'ombre demeurent, dont on peut dégager quelques perspectives.

D'abord, la matrice titane s'est avérée impossible à unifier aux trois autres, aluminium, cuivre et nickel, pour des raisons que l'on peine encore à expliquer.

De plus, contrairement à la température du plasma, les effets de matrice portant sur la densité électronique demeurent incertains : si nous n'avons pas pu les mettre en évidence, cela peut autant tenir à leur faiblesse qu'à la faible précision de nos mesures. En effet, les méthodes les plus précises pour déterminer cette densité électronique requièrent la mesure de raies très élargies, qui sont généralement faibles et ainsi difficiles à voir autrement que par les raies de la matrice, raies que nous nous sommes interdits d'utiliser dans l'objectif d'une méthode unifiée de caractérisation du plasma. Cette limitation n'est toutefois pas intrinsèquement liée à la méthode du dépôt, et il est possible qu'une amélioration de sa mise en œuvre permettrait de s'en affranchir.

Pour finir, afin de s'assurer de la robustesse du transfert d'étalonnage, il apparaît primordial de le mettre en œuvre sur des impuretés autres que le fer. En effet, c'est également le fer qui a permis, par l'étude de ses raies d'émission, la caractérisation du plasma. Dans nos conditions expérimentales, le plasma étant proche de l'équilibre thermodynamique local, toutes les espèces chimiques — ou, à minima, toutes les espèces métalliques neutres, qui représentent le cœur de notre étude et notre objectif principal — devraient mener à des valeurs identiques de caractéristiques du plasma. Si les résultats de nos expériences sont toujours allés dans ce sens, il conviendrait toutefois de le vérifier plus exactement, en réalisant le transfert d'étalonnages d'analytes autres que le fer.



# Conclusion générale et perspectives

Dans le contexte de l'élaboration de matériaux nucléaires, la spectroscopie de plasma induit par laser, ou LIBS, apparaît comme une technique pertinente en vue d'améliorer les procédés de contrôle qualité. Là où les techniques utilisées actuellement impliquent généralement des analyses hors ligne, la LIBS permet une mise en œuvre simple et compatible avec des contrôles sur les lignes de production grâce sa capacité à réaliser des analyses rapides, à distance et avec peu voire pas de préparation d'échantillon. Ces attributs la rendent aussi particulièrement adéquate aux environnements et aux matériaux contraignants, ce qui constitue un avantage non-négligeable pour l'étude de matériaux nucléaires. Ainsi, la LIBS a été choisie pour mettre en place une démarche de pré-contrôle qualité sur les lignes de production du CEA de Valduc, dans l'objectif de quantifier des impuretés métalliques au sein d'échantillons d'actinides, uranium et plutonium.

Bien sûr, les qualités de cette technique ne vont pas sans contrepartie : la LIBS a des limites de détection souvent supérieures à celles d'autres techniques analytiques, et qui peuvent varier de 1 à 100 parties par million dans les meilleurs cas. Surtout, la mise en œuvre d'une quantification précise souffre en LIBS de certaines difficultés. Les effets de matrice sont l'une d'entre elles : il s'agit de l'influence sur le signal analytique de l'ensemble des composants majeurs de l'échantillon, autres que l'analyte, ensemble que l'on regroupe sous l'appellation « matrice ». Ces effets de matrice sont dus aux écarts de comportement que présentent deux matériaux distincts lors de l'ablation laser, du fait de leurs propriétés physico-chimiques — densité, conductivité thermique, absorptivité à la longueur d'onde du laser... — différentes. Ainsi, une même quantité d'une même impureté ne se traduit pas par le même signal analytique dans des matériaux distincts. En particulier, ces effets de matrice rendent complexes tout travail à partir de matériaux simulants. Un étalonnage réalisé à partir d'échantillons d'une matrice ne pourra a priori pas être utilisé pour analyser un échantillon d'une autre matrice.

Or, afin de mettre au point une méthode de quantification par LIBS dans des actinides, il nous est nécessaire de réaliser un développement analytique complet à partir de matériaux de substitution. C'est-à-dire, en l'occurrence, de divers métaux conventionnels. En effet, la complexité de la spectroscopie des matériaux nucléaires, les contraintes expérimentales qui leur sont associées, le manque de disponibilité d'échantillons étalons propres au développement d'une analyse quantitative, tous ces facteurs imposent de travailler d'abord à partir de simulants.

Ceci a fait l'objet d'une première thèse, soutenue en 2015, au cours de laquelle des simulants adéquats pour l'uranium et le plutonium ont pu être identifiés : il s'agit respectivement du titane et de l'acier inoxydable 316L, qui présenteraient une réponse proche de celle des matériaux nucléaires vis-à-vis de l'ablation par un laser ultraviolet. Lors de ces travaux, le développement analytique de la quantification de plusieurs impuretés métalliques a également été réalisé dans ces deux simulants ainsi que dans d'autres matrices métalliques. Cependant, l'application de ce développement aux matériaux nucléaires requiert de pouvoir s'affranchir des effets de matrice.

Pour ce faire, une démarche de transfert d'étalonnage a été explorée : l'idée en est de normaliser le signal LIBS par des paramètres susceptibles de varier d'un matériau à un autre et d'être responsables des effets de matrices. Ceux-ci corrigés, il devient possible de construire un étalonnage unique à partir d'échantillons de différentes matrices. En particulier, un étalonnage normalisé de la sorte doit pouvoir être réalisé à partir d'étalons de matériaux simulants et permettre tout de même de quantifier l'analyte choisi dans des matériaux nucléaires, corrigeant ainsi les effets de matrice. Cette démarche semble particulièrement prometteuse dans la mesure où l'on se limite à des matrices métalliques, qui présenteront toutes certaines similitudes dans leur réponse à l'ablation laser. Cependant, la thèse précédente a montré que normaliser le signal par la seule masse ablatée ne suffit pas à corriger les effets de matrice. Ceux-ci n'interviennent donc pas seulement dans l'ablation, mais également dans le plasma qui en résulte.



**Notre étude a consisté en l'élaboration d'une démarche de transfert d'étalonnage en LIBS, basée sur la caractérisation du plasma issu de matériaux conventionnels, afin de permettre une utilisation de cette technique pour le contrôle sur lignes de production de la composition de matériaux nucléaires métalliques.**

À cette fin, il a d'abord été nécessaire de nous appuyer sur la littérature pour décrire les mécanismes de la LIBS, et plus spécifiquement ses effets de matrice ainsi que les différents moyens existant pour les corriger. Ainsi, sous l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL) du plasma, trois paramètres sont supposés permettre de caractériser et de corriger les effets de matrice. Il s'agit de la masse ablatée  $m_a$  par le laser, de la température  $T$  du plasma et de sa densité électronique  $n_e$ .

Nous nous sommes ensuite attachés à définir le cadre de travail, au travers notamment du choix de la gamme spectrale d'intérêt. Au cours de la thèse précédente, il a été décidé de travailler dans la gamme Vacuum UltraViolet (VUV) qui correspond à la bande du spectre électromagnétique se trouvant entre 80 et 200 nanomètres. Ce choix était motivé par des travaux antérieurs qui avaient montré l'intérêt de cette gamme pour l'analyse de matériaux nucléaires en Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL). Ces résultats restaient toutefois à vérifier en LIBS, où les conditions de plasma sont très différentes, et cette vérification n'avait pas pu être mise en œuvre lors de la première thèse, faute d'échantillons adéquats. Or le choix de la gamme spectrale est particulièrement important : le VUV impose notamment de travailler sous vide poussé, et interdit l'usage de nombreux composants optiques tels que les fibres, contraignant ainsi significativement le dispositif expérimental et réduisant grandement l'efficacité de la collecte de lumière, et donc les performances globales du système. À l'inverse, une gamme spectrale plus classique telle que l'UV-visible, de 200 à 750 nanomètres, accorde une bien plus grande liberté sur le plan expérimental, ce qui n'est pas un mince avantage dans le cas d'un dispositif amené à être adapté aux contraintes de sécurité de l'industrie nucléaire.

Ayant obtenu pour nos travaux des échantillons d'uranium appauvri contenant les impuretés carbone et vanadium, nous avons pu étudier directement la détection d'impuretés dans un matériau nucléaire dans le VUV afin d'apporter une réponse à la question : « Laquelle des deux gammes spectrales, VUV ou UV-visible, offre les meilleures performances quant à la détection en LIBS d'impuretés métalliques dans les matériaux nucléaires ? » L'étude de l'impureté vanadium s'est révélée sans équivoque : il nous a été impossible de détecter la moindre de ses raies d'émission dans le VUV, contrairement à certaines de ses raies en UV-visible. Le vanadium possédant un spectre d'émission comparable à celui de nombreux autres métaux tels que le fer, le nickel, le chrome ou le manganèse, nous en avons conclu que **le VUV n'est pas favorable à la détection d'impuretés métalliques dans l'uranium**. Plus précisément, si le spectre de l'uranium est apparu moins dense en raies dans le VUV que dans l'UV-visible, simplifiant ainsi la détection d'impuretés, cela n'a pas compensé les pertes importantes occasionnées par la gamme VUV. À l'inverse, la détection du carbone s'est avérée six fois plus efficace dans le VUV que dans l'UV-visible, sa limite de détection passant de 150 à 25 ppm, confirmant ainsi les résultats antérieurs en SDL qui portaient sur des impuretés similaires. Cela est dû aux raies particulièrement intenses que possède le carbone dans cette gamme spectrale, ce qui n'est pas le cas des impuretés métalliques qui font l'objet de notre étude.

**Ainsi, la gamme spectrale UV-visible a été choisie pour la suite des travaux et l'élaboration du transfert d'étalonnage, nous affranchissant ainsi notamment de la nécessité d'un dispositif sous vide. Tous les travaux suivants ont donc pu être menés sous air ambiant, à pression atmosphérique.** Ceci est de première importance vis-à-vis de la démarche de caractérisation du plasma, dont les méthodes reposent sur des hypothèses d'équilibre thermodynamique. En effet, cet équilibre est bien plus facilement vérifié sous pression atmosphérique que sous vide. De plus, l'évolution temporelle du plasma dépend grandement de ces conditions de pression, et il était donc nécessaire de fixer celles-ci avant de mettre en œuvre la caractérisation du plasma.

Le reste de nos travaux a porté sur l'étude de simulants, c'est-à-dire divers métaux conventionnels, afin d'y développer la démarche de transfert d'étalonnage.

Pour ce faire, nous avons utilisé des méthodes spectroscopiques pour caractériser le plasma LIBS issu de ces différentes matrices, c'est-à-dire pour mesurer la température et la densité électronique du plasma issu de leur ablation. Ces méthodes reposent sur la mesure de l'intensité et de la largeur de certaines raies d'émission bien choisies. Dans l'objectif de mettre en évidence des différences de ces paramètres d'une matrice à une autre, il était nécessaire d'utiliser des traceurs communs pour tous ces matériaux afin de minimiser les biais de mesure. Le fer et le titane ont notamment fait fonction de tels traceurs, en tant qu'impuretés présentes dans de nombreux échantillons de référence.

**Ces traceurs ont permis de vérifier que les conditions expérimentales choisies sont favorables à l'équilibre thermodynamique du plasma : aucun écart significatif à l'ETL n'a pu être constaté, du moins pour les espèces métalliques neutres, pour chaque matériau étudié et à quelque moment que ce soit de l'émission du plasma. Ceci permet de confirmer la détermination univoque des trois paramètres représentatifs des effets de matrice,  $m_a$ ,  $T$  et  $n_e$ , et valide également le choix des méthodes spectroscopiques pour la caractérisation du plasma.** En outre, les traceurs étudiés ont permis de mettre en évidence, de manière qualitative, des effets de matrice au niveau de la température du plasma, notamment entre les matrices cuivre, aluminium et nickel. Toutefois, l'usage d'impuretés comme traceurs a montré certaines limites : les mesures qui en sont issues sont trop dépendantes de la concentration globale du matériau, notamment de la présence éventuelle d'autres impuretés pouvant générer des interférences spectrales, mais aussi de la concentration même du traceur. Ces limitations ont empêché de définir de manière univoque et non biaisée une température et une densité électronique pour chaque matrice étudiée. **Nous avons donc développé une méthode standardisée de caractérisation du plasma : elle consiste à déposer le traceur choisi, en l'occurrence le fer, sous forme de dépôt de solution électrolytique séchée à la surface d'un matériau d'intérêt. Le plasma est ensuite caractérisé par l'étude des raies du fer introduites dans le spectre de la matrice via ce dépôt.** Nous avons pu montrer que, moyennant certaines précautions concernant la densité du dépôt et le traitement des données afin d'éviter une trop grande influence de l'hétérogénéité de celui-ci, la présence d'un résidu de chlorure de fer ne modifie pas significativement l'ablation laser ni le plasma qui en est issu. Ainsi, les effets de matrice sont conservés et peuvent être quantifiés. En particulier, nous avons pu mettre en évidence un écart d'environ 1000 K entre la température des plasmas issu du cuivre (8500 K) et de l'aluminium (7500 K) à un délai de 1000 nanosecondes après le tir laser.

**Cette méthode possède deux avantages majeurs : elle permet de travailler sur des métaux purs, éliminant ainsi l'influence potentielle des éléments mineurs, et elle rend également possible de choisir la concentration du traceur, ce qui facilite l'observation des raies les plus intéressantes vis-à-vis de la caractérisation du plasma.**

Elle a donc été appliquée à quatorze métaux purs, mettant en évidence des effets de matrice significatifs pour la masse ablatée et la température du plasma de plusieurs d'entre eux. En revanche, la densité électronique n'a semblé jouer qu'un rôle de second ordre dans ces effets de matrice : aucun écart significatif entre les différents métaux n'a pu être mesuré, ce qui implique une influence nécessairement faible de ce paramètre vis-à-vis des étalonnages et de leur transfert.

**De tels étalonnages, toujours sur l'impureté fer, ont pu être réalisés au sein de quatre matrices : l'aluminium, le cuivre, le nickel et le titane.** Ils ont montré des pentes différentes pour chaque matrice, trahissant ainsi les effets de matrice et illustrant l'impossibilité à priori de réaliser un unique étalonnage à partir d'échantillons de matrices différentes. **La normalisation par la masse ablatée n'a pas atténué ces écarts de pente, ce qui est en accord avec les résultats de la thèse précédente.** Néanmoins, la prise en compte de la température et de la densité électronique, mesurées auparavant dans des conditions expérimentales similaires par la méthode du dépôt, a permis d'aboutir à un étalonnage unifié pour les matrices aluminium, cuivre et nickel, corrigeant ainsi effectivement les effets de matrice. **Cet étalonnage unifié a fait preuve de performances analytiques comparables à celui construit à partir d'échantillons d'aluminium uniquement : une limite de**

quantification de 252 parties par million pour le premier, contre 288 parties par million pour le second.

**La démarche de transfert d'étalonnage basée sur la caractérisation du plasma semble donc compléter de manière adéquate la caractérisation de l'ablation laser : en permettant de construire des étalonnages à partir d'échantillons de différentes matrices, elle s'avère prometteuse quant à la possibilité de quantifier des impuretés dans des matériaux nucléaires à partir d'un développement analytique réalisé sur simulants.**

Des travaux supplémentaires demeurent toutefois nécessaires pour compléter notre démarche.

Tout d'abord, si nos expériences sur uranium appauvri ont permis de décider de la gamme spectrale en faveur de l'UV-visible, elles ont été menées sur un dispositif optimisé pour le VUV, et dont l'adaptation à l'UV-visible pourrait grandement en augmenter les performances pour cette gamme spectrale. Ainsi, de nouvelles expériences sont nécessaires pour modifier ce dispositif et évaluer ainsi précisément les performances atteignables quant à la détection d'impuretés dans l'uranium dans les conditions expérimentales permises par le choix de l'UV-visible.

D'autre part, il serait pertinent de pouvoir élargir la démarche de transfert d'étalonnage que nous avons mise en œuvre à des matrices pour lesquelles la mesure des caractéristiques de l'ablation et du plasma serait difficile à réaliser directement, comme cela peut être le cas des matériaux nucléaires. Pour cela, nous avons tenté de corrélérer empiriquement ces caractéristiques aux propriétés physico-chimiques des matériaux par des méthodes chimiométriques. Des résultats encourageants ont pu être obtenus pour la masse ablatée, mais pas pour les caractéristiques du plasma. Cela peut aussi bien être dû à une trop grande imprécision de nos mesures qu'à un problème plus fondamental : peut-être les propriétés physico-chimiques que nous avons utilisées ne sont-elles pas les bonnes, ou peut-être n'existe-t-il pas une unique loi simple permettant de prédire les caractéristiques du plasma pour de nombreux métaux différents. Il pourrait alors être plus judicieux de séparer ces métaux en plusieurs familles selon des critères qui restent à définir. Quoiqu'il en soit, un travail plus exhaustif sur ces prédictions requerrait vraisemblablement d'acquérir des données sur davantage de matériaux, voire dans des conditions expérimentales différentes.

En ce qui concerne la caractérisation du plasma, il est évident que la méthode du dépôt que nous avons mise au point peut être améliorée : son protocole, pour l'instant très simple, mène à un résidu peu homogène et dont la densité peut varier significativement en fonction de l'état de surface du matériau. Ces deux problèmes peuvent susciter des biais dans la caractérisation du plasma, aussi bien au sein d'un même échantillon que de l'un à l'autre. Nous avons pu nous affranchir de ce biais par un traitement adéquat des spectres acquis, mais il pourrait être intéressant de le traiter directement par l'emploi d'un protocole expérimental plus contrôlé et répétable. Cela pourrait notamment permettre de généraliser plus facilement la méthode à des matériaux différents.

En outre, la démarche de transfert d'étalonnage proprement dite reste à compléter : d'une part, il conviendrait de vérifier que la caractérisation du plasma à partir de raies du fer permet de corriger des étalonnages de tous types d'impuretés métalliques, et pas seulement du fer. La vérification que nous avons pu faire des hypothèses d'équilibre thermodynamique permet d'être optimiste quant à ce point. D'autre part, il nous a été impossible de corriger les effets de matrice apparaissant entre le titane et les autres matériaux étudiés, pour des raisons qui restent pour le moment difficiles à élucider mais qui pourraient être liées à une imprécision des mesures de masse ablatée ou des caractéristiques du plasma. La vérification de ces deux points devra notamment passer par de nouvelles campagnes d'étalonnages d'impuretés métalliques diverses dans plusieurs matrices, afin de compléter les données acquises en cette fin de thèse.

## Annexe A : Composition des matériaux de référence certifiés

Matrice Référence	Aluminium				Cuivre			Nickel			Acier			Titane				Matrice Référence																	
	51600H2 637C/01	01002 311/01	124/04 35831	68404 198 F	CT1	CT2	CT3	CT4	CT5	B7011	B7012	B7004	F294	1155	BSCA316-3	EERM 285-1	BS85D		IRS101704	BS26	BS180	BS181	IA271A	BS122	BS151-1										
Composition % massique																		Composition % massique																	
Ag																									Ag										
Al	98.35	95.23	81.41	98.52	99.07	97.49	95.08	98.73	98.00	99.99	0.057	0.042	0.026	0.016	0.006	1.2	1.25	1.64	0.05	0.004	0.199	0.13	0.05	0.002	0.075	0.066	5.28	0.004	6.11	Al					
As	0.005										0.32	0.22	0.11	0.05	0.006					0.006	0.0056	0.006								As					
B			2E-04								0.024	0.033	9E-04	0.004	0.011					0.0005	0.0044	6E-04				0.004	0.008			0.01	B				
Be																																Be			
Bi	0.011										0.018	0.013	0.007	0.004	0.001				0.0005												Bi				
C																0.095	0.16	0.01		0.0445	0.018	0.0489	0.049	0.13	0.005	0.017	0.016	0.026	0.005	0.062	C				
Ca																				0.003		4E-04									Ca				
Cd																																Cd			
Ce																																Ce			
Co											0.051	0.033	0.013	0.011	0.006	17	17	0.06	0.51	0.109	0.22	0.065	0.97		0.015	0.04				0.061	Co				
Cr	0.017	0.351	0.062	0.095	0.051	0.002	0.03	0.03	0.03	0.03	19.7	19.65	19.6	0.04	18.37	17.49	14.63	17.09	0.6	0.037	0.005	0.029	0.016	1.22	0.07	0.037	0.005	0.029	0.016	1.22	0.07	Cr			
Cu	0.111	0.379	4.33	0.044	0.053	0.065	0.4	0.02	0.1	0.005	97.77	98.44	98.95	98.77	98.42	0.065	0.11	0.14	0.11	0.175	0.43	0.45	0.14	0.037	0.038	0.024	0.004	0.04	0.073	0.04	0.073	Cu			
Fe	0.356	0.377	0.076	0.21	0.145	0.558	0.81	0.11	0.41	0.001	0.17	0.1	0.083	0.045	0.016	0.34	0.25	0.97	0.06	64.31	66.14	55.32	67.64	95.60	0.055	0.009	0.114	0.31	1.19	0.22	0.22	Fe			
H																										0.006	0.004	0.013					H		
Hf																																Hf			
Ga																																Ga			
Ge	0.011	0.05																														Ge			
La																																La			
Mg	0.093	1.468	1.66	0.34	0.056	0.208	1.36	0.93	0.01							0.16	0.53	0.08	0.1	1.619	1.6	1.016	1.69	0.62	0.006	0.024	0.04	0.002	2.02	0.065	0.005	Mg			
Mn	0.154	0.304	0.305	0.42	0.054	0.108	0.69	0.03	1.15							0.2	0.39	0.06		2.26	2.04	1.102	0.59	0.06	0.028	0.01	0.028	0.011	1.15	0.067	0.067	Mn			
Mo																				0.04	0.058					0.005	0.004	0.004	0.012	0.01	0.02	0.02	Mo		
N																																N			
Na																																Na			
Nb																										0.01	0.037	0.019		0.01	0.068	0.01	0.068	Nb	
Ni	0.119	0.103	0.203	0.05	0.059	0.058			0.02		0.48	0.29	0.12	0.049	0.01	58.17	57.99	74.64	98.99	12.35	11.26	24.68	10.03	2.62	0.002	0.016	0.009	0.035	0.008	0.073	0.073	Ni			
O																					0.0026			0.001		0.069	0.077	0.067	0.16	0.09	0.191	0.191	O		
P											0.082	0.059	0.038	0.02	0.006					0.02	0.027	0.0114	0.025	0.01							0.009	0.009	P		
Pb	0.114	0.02	0.052	0.042	0.023	0.08			0.02		0.013	0.086	0.31	0.88	1.48					0.001		0.0008	4E-04									Pb			
Pd																										0.142	0.04					0.15	0.15	Pd	
Ru																										0.047	0.031					0.07	0.07	Ru	
S											0.054	0.036	0.012	0.006	0.002					0.0175	0.024	0.0027	0.024	0.02	0.001						0.008	0.008	S		
Sb	0.027		0.04								0.33	0.24	0.11	0.049	0.01					0.0018	0.0013	0.001											Sb		
Se											0.062	0.041	0.018	0.011	0.007																		Se		
Si	0.35	1.569	10.94	0.055	0.105	1.1	1.33	0.05	0.16	0.002						1.02	0.39	0.17	0.09	0.5093	0.49	0.531	0.55	0.15	0.01						0.057	0.057	Si		
Sn	0.007	0.002	0.024						0.02		0.24	0.14	0.07	0.025	0.007										0.025	0.026	0.016	2.49	0.019	0.076	0.076	Sn			
Ta																																	0.079	0.079	Ta
Te																																		Te	
Ti	0.128	0.065	0.23	0.09	0.051	0.166	0.06	0.06	0.065		0.053	0.036	0.022	0.011	0.006	2.05	2.28	2.63	0.03			2.01	0.48		99.11	99.37	99.32	91.51	93.19	88.18	88.18	Ti			
V	0.015	0.029	0.125	0.059	0.045						0.05	0.063	0.26	0.134						0.11	0.05	0.26	0.06		0.02	0.045	0.019	0.09	0.5	4.12	4.12	V			
W																										0.57	0.017	0.037				0.51	0.075	W	
Y																										0.001	0.002					0.009	0.009	Y	
Zn	0.113	0.001	0.3	0.075	0.052	0.111	0.24	0.04	0.02		0.28	0.19	0.11	0.045	0.01										0.005	0.018	0.016	0.015	0.01	0.068	0.068	0.068	Zn		
Zr	0.015	0.052	0.239																															Zr	

## Annexe B : Paramètres spectroscopiques des raies étudiées

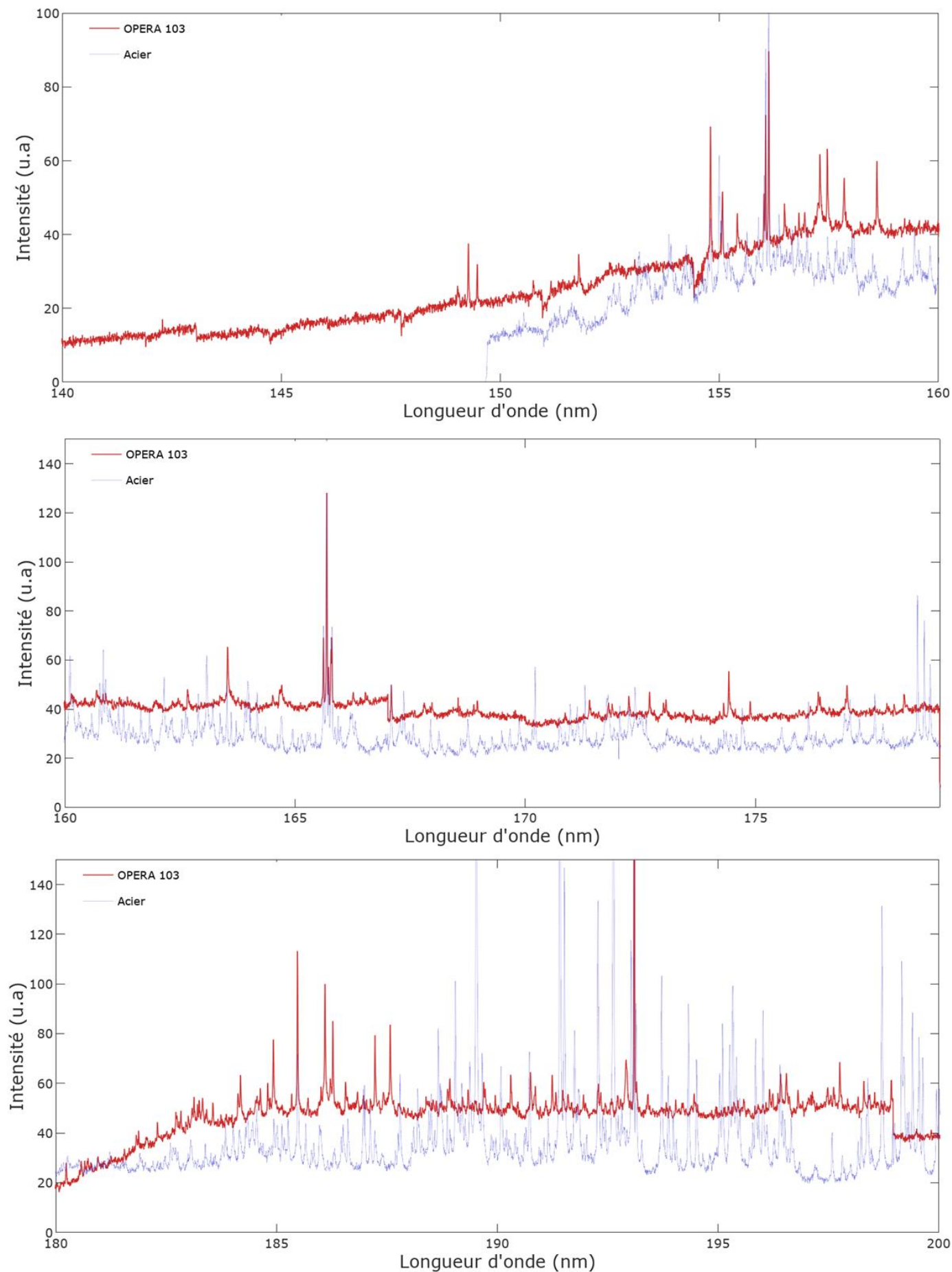
Espèce	longueur d'onde nm	$E_j$ eV	$E_i$ eV	$g_j$	$g_i$	$A_{ij}$ $10^8 \text{ s}^{-1}$	$g_i A_{ij}$ $10^8 \text{ s}^{-1}$	Incertitude	Élargissement Stark* nm
Fe I	371,99	0	3,332	9	11	0,162	1,782	A	
	372,26	0,0873	3,417	5	5	0,0497	0,2485	A	
	372,76	0,958	4,28	7	5	0,224	1,12	A	
	373,24	2,2	5,52	5	5	0,269	1,345	B+	
	373,35	0,11	3,43	3	3	0,0648	0,1944	B+	
	373,49	0,859	4,18	11	11	0,901	9,911	A	$0,009 \pm 0,002$
	373,71	0,0516	3,368	7	9	0,141	1,269	A	
	374,83	0,11	3,417	3	5	0,0915	0,4575	A	
	374,95	0,915	4,22	9	9	0,763	6,867	A	
	375,82	0,958	4,256	7	7	0,634	4,438	A	
	376,38	0,99	4,283	5	5	0,544	2,72	A	
	376,55	3,24	6,53	13	15	0,951	14,265	B+	$0,009 \pm 0,002$
	376,72	1,01	4,3	3	3	0,639	1,917	A	$0,009 \pm 0,002$
	378,79	1,011	4,283	3	5	0,129	0,645	A	$0,009 \pm 0,002$
	379,5	0,99	4,256	5	7	0,115	0,805	A	
	379,75	3,237	6,501	13	13	0,457	5,941	B+	
	379,85	0,915	4,178	9	11	0,0323	0,3553	A	
	379,95	0,958	4,22	7	9	0,0731	0,6579	A	
	381,58	1,48	4,73	9	7	1,12	7,84	A	$0,014 \pm 0,003$
	382,04	0,859	4,1	11	9	0,667	6,003	A	
	382,44	0	3,241	9	7	0,0283	0,1981	A	
	382,78	1,56	4,8	7	5	1,05	5,25	A	
384,1	1,608	4,835	5	3	1,36	4,08	B+		
384,33	3,05	6,27	9	7	0,37	2,59	B		
385,64	0,052	3,27	7	5	0,0464	0,232	A		
385,99	0	3,21	9	9	0,0969	0,8721	A		
Ti I	372,46	1,502	4,831	9	9	0,91	8,19	D	
	372,52	1,067	4,394	5	3	0,73	2,19	D	
	372,98	0	3,323	5	5	0,493	2,465	A	
	374,11	0,0211	3,334	7	7	0,481	3,367	A	
	375,29	0,048	3,351	9	9	0,581	5,229	A	
Ti II	375,93	0,607	3,904	8	8	0,94	7,52	C	
	376,13	0,574	3,869	6	6	1,2	7,2	A	$0,017^{**}$

Les données sont issues de la base de données NIST [16], sauf l'élargissement Stark, issu de [104] pour le fer et de [164] pour le titane. Les incertitudes portent sur le coefficient  $A_{ij}$  : A :  $\leq 3\%$  ; B+ :  $\leq 7\%$  ; B :  $\leq 10\%$  ; C :  $\leq 25\%$  ; D :  $\leq 50\%$ .

\* élargissement donné à une densité électronique égale à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et à une température de 8000 K.

\*\* L'incertitude n'est pas précisée dans la référence.

## Annexe C : Spectres VUV des échantillons OPERA 103 (uranium) et 1155 (acier)



# Bibliographie

- [1] J. Picard, "Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides," Dijon, 2015.
- [2] D. L'Hermite and J.-B. Sirven, "LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser," *Ref : TIP630WEB - "Techniques d'analyse,"* 10-Jun-2015. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42390210-spectrometries/download/p2870/lib-spectrometrie-d-emission-optique-de-plasma-induit-par-laser.html>. [Accessed: 12-Apr-2018].
- [3] R. Saad, "Études physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires," Université de Bordeaux, 2014.
- [4] L. Mercadier, "Spectroscopie de plasma induit par laser pour l'analyse des composants face au plasma de tokamaks: étude paramétrique et mesures autocalibrées," Aix Marseille 2, 2011.
- [5] J. P. Singh and S. N. Thakur, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier, 2007.
- [6] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, no. 12, pp. 335–366, Dec. 2010, doi: 10.1366/000370210793561691.
- [7] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4, pp. 347–419, Apr. 2012, doi: 10.1366/11-06574.
- [8] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, Eds., *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [9] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [10] J.-M. MERMET, "Systèmes dispersifs en spectrométrie atomique," *Ref : TIP520WEB - "Optique Photonique,"* 10-Mar-2002. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/fondamentaux-de-l-optique-42448210/systemes-dispersifs-en-spectrometrie-atomique-p2660/>. [Accessed: 18-Sep-2018].
- [11] E. Iordanova, J. M. Palomares, A. Gamero, A. Sola, and J. J. A. M. van der Mullen, "A novel method to determine the electron temperature and density from the absolute intensity of line and continuum emission: application to atmospheric microwave induced Ar plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 15, p. 155208, Jul. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/15/155208.
- [12] K. Campbell, "A promising tool for Nuclear Safeguards : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Actin. Res. Q.*, pp. 16–19, 2018.
- [13] S. W. Hudson, J. Craparo, R. De Saro, and D. Apelian, "Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in Molten Metal Processing," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 48, no. 5, pp. 2731–2742, Oct. 2017, doi: 10.1007/s11663-017-1032-7.
- [14] R. C. Wiens *et al.*, "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests," *Space Sci. Rev.*, vol. 170, no. 1, pp. 167–227, Sep. 2012, doi: 10.1007/s11214-012-9902-4.
- [15] R. C. Wiens *et al.*, "The SuperCam Remote Sensing Instrument Suite for Mars 2020," Mar. 2016.
- [16] "NIST: Atomic Spectra Database Lines Form." [Online]. Available: [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html). [Accessed: 16-Mar-2017].
- [17] H. R. Griem, "Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy," *Phys. Rev.*, vol. 131, no. 3, pp. 1170–1176, Aug. 1963, doi: 10.1103/PhysRev.131.1170.
- [18] C. Aragón and J. A. Aguilera, "Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 9, pp. 893–916, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.05.010.
- [19] C. Aragón, J. Bengoechea, and J. A. Aguilera, "Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 619–628, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00172-0.
- [20] J. Bengoechea, J. A. Aguilera, and C. Aragón, "Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of Stark broadening parameters," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 1, pp. 69–80, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.sab.2005.11.003.

- [21] J.-B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, and S. Gossé, "Towards the determination of the geographical origin of yellow cake samples by laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, no. 4, pp. 451–459, 2009, doi: 10.1039/B821405K.
- [22] I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, and J. D. Winefordner, "Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 54, no. 3–4, pp. 491–503, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0584-8547(99)00004-X.
- [23] "IUPAC Gold Book." [Online]. Available: <https://goldbook.iupac.org/index.html>. [Accessed: 20-Oct-2017].
- [24] J. A. Aguilera, C. Aragón, V. Madurga, and J. Manrique, "Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 993–998, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.07.007.
- [25] M. El Rakwe, "Approches multivariées innovantes pour le traitement des spectres d'émission de plasmas produits par laser. Application à l'analyse chimique en ligne par LIBS en milieu nucléaire," Paris 6, 2016.
- [26] R. Bruder, "Etude et Développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour l'analyse de terrain : un exemple d'application aux œuvres d'art," Paris 6, 2008.
- [27] C. Chaléard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J. L. Lacour, and C. Geertsen, "Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation Optical Emission Spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 12, no. 2, pp. 183–188, 1997, doi: 10.1039/A604456E.
- [28] K. H. Lepore *et al.*, "Matrix Effects in Quantitative Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of Rock Powders Doped with Cr, Mn, Ni, Zn, and Co," *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 4, pp. 600–626, Apr. 2017, doi: 10.1177/0003702816685095.
- [29] R. R. Montgomery and J. E. Benkstein, "SRM NIST standard reference materials 2018 catalog," National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, NIST SP 260-176-2018, Jan. 2018.
- [30] E. F. Cromwell and P. Arrowsmith, "Fractionation Effects in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," *Appl. Spectrosc.*, vol. 49, no. 11, pp. 1652–1660, Nov. 1995, doi: 10.1366/0003702953965713.
- [31] W. T. Chan and R. E. Russo, "Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 46, no. 11, pp. 1471–1486, Jan. 1991, doi: 10.1016/0584-8547(91)80199-D.
- [32] E. M. Cahoon and J. R. Almirall, "Wavelength dependence on the forensic analysis of glass by nanosecond 266 nm and 1064 nm laser induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 49, no. 13, pp. C49–C57, May 2010, doi: 10.1364/AO.49.000C49.
- [33] C. Barnett, E. Cahoon, and J. R. Almirall, "Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1016–1023, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.07.002.
- [34] M. A. Kasem, J. J. Gonzalez, R. E. Russo, and M. A. Harith, "LIBS analysis of artificial calcified tissues matrices," *Talanta*, vol. 108, pp. 53–58, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.02.062.
- [35] A. Lisovski *et al.*, "LIBS for tungsten diagnostics in vacuum: Selection of analytes," *J. Nucl. Mater.*, vol. 463, pp. 923–926, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.11.096.
- [36] C. Geertsen *et al.*, "Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure—implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 9, no. 1, pp. 17–22, 1994, doi: 10.1039/JA9940900017.
- [37] M. Singh, A. Sarkar, X. Mao, and R. E. Russo, "Direct compositional quantification of (U-Th)O<sub>2</sub> - MOX nuclear fuel using ns-UV-LIBS and chemometric regression models," *J. Nucl. Mater.*, vol. 484, pp. 135–140, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.11.025.
- [38] R. E. Russo, X. L. Mao, J. H. Yoo, and J. J. Gonzalez, "Chapter 3 - Laser Ablation," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, J. P. Singh and S. N. Thakur, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2007, pp. 49–82.
- [39] L. M. Cabalín and J. J. Laserna, "Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 5, pp. 723–730, May 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(98)00107-4.
- [40] B. Sallé *et al.*, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 9, pp. 1413–1422, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.sab.2004.06.006.
- [41] M. da S. Gomes, D. Santos, L. C. Nunes, G. G. A. de Carvalho, F. de Oliveira Leme, and F. J. Krug, "Evaluation of grinding methods for pellets preparation aiming at the analysis of plant materials by laser induced breakdown spectroscopy," *Talanta*, vol. 85, no. 4, pp. 1744–1750, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.talanta.2011.06.069.



- [42] J. M. Anzano, M. A. Villoria, A. Ruíz-Medina, and R. J. Lasheras, "Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: Effects of the matrix and simultaneous determination," *Anal. Chim. Acta*, vol. 575, no. 2, pp. 230–235, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.aca.2006.05.077.
- [43] S. C. Jantzi and J. R. Almirall, "Elemental Analysis of Soils Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Multivariate Discrimination: Tape Mounting as an Alternative to Pellets for Small Forensic Transfer Specimens," *Appl. Spectrosc.*, vol. 68, no. 9, pp. 963–974, Sep. 2014.
- [44] B. C. Windom and D. W. Hahn, "Laser ablation —laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, no. 12, pp. 1665–1675, 2009, doi: 10.1039/B913495F.
- [45] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, "Effect of target composition on the emission enhancement observed in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 2, pp. 312–323, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.sab.2007.11.006.
- [46] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, "New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 8, pp. 960–964, Aug. 1999.
- [47] V. Palleschi, E. Tognoni, A. Ciucci, and S. Rastelli, "Method for quantitative analysis of atomic components of materials by LIBS spectroscopy measurements," US6657721B1, 02-Dec-2003.
- [48] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2009.11.006.
- [49] D. Bulajic *et al.*, "A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 339–353, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00398-6.
- [50] J. A. Aguilera, C. Aragón, G. Cristoforetti, and E. Tognoni, "Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 7, pp. 685–689, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.06.002.
- [51] M. Corsi *et al.*, "Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 5, pp. 723–735, May 2004, doi: 10.1016/j.sab.2004.02.001.
- [52] B. Sallé, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, and G. Manhès, "Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 3, pp. 301–313, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.sab.2006.02.003.
- [53] M. Corsi *et al.*, "Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, pp. 6133–6137, Oct. 2003, doi: 10.1364/AO.42.006133.
- [54] M. D. Assefa, A. K. Chaubey, A. Taddess, and A. Y. Hibstie, "Relative Determination of Micronutrients of Different Species of Teff (*Eragrostis*) Seeds of Ethiopia Origin by Calibration Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy Techniques," *Adv. J. Food Sci. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 332–338, Mar. 2013, doi: 10.19026/ajfst.5.3266.
- [55] M. Corsi, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, "Calibration Free Laser Induced Plasma Spectroscopy: A New Method for Combustion Products Analysis," *Clean Air*, vol. 3, no. 1, pp. 69–79, Jan. 2002, doi: 10.1080/15614410211845.
- [56] R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. D. Pascale, G. S. Senesi, and A. D. Giacomo, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results," *Sensors*, vol. 10, no. 8, pp. 7434–7468, Aug. 2010, doi: 10.3390/s100807434.
- [57] V. Lazic, L. Caneve, F. Colao, R. Fantoni, L. Fornarini, and V. Spizzichino, "Quantitative elemental analyses of archaeological materials by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) - An overview," presented at the Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2005, vol. 5857, pp. 1–12, doi: 10.1117/12.612510.
- [58] J. Hermann, "System and method for quantitative analysis of the elemental composition of a material by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)," US8942927B2, 27-Jan-2015.
- [59] E. Grifoni, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, F. Poggialini, and V. Palleschi, "From Calibration-Free to Fundamental Parameters Analysis: A comparison of three recently proposed approaches," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 124, no. Supplement C, pp. 40–46, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.sab.2016.08.022.

- [60] C. Aragón and J. A. Aguilera, "CSigma graphs: A new approach for plasma characterization in laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 149, pp. 90–102, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jqsrt.2014.07.026.
- [61] C. Aragón and J. A. Aguilera, "Quantitative analysis by laser-induced breakdown spectroscopy based on generalized curves of growth," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 110, pp. 124–133, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.06.010.
- [62] G. H. Cavalcanti, D. V. Teixeira, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, L. Pardini, and V. Palleschi, "One-point calibration for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 87, no. Supplement C, pp. 51–56, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.05.016.
- [63] J. Blaise and L. J. Radziemski, "Energy levels of neutral atomic uranium (UI)," *JOSA*, vol. 66, no. 7, pp. 644–659, 1976.
- [64] J. Blaise, M. Fred, and R. G. Gutmacher, "Atomic spectrum of plutonium," Argonne National Lab., ANL--83-95, 1984.
- [65] R. N. Feudale, N. A. Woody, H. Tan, A. J. Myles, S. D. Brown, and J. Ferré, "Transfer of multivariate calibration models: a review," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 64, no. 2, pp. 181–192, Nov. 2002, doi: 10.1016/S0169-7439(02)00085-0.
- [66] R. K. H. Galvão, S. F. C. Soares, M. N. Martins, M. F. Pimentel, and M. C. U. Araújo, "Calibration transfer employing univariate correction and robust regression," *Anal. Chim. Acta*, vol. 864, pp. 1–8, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.aca.2014.10.001.
- [67] T. Fearn, "REVIEW: Standardisation and calibration transfer for near infrared instruments: a review," *J. Infrared Spectrosc.*, vol. 9, no. 4, pp. 229–244, Nov. 2001, doi: 10.1255/jnirs.309.
- [68] H. Mark and J. Workman Jr, "Calibration Transfer," 2013. [Online]. Available: <http://www.spectroscopyonline.com/calibration-transfer-0>. [Accessed: 13-Mar-2017].
- [69] C. López-Moreno, S. Palanco, and J. J. Laserna, "Quantitative analysis of samples at high temperature with remote laser-induced breakdown spectrometry using a room-temperature calibration plot," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 1034–1039, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.05.037.
- [70] C. López-Moreno, S. Palanco, and J. J. Laserna, "Calibration transfer method for the quantitative analysis of high-temperature materials with stand-off laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 20, no. 11, pp. 1275–1279, Oct. 2005, doi: 10.1039/B508528D.
- [71] J. Yang, X. Li, H. Lu, J. Xu, and H. Li, "An LIBS quantitative analysis method for alloy steel at high temperature based on transfer learning," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 33, no. 7, pp. 1184–1195, Jul. 2018, doi: 10.1039/C8JA00069G.
- [72] T. Boucher *et al.*, "Calibration Transfer of LIBS Spectra to Correct for Mars-Earth Lab Differences," presented at the Lunar and Planetary Science Conference, 2015, vol. 46, p. 2773.
- [73] N. B. Zorov, A. A. Gorbatenko, T. A. Labutin, and A. M. Popov, "A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 8, pp. 642–657, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.04.009.
- [74] J. C. D. Rosado, "Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2013.
- [75] T. A. Labutin *et al.*, "Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 99, pp. 94–100, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.06.021.
- [76] L. Xu, V. Bulatov, V. V. Gridin, and I. Schechter, "Absolute analysis of particulate materials by laser-induced breakdown spectroscopy," *Anal. Chem.*, vol. 69, no. 11, pp. 2103–2108, 1997.
- [77] F. J. Fortes, M. Cortés, M. D. Simón, L. M. Cabalín, and J. J. Laserna, "Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 554, no. 1–2, pp. 136–143, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.aca.2005.08.081.
- [78] J. A. Bolger, "Semi-Quantitative Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Mineral Drill Core," *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, no. 2, pp. 181–189, Feb. 2000, doi: 10.1366/0003702001949375.
- [79] S. M. Clegg, E. Sklute, M. D. Dyar, J. E. Barefield, and R. C. Wiens, "Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 1, pp. 79–88, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2008.10.045.

- [80] S. I. Gornushkin, I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples," *Appl. Spectrosc.*, vol. 56, no. 4, pp. 433–436, Apr. 2002, doi: 10.1366/0003702021955088.
- [81] J.-S. Huang, C.-B. Ke, and K.-C. Lin, "Matrix effect on emission/current correlated analysis in laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 3, pp. 321–326, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.sab.2003.12.007.
- [82] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, and R. Niessner, "Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 14, pp. 1957–1968, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(98)00238-9.
- [83] U. Panne, M. Clara, C. Haisch, and R. Niessner, "Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II. Process analysis," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 14, pp. 1969–1981, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(98)00239-0.
- [84] V. Piscitelli S, M. A. Martínez L., A. J. Fernández C., J. J. González, X. L. Mao, and R. E. Russo, "Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: Experimental study of lead emission intensity dependence on the wavelengths and sample matrix," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 2, pp. 147–154, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2008.11.008.
- [85] J. A. M. van der Mullen, "On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas—I. Thermodynamic equilibrium considered on the elementary level," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 44, no. 11, pp. 1067–1080, Jan. 1989, doi: 10.1016/0584-8547(89)80107-7.
- [86] J. A. M. van der Mullen, "Excitation equilibria in plasmas; a classification," *Phys. Rep.*, vol. 191, no. 2, pp. 109–220, Jul. 1990, doi: 10.1016/0370-1573(90)90152-R.
- [87] G. Cristoforetti *et al.*, "Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 86–95, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2009.11.005.
- [88] J. A. Aguilera and C. Aragón, "Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions.: Comparison of local and spatially integrated measurements," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 12, pp. 1861–1876, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.sab.2004.08.003.
- [89] J. A. Aguilera, C. Aragón, and J. Bengoechea, "Spatial characterization of laser-induced plasmas by deconvolution of spatially resolved spectra," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, pp. 5938–5946, Oct. 2003, doi: 10.1364/AO.42.005938.
- [90] C. Aragón and J. A. Aguilera, "Determination of the local electron number density in laser-induced plasmas by Stark-broadened profiles of spectral lines. Comparative results from H  $\alpha$ , Fe I and Si II lines," *Spectrochim. Acta*, vol. 65, pp. 395–400, May 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.03.020.
- [91] J. A. Aguilera and C. Aragón, "Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 7, pp. 784–792, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.04.012.
- [92] T. Fujimoto and R. W. P. McWhirter, "Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy," *Phys. Rev. A*, vol. 42, no. 11, pp. 6588–6601, Dec. 1990, doi: 10.1103/PhysRevA.42.6588.
- [93] W. L. Wiese, "Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas: techniques and required data," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 46, no. 6, pp. 831–841, Jan. 1991, doi: 10.1016/0584-8547(91)80084-G.
- [94] J. A. Aguilera and C. Aragón, "Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 4, pp. 378–385, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.sab.2007.03.024.
- [95] J. A. Aguilera and C. Aragón, "A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure," *Appl. Phys. A*, vol. 69, no. 1, pp. S475–S478, Dec. 1999, doi: 10.1007/s003390051443.
- [96] J. A. Aguilera and C. Aragón, "Characterization of laser-induced plasma during its expansion in air by optical emission spectroscopy: Observation of strong explosion self-similar behavior," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 97, pp. 86–93, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.04.013.
- [97] J. A. Aguilera and C. Aragón, "Apparent excitation temperature in laser-induced plasmas," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 59, no. 1, p. 210, 2007, doi: 10.1088/1742-6596/59/1/046.

- [98] MA Qianli, "Thèse : Structure et dynamique du plasma induit par laser en propagation dans un gaz ambiant d'argon." 2012.
- [99] M. L. Shah, A. K. Pulhani, G. P. Gupta, and B. M. Suri, "Quantitative elemental analysis of steel using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 51, no. 20, pp. 4612–4621, Jul. 2012, doi: 10.1364/AO.51.004612.
- [100] N. Konjević, M. Ivković, and S. Jovićević, "Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 8, pp. 593–602, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.03.009.
- [101] N. Konjević, 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)," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 31, no. 3, pp. 819–927, 2002.
- [102] J. V. Sullivan and A. Walsh, "High intensity hollow-cathode lamps," *Spectrochim. Acta*, vol. 21, no. 4, pp. 721–726, Apr. 1965, doi: 10.1016/0371-1951(65)80027-3.
- [103] A. Sarkar and M. Singh, "Laser-induced plasma electron number density: Stark broadening method versus the Saha–Boltzmann equation," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 19, no. 2, p. 025403, 2017, doi: 10.1088/2058-6272/19/2/025403.
- [104] J. A. Aguilera, J. Bengoechea, and C. Aragón, "Curves of growth of spectral lines emitted by a laser-induced plasma: influence of the temporal evolution and spatial inhomogeneity of the plasma," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 58, no. 2, pp. 221–237, 2003.
- [105] B. Sallé *et al.*, "Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138–139, pp. 302–305, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00495-4.
- [106] A. B. Gojani and J. J. Yoh, "New ablation experiment aimed at metal expulsion at the hydrodynamic regime," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 22, pp. 9268–9272, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.07.019.
- [107] L. M. Cabalín, A. González, V. Lazic, and J. J. Laserna, "Laser-induced breakdown spectroscopy of metals covered by water droplets," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 74–75, pp. 95–102, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.sab.2012.06.038.
- [108] M. López-Claros, J. M. Vadillo, and J. J. Laserna, "Determination of plasma ignition threshold fluence during femtosecond single-shot laser ablation on metallic samples detected by optical emission spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 30, no. 8, pp. 1730–1735, 2015, doi: 10.1039/C5JA00076A.
- [109] S. Zhang, B. Zhang, W. Hang, and B. Huang, "Chemometrics and theoretical approaches for evaluation of matrix effect in laser ablation and ionization of metal samples," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 107, pp. 17–24, May 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.02.009.
- [110] S. A. Irimiciuc, S. Gurlui, G. Bulai, P. Nica, M. Agop, and C. Focsa, "Langmuir probe investigation of transient plasmas generated by femtosecond laser ablation of several metals: Influence of the target physical properties on the plume dynamics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 417, pp. 108–118, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.055.
- [111] T. A. Labutin, A. M. Popov, V. N. Lednev, and N. B. Zorov, "Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 938–949, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.07.033.
- [112] M. Z. Butt, "Laser ablation characteristics of metallic materials: Role of Debye-Waller thermal parameter," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 60, p. 012068, Jun. 2014, doi: 10.1088/1757-899X/60/1/012068.
- [113] S. Messaoud Aberkane *et al.*, "Correlation between Fe–V–C alloys surface hardness and plasma temperature via LIBS technique," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 225–229, May 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.046.
- [114] S. Messaoud Aberkane, A. Bendib, K. Yahiaoui, S. Abdelli-Messaci, S. E. Amara, and M. A. Harith, "Effect of laser wavelength on the correlation between plasma temperature and surface hardness of Fe–V–C metallic alloys," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 113, pp. 147–151, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.09.012.
- [115] Z. Ramezani, S. M. R. Darbani, and A. E. Majd, "Effect of self-absorption correction on surface hardness estimation of Fe–Cr–Ni alloys via LIBS," *Appl. Opt.*, vol. 56, no. 24, p. 6917, Aug. 2017, doi: 10.1364/AO.56.006917.
- [116] W. Haynes, T. Bruno, and D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*. 2012.
- [117] E. J. Judge *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy measurements of uranium and thorium powders and uranium ore," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 83–84, pp. 28–36, May 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.03.002.

- [118] Y.-S. Kim *et al.*, "Determination of uranium concentration in an ore sample using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 74–75, pp. 190–193, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.sab.2012.06.029.
- [119] E. C. Jung, D. H. Lee, J.-I. Yun, J. G. Kim, J. W. Yeon, and K. Song, "Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 9–10, pp. 761–764, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.sab.2011.09.002.
- [120] P. Fichet, P. Mauchien, and C. Moulin, "Determination of Impurities in Uranium and Plutonium Dioxides by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 9, pp. 1111–1117, Sep. 1999, doi: 10.1366/0003702991947892.
- [121] A. Sarkar, D. Alamelu, and S. K. Aggarwal, "Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of uranium in thorium–uranium mixed oxide fuel materials," *Talanta*, vol. 78, no. 3, pp. 800–804, May 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2008.12.046.
- [122] K. R. Campbell *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy of light water reactor simulated used nuclear fuel: Main oxide phase," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 133, pp. 26–33, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.04.006.
- [123] M. Singh, A. Sarkar, J. Banerjee, and R. K. Bhagat, "Analysis of simulated high burnup nuclear fuel by laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 132, pp. 1–7, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.03.012.
- [124] K. R. Campbell *et al.*, "Phase discrimination of uranium oxides using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 134, pp. 91–97, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.05.007.
- [125] J. E. Barefield *et al.*, "Analysis of geological materials containing uranium using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 120, pp. 1–8, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.sab.2016.03.012.
- [126] B. T. Manard, E. M. Wylie, and S. P. Willson, "Analysis of Rare Earth Elements in Uranium Using Handheld Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (HH LIBS)," *Appl. Spectrosc.*, vol. 72, no. 11, pp. 1653–1660, Nov. 2018, doi: 10.1177/0003702818775431.
- [127] C. A. Akpovo, A. Ford, and L. Johnson, "Optimized LWIR enhancement of nanosecond and femtosecond LIBS uranium emission," *Appl. Phys. B*, vol. 122, no. 5, p. 154, May 2016, doi: 10.1007/s00340-016-6427-7.
- [128] A. Williams and S. Phongikaroon, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Measurement of Uranium in Molten Salt," *Appl. Spectrosc.*, vol. 72, no. 7, pp. 1029–1039, Jul. 2018, doi: 10.1177/0003702818760311.
- [129] V. Lavoine, "Utilisation de la Spectroscopie de Décharge Luminescente comme technique d'analyse novatrice pour doser les éléments carbone, hydrogène, oxygène, et azote dans les matériaux nucléaires," Université de Bourgogne, 2003.
- [130] V. Lavoine, H. Chollet, J.-C. Hubinois, S. Bourgeois, and B. Domenichini, "Optical interfaces in GD-OES system for vacuum far ultraviolet detection," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 18, no. 6, pp. 572–575, 2003, doi: 10.1039/B301235M.
- [131] B. A. Palmer, R. A. Keller, and R. J. Engleman, "Atlas of uranium emission intensities in a hollow cathode discharge," Los Alamos Scientific Lab., LA--8251-MS, 1980.
- [132] A. Williams, K. Bryce, and S. Phongikaroon, "Measurement of Cerium and Gadolinium in Solid Lithium Chloride–Potassium Chloride Salt Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)," *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 10, pp. 2302–2312, Oct. 2017.
- [133] D. Menut, P. Fichet, J.-L. Lacour, A. Rivoallan, and P. Mauchien, "Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, pp. 6063–6071, Oct. 2003, doi: 10.1364/AO.42.006063.
- [134] V. Detalle, "Analyse de l'homogénéité du combustible nucléaire MOX par Spectrométrie d'Emission optique sur Plasma Induit par Laser (SEPIL)," thesis, Lyon 1, 1999.
- [135] K. Urso *et al.*, "High-Temperature Corrosion Testing of Uranium Silicide Surrogates," *Nucl. Technol.*, vol. 196, no. 1, pp. 100–110, 2016.
- [136] H. Zheng, F. Y. Yueh, T. Miller, J. P. Singh, K. E. Zeigler, and J. C. Marra, "Analysis of plutonium oxide surrogate residue using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 9, pp. 968–974, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.06.005.
- [137] M. M. Tripathi, K. E. Eseller, F.-Y. Yueh, and J. P. Singh, "Multivariate calibration of spectra obtained by Laser Induced Breakdown Spectroscopy of plutonium oxide surrogate residues," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1212–1218, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.09.003.

- [138] J. Picard *et al.*, "Characterization of laser ablation of copper in the irradiance regime of laser-induced breakdown spectroscopy analysis," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 164–170, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.08.029.
- [139] L. Radziemski, D. A. Cremers, K. Benelli, C. Khoo, and R. D. Harris, "Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 2, pp. 237–248, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.sab.2004.12.007.
- [140] J.-C. Hubinois, "Adaptation d'un spectromètre d'émission optique à décharge lumineuse radiofréquence (RF-GD-OES) pour l'analyse des éléments légers," Université de Bourgogne, 2001.
- [141] V. Sturm, L. Peter, and R. Noll, "Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet," *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, no. 9, pp. 1275–1278, Sep. 2000.
- [142] M. A. Khater, "Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: State of the art," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 81, pp. 1–10, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.sab.2012.12.010.
- [143] I. Radivojevic, C. Haisch, R. Niessner, S. Florek, H. Becker-Ross, and U. Panne, "Microanalysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet," *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 6, pp. 1648–1656, Mar. 2004, doi: 10.1021/ac0351365.
- [144] L. Peter, V. Sturm, and R. Noll, "Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, pp. 6199–6204, Oct. 2003, doi: 10.1364/AO.42.006199.
- [145] J. Jasik, J. Heitz, J. D. Pedarnig, and P. Veis, "Vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy analysis of polymers," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 1128–1134, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.07.013.
- [146] I. Radivojevic, R. Niessner, C. Haisch, S. Florek, H. Becker-Ross, and U. Panne, "Detection of bromine in thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 3, pp. 335–343, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.sab.2004.01.003.
- [147] "Optical Materials." [Online]. Available: <https://www.newport.com/n/optical-materials>. [Accessed: 23-Jul-2019].
- [148] S. S. Zehra, J. T. Costello, P. Nicolosi, and P. Hayden, "Time-integrated and time-resolved VUV LIBS: a comparative study," in *Quantum Technologies 2018*, 2018, vol. 10674, p. 106741H, doi: 10.1117/12.2306459.
- [149] M. Pribula *et al.*, "Use of the near vacuum UV spectral range for the analysis of W-based materials for fusion applications using LIBS," *Phys. Scr.*, vol. T167, p. 014045, Feb. 2016, doi: 10.1088/0031-8949/T167/1/014045.
- [150] P. Veis, A. Marín-Roldán, and J. Krištof, "Simultaneous vacuum UV and broadband UV–NIR plasma spectroscopy to improve the LIBS analysis of light elements," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, no. 9, p. 095001, 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aad668.
- [151] A. Marín-Roldán, S. Manzoor, J. Krištof, and P. Veis, "Enlarged spectral range in Calibration Free - Laser Induced Breakdown Spectroscopy for the qualitative and quantitative analysis of a complex bone matrix," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 156, pp. 13–19, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.sab.2019.04.005.
- [152] F. Trichard *et al.*, "Evaluation of a compact VUV spectrometer for elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy: application to mine core characterization," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 32, no. 8, pp. 1527–1534, 2017, doi: 10.1039/C7JA00185A.
- [153] "Princeton Instruments - PIXIS-XO Direct Detection X-Ray Camera." [Online]. Available: <https://www.princetoninstruments.com/products/PIXIS-XO-XRay>. [Accessed: 30-Jul-2019].
- [154] "Kurucz Database." [Online]. Available: <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>. [Accessed: 16-Mar-2017].
- [155] M. L. Shah, B. M. Suri, and G. P. Gupta, "Spectroscopic measurements of plasma temperatures and electron number density in a uranium hollow cathode discharge lamp," *Eur. Phys. J. D*, vol. 69, no. 1, Jan. 2015, doi: 10.1140/epjd/e2014-50704-3.
- [156] Konjevic, "Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms." 1984.
- [157] J. Hermann, D. Grojo, E. Axente, C. Gerhard, M. Burger, and V. Craciun, "Ideal radiation source for plasma spectroscopy generated by laser ablation," *Phys. Rev. E*, vol. 96, no. 5, p. 053210, Nov. 2017, doi: 10.1103/PhysRevE.96.053210.
- [158] H. Fu, F. Dong, H. Wang, J. Jia, and Z. Ni, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) with Standard Reference Line for the Analysis of Stainless Steel," *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 8, pp. 1982–1989, Aug. 2017, doi: 10.1177/0003702817699410.
- [159] V. Detalle, R. Héon, M. Sabsabi, and L. St-Onge, "An evaluation of a commercial Échelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy,"

- Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 1011–1025, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00174-4.
- [160] L. St-Onge, V. Detalle, and M. Sabsabi, “Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 1, pp. 121–135, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00358-5.
- [161] C. Aragón, F. Peñalba, and J. A. Aguilera, “Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 879–887, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.05.015.
- [162] M. A. Ismail, H. Imam, A. Elhassan, W. T. Youniss, and M. A. Harith, “LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 4, pp. 489–494, 2004, doi: 10.1039/B315588A.
- [163] J. Lam, V. Motto-Ros, D. Misiak, C. Dujardin, G. Ledoux, and D. Amans, “Investigation of local thermodynamic equilibrium in laser-induced plasmas: Measurements of rotational and excitation temperatures at long time scales,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, no. Supplement C, pp. 86–92, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.07.013.
- [164] D. Tankosić, L. č. Popović, and M. S. Dimitrijević, “ELECTRON-IMPACT STARK BROADENING PARAMETERS FOR Ti II AND Ti III SPECTRAL LINES,” *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 77, no. 2, pp. 277–310, Mar. 2001, doi: 10.1006/adnd.2000.0856.
- [165] J. B. Simeonsson and A. W. Miziolek, “Spectroscopic studies of laser-produced plasmas formed in CO and CO<sub>2</sub> using 193, 266, 355, 532 and 1064 nm laser radiation,” *Appl. Phys. B*, vol. 59, no. 1, pp. 1–9, Jul. 1994, doi: 10.1007/BF01081722.
- [166] O. Barthélemy *et al.*, “Investigation of the State of Local Thermodynamic Equilibrium of a Laser-Produced Aluminum Plasma,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 59, no. 4, pp. 529–536, Apr. 2005, doi: 10.1366/0003702053641531.
- [167] J. Hermann, D. Grojo, E. Axente, and V. Craciun, “Local thermodynamic equilibrium in a laser-induced plasma evidenced by blackbody radiation,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 144, pp. 82–86, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.sab.2018.03.013.
- [168] A. M. El Sherbini, H. Hegazy, and Th. M. El Sherbini, “Measurement of electron density utilizing the H $\alpha$ -line from laser produced plasma in air,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 5, pp. 532–539, May 2006, doi: 10.1016/j.sab.2006.03.014.
- [169] A. M. EL Sherbini, A. M. Aboufotouh, and C. G. Parigger, “Electron number density measurements using laser-induced breakdown spectroscopy of ionized nitrogen spectral lines,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 125, pp. 152–158, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.sab.2016.10.003.
- [170] L. Pardini *et al.*, “On the determination of plasma electron number density from Stark broadened hydrogen Balmer series lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiments,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 88, no. Supplement C, pp. 98–103, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.05.030.
- [171] N. Idris, T. N. Usmawanda, K. Lahna, and M. Ramli, “Temperature estimation using Boltzmann plot method of many calcium emission lines in laser plasma produced on river clamshell sample,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1120, p. 012098, Nov. 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1120/1/012098.
- [172] Á. Villaseñor, C. Greatti, M. Bocconelli, and J. L. Todolí, “A dried droplet calibration approach for the analysis of solid samples through laser ablation – inductively coupled plasma mass spectrometry,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 32, no. 3, pp. 587–596, Mar. 2017, doi: 10.1039/C6JA00343E.
- [173] Á. Villaseñor, M. Bocconelli, and J. L. Todolí, “Quantitative elemental analysis of polymers through laser ablation – inductively coupled plasma by using a dried droplet calibration approach, DDCA,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 33, no. 7, pp. 1173–1183, Jul. 2018, doi: 10.1039/C8JA00055G.
- [174] D. Mampallil and H. B. Eral, “A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 252, pp. 38–54, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.cis.2017.12.008.
- [175] Ü. Aydın, P. Roth, C. D. Gehlen, and R. Noll, “Spectral line selection for time-resolved investigations of laser-induced plasmas by an iterative Boltzmann plot method,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1060–1065, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.08.003.
- [176] C. Aragón, F. Peñalba, and J. A. Aguilera, “Spatial characterization of laser-induced plasmas: distributions of neutral atom and ion densities,” *Appl. Phys. A*, vol. 79, no. 4–6, pp. 1145–1148, Sep. 2004, doi: 10.1007/s00339-004-2689-8.
- [177] M. Ivković and N. Konjević, “Stark width and shift for electron number density diagnostics of low temperature plasma: Application to silicon Laser Induced Breakdown Spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 131, pp. 79–92, May 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.03.015.

- [178] S. Pereck, "Les éléments chimiques." [Online]. Available: <https://www.elementschimiques.fr/>. [Accessed: 02-Oct-2019].
- [179] H.-J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, "Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *JOSA*, vol. 65, no. 6, pp. 742–744, Jun. 1975, doi: 10.1364/JOSA.65.000742.
- [180] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd," *Phys. Rev. B*, vol. 9, no. 12, pp. 5056–5070, Jun. 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.9.5056.
- [181] N. M. Butt, J. Bashir, B. T. M. Willis, and G. Heger, "Compilation of temperature factors of cubic elements," *Acta Crystallogr. A*, vol. 44, no. 3, pp. 396–399, 1988.
- [182] A. G. Fox and R. M. Fisher, "A summary of low-angle X-ray atomic scattering factors measured by the critical voltage effect in high energy electron diffraction," *Aust. J. Phys.*, vol. 41, no. 3, pp. 461–468, 1988.
- [183] "NIST: Atomic Spectra Database - Energy Levels Form." [Online]. Available: [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html). [Accessed: 30-Oct-2019].
- [184] J.-M. Mermet, "Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept?," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 2, pp. 166–182, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.sab.2007.11.029.





**Titre :** Développement de l'analyse élémentaire directe pour le contrôle de procédés d'élaboration de matériaux nucléaires

**Mots clés :** Spectroscopie, laser, LIBS, plasma, matériaux nucléaires, transfert d'étalonnage.

**Résumé :** Dans l'objectif d'optimiser les procédés de contrôle qualité de matériaux uranifères et plutonifères métalliques issus de lignes de production, la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) apparaît comme une technique adéquate : elle permet des analyses chimiques multi-élémentaires, rapides, à distance et sans préparation d'échantillon. Nos travaux ont donc pour objectif de développer cette technique pour quantifier des impuretés métalliques dans des matériaux nucléaires, à partir d'un développement analytique réalisé sur des simulants. Ils font suite à une autre thèse où une gamme spectrale particulière, le Vacuum UltraViolet, a été choisie pour son intérêt vis-à-vis de la détection de certains éléments légers dans de tels matériaux.

Toutefois, par des expériences sur uranium appauvri, nos travaux montrent que la gamme UV-visible est plus adéquate pour la détection des impuretés métalliques. La possibilité de transférer l'étalonnage d'un matériau vers un autre a ensuite été étudiée. À cette fin, le signal analytique est normalisé par trois paramètres : la masse ablatée par le laser, la température du plasma et sa densité électronique. Une méthode standardisée, basée sur un dépôt d'électrolyte en surface, a été développée pour mesurer ces paramètres le plus précisément possible dans différents matériaux. Ces mesures ont permis de mettre en œuvre le transfert d'étalonnage dans plusieurs d'entre eux, avec des performances analytiques comparables à l'étalonnage obtenu sur un unique matériau.

**Title :** Development of direct elemental analysis for process control of nuclear materials manufacturing

**Keywords :** Spectroscopy, laser, LIBS, plasma, nuclear materials, calibration transfer.

**Abstract :** In order to optimize the quality control processes of uranium and plutonium metals from nuclear industry production lines, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) appears as an efficient technique: it enables multi-element, fast and remote chemical analysis that require no sample preparation. Thus, the purpose of our work is to develop this technique towards the quantification of metal impurities in nuclear materials, with an analytical development achieved from surrogate materials. It follows another PhD thesis where a particular spectral band, Vacuum UltraViolet, has been chosen for its performance regarding the detection of several light elements in such materials.

However, after performing analysis of depleted uranium samples, our work shows that the UV-visible band is more suitable for the detection of metal impurities. Then, the possibility of transferring the calibration from one material to another has been studied. To achieve this, the analytical signal has been normalized using three parameters: the laser-ablated mass, the plasma temperature and its electronic density. A standardized method, based on the deposit of an electrolyte on the sample surface, has been developed in order to measure these parameters with as less biases as possible in several different materials. These measurements enabled us to implement the calibration transfer in several of them, with performances similar to a calibration obtained from a single material.