

Université du Québec
INRS - Énergie, Matériaux et Télécommunications

PLASMA CRÉÉ PAR LASER POUR L'ANALYSE DES MATÉRIAUX SOLIDES : AMÉLIORATION DE LA LIMITE DE DÉTECTION PAR EXCITATION SPECTRALE SÉLECTIVE

par

Christian Loïc Goueguel

Thèse présentée

pour l'obtention

du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)

en Sciences de l'Énergie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Barry L. Stansfield INRS-ÉMT
Examineur externe	María Dolores Calzada Universidad de Córdoba (Espagne)
Examineur externe	Denis Boudreau Université Laval
Codirecteur de recherche	François Vidal INRS-ÉMT
Directeur de recherche	Mohamed Chaker INRS-ÉMT

*À mes parents,
Lucien et Stéphanie*

Résumé

La spectrométrie des plasmas produits par laser ou LIBS (pour l'acronyme Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique permettant l'analyse multi-élémentaire sur tout type d'échantillon qu'il soit à l'état solide, liquide ou gazeux. Le principe consiste à focaliser un faisceau laser intense sur le matériau à analyser de manière à produire un plasma. L'émission du plasma d'ablation est ensuite analysée en utilisant la spectroscopie optique dans le domaine de l'UV-visible voire le proche infrarouge dans certaines applications. Le LIBS possède plusieurs avantages sur les autres techniques analytiques existantes, par exemple la possibilité de réaliser des analyses chimiques *in situ* en temps réel sans recourir à aucune préparation (voire très peu) des échantillons au préalable. Cependant, le LIBS souffre en règle générale de performances analytiques relativement faibles. Ce travail de thèse propose d'explorer l'utilisation d'impulsions laser accordables en longueur d'onde dans le but de développer des schémas d'excitation qui permettraient d'améliorer les performances analytiques du LIBS conventionnel.

Dans un premier temps, une étude paramétrique de l'approche « Resonance-Enhanced LIBS » (ou RELIBS) a été effectuée en utilisant deux lasers. En effet, l'approche RELIBS est basée sur l'excitation sélective, au moyen d'un laser accordable, d'un atome de l'un des éléments les plus abondants (i.e. matrice) dans un plasma d'ablation créé par un premier laser. Elle consiste alors à analyser l'émission des analytes induite par des collisions successives entre les différentes espèces présentes dans le plasma. Cette étude paramétrique, jamais réalisée auparavant, nous a conduit à montrer que l'effet RELIBS est optimal lorsque la fluence du laser d'ablation est relativement proche du seuil d'ablation. Bien que les performances analytiques

soient comparables à celles du LIBS, ce dernier résultat constitue toutefois le principal avantage du RELIBS, puisqu'il implique la possibilité de réaliser des analyses mettant en jeu une quantité de matière ablatée beaucoup plus faible qu'en LIBS conventionnel.

Par la suite, en utilisant également deux lasers, nous nous sommes attachés à étudier l'approche combinée LIBS-LIF (LIF pour l'acronyme Laser-Induced Fluorescence) qui est basée sur l'excitation spectrale d'un atome d'un élément spécifique (i.e. analyte) contenu dans le plasma généré par une première impulsion laser. Une étude détaillée de l'influence des paramètres expérimentaux comme la longueur d'onde, la fluence d'ablation et d'excitation et le délai entre les deux impulsions laser sur le signal fluorescence émis est présentée pour la première fois. Cette approche permet d'améliorer la limite de détection d'au moins 2 ordres de grandeur par rapport au LIBS conventionnel.

Finalement, nous avons développé et étudié une nouvelle approche à savoir le « Resonant LIBS » (ou RLIBS) qui s'inspire du schéma d'excitation du LIBS-LIF, sauf qu'une seule impulsion laser accordable est utilisée à la fois pour l'ablation et l'excitation sélective d'un élément à l'état de trace. L'étude du signal de fluorescence est effectuée pour différents paramètres expérimentaux tels que la longueur d'onde, le délai d'acquisition et la fluence laser. Nous montrons en particulier que l'effet RLIBS est optimal lorsque la fluence laser est très proche du seuil d'ablation du matériau. Cette étude nous a permis non seulement d'améliorer d'un ordre de grandeur la limite de détection par rapport au LIBS conventionnel, mais aussi de mettre en évidence le caractère peu destructif de l'analyse étant donné les très faibles fluences laser (de l'ordre du $J.cm^{-2}$) mises en jeu.

Christian L. Goueguel,
Étudiant Ph. D.

Pr. Mohamed Chaker,
Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier mon directeur et mon codirecteur de thèse : les professeurs Mohamed Chaker et François Vidal, pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour réaliser ce projet de recherche. Je voudrais les remercier aussi pour leur patience à mon égard, leur disponibilité, leur support constant ainsi que leurs judicieux conseils tout au long du projet.

Mes remerciements sont ensuite tournés vers Barry L. Stansfield, président de mon jury, María Dolores Calzada et Denis Boudreau membres de mon jury.

Je tiens aussi à remercier l'Institut des Matériaux Industriels (IMI), du Conseil National de Recherche Canada (CNRC), et particulièrement Mohamad Sabsabi, pour son aide et conseil, et surtout pour m'avoir accueilli dans son équipe et permis d'effectuer l'ensemble de mes travaux de recherche dans un environnement scientifique de qualité et qui m'a été très bénéfique. De même, je tiens ici à remercier plus spécialement Stéphane Laville pour m'avoir donné de son temps durant ces cinq années de thèse, afin de me faire profiter de son expérience tant théorique qu'expérimentale en spectroscopie d'émission optique, de sa rigueur dans la planification des expériences, du travail au laboratoire ainsi que de ses nombreux conseils au cours de longues discussions. J'en garderai d'excellents souvenirs. Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance aux techniciens du groupe : René Héon constamment disponible pour le moindre souci électrique ou électronique, André Hamel et Francis Boismenu, pour leurs disponibilités et leurs précieuses aides techniques essentielles pour mener à bien ce projet, notamment dans la recherche de solutions aux diverses avaries survenues au laboratoire et aux diagnostics des

nombreux « caprices » effectués par l'Oscillateur Paramétrique Optique. Je remercie aussi les autres membres du groupe, Paul Bouchard, François Doucet et Jean-François Gravel pour leur disponibilité et pour les discussions enrichissantes.

Je suis reconnaissant au personnel informatique de l'IMI-CNRC-NRC, notamment Michel Loignon, de l'aide qu'ils m'ont apportée, et administrative Denise Bouchard de l'IMI-CNRC-NRC et Hélène Sabourin de l'INRS. Mes remerciements vont également à Guy Lamouche et Bruno Gautier de l'IMI-CNRC-NRC pour leurs aides dans la réalisation des mesures de profils de cratère d'ablation par Tomographie Optique Cohérente. Michel Thibodeau dans la réalisation d'images de surfaces de matériau par Microscopie Électronique à Balayage.

Je veux également souligner la contribution financière du Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNG), et de l'Institut National de la Recherche Scientifique dans la réalisation de ce projet de recherche.

Je remercie mon « *coloc* » de thèse Kheirddine Rifai pour ces cinq années passées ensemble toujours dans la bonne humeur et pour nos échanges d'idées pendant et après les expériences au laboratoire ainsi que les stagiaires que j'ai pu côtoyer.

Merci à tous ceux tant à l'INRS qu'à l'IMI-CNRC-NRC qui m'ont filé un coup de main ou qui ont simplement partagé avec moi quelques moments de détente.

Et enfin, je remercie chaleureusement toutes les personnes qui me sont chères pour leur indéfectible soutien durant ces longues années, en particulier Élla, Vanessa, Max, Marius, Yann, Nicolas, Stéphane et toi « Souss » !

Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	v
Table des figures	x
Liste des tableaux	xvii
1 Introduction	1
1.1 Objectifs	2
1.2 Organisation de la thèse	6
2 Spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par laser	9
2.1 Généralités	10
2.1.1 Bref historique.....	10
2.1.2 Principe.....	12
2.1.2.1 Absorption et chauffage dans la cible et le plasma.....	13
2.1.2.2 Vaporisation et éjection de la matière	15
2.1.2.3 Expansion, émission et extinction du plasma	16
2.1.3 Atouts et défis du LIBS	23
2.2 Différentes approches proposées pour améliorer les performances analytiques du LIBS	24
2.2.1 Optimisations des paramètres expérimentaux	24
2.2.2 Technique de la Double impulsion	26
2.2.3 Techniques basées sur une impulsion laser sélective.....	30
2.2.3.1 Approche RELIBS.....	31
2.2.3.2 Approche LIBS-LIF	33
2.2.3.3 Approche RLIBS	36

3 Instrumentation et méthodologie expérimentales	40
3.1 Dispositif instrumental.....	40
3.1.1 Systèmes lasers	40
3.1.1.1 Laser Nd:YAG.....	40
3.1.1.2 Laser accordable : oscillateur paramétrique optique	41
3.1.2 Systèmes de collection optique.....	47
3.1.2.1 Spectromètres.....	47
3.1.2.2 Détecteurs	49
3.2 Montages expérimentaux.....	51
3.2.1 Montage expérimental en RELIBS et LIBS-LIF	51
3.2.2 Montage expérimental en RLIBS	55
3.3 Méthodologie expérimentale	57
3.3.1 Choix des raies spectrales	57
3.3.1.1 Schéma d'excitation du magnésium et du silicium, par excitation sélective de l'aluminium.....	58
3.3.1.2 Schéma d'excitation-fluorescence pour la détection du plomb	60
3.4 Échantillons d'analyse	62
3.5 Mode opératoire.....	64
 4 Étude expérimentale de la technique « Resonance-Enhanced LIBS »	 65
4.1 Sélectivité spectrale.....	66
4.2 Optimisation du délai entre les impulsions laser.....	70
4.3 Fluence d'excitation	72
4.4 Effet de l'ablation	75
4.4.1 Fluence d'ablation.....	75
4.4.2 Masse ablatée	78
4.5 Analyse quantitative.....	85

5 Plasma produit par laser combiné à la spectroscopie de fluorescence induite par laser	90
5.1 Sélectivité spectrale.....	91
5.2 Dépendance du signal de fluorescence sur la fluence d'ablation et le délai entre les impulsions laser	95
5.2.1 Délai entre les impulsions laser.....	95
5.2.2 Fluence d'ablation.....	98
5.3 Fluence d'excitation : courbes de saturation	99
5.4 Analyse quantitative.....	105
6 Étude expérimentale de la technique « Resonant LIBS »	109
6.1 Sélectivité spectrale.....	110
6.2 Optimisation du délai d'acquisition	114
6.3 Effet de la fluence laser	117
6.4 Dommages sur la cible	122
6.5 Analyse quantitative.....	126
7 Conclusions générales	131
Références bibliographiques	137
Annexes	147
A Brève description de la technique de fluorescence atomique induite par Laser	148
B Proceedings de conférences et articles de journaux avec comité de relecture	153

Table des figures

FIGURE 2.1 - Plasma produit par laser	12
FIGURE 2.2 - Les principales configurations (orthogonale, orthogonale avec pré-ablation et colinéaire) utilisées dans l'approche double impulsion, DP-LIBS.....	27
FIGURE 3.1 - Schéma de principe de l'OPO.	43
FIGURE 3.2 - Énergie délivrée par le laser OPO modèle (a) Panther 8000 et (b) Opolette (HE) 355 II+UV, en fonction de la longueur d'onde.....	45
FIGURE 3.3 - Schéma du laser OPO Panther 8000 de Continuum.	46
FIGURE 3.4 - Spectromètre en configuration Czerny-Turner.....	48
FIGURE 3.5 - Schéma de l'intensificateur d'image d'une caméra CCD	49
FIGURE 3.6 - Plaque de micro-canaux et illustration d'une amplification dans un seul canal	50
FIGURE 3.7- Montage expérimental utilisé en RELIBS et LIBS-LIF.....	54
FIGURE 3.8 - Montage expérimental utilisé en RLIBS.....	56
FIGURE 3.9 - Diagramme partiel de Grotrian d'Al, Mg et Si dans un schéma RELIBS. La flèche en pointillé indique le transfert d'énergie par collisions.	59
FIGURE 3.10 - Diagramme partiel de Grotrian de Pb dans un schéma LIF	61
FIGURE 4.1 - Spectres RELIBS obtenus pour des longueurs d'onde d'excitation de 396,15 nm (résonnance de Al I), 396,75 nm, et 400 nm, La fluence d'ablation est $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que la fluence d'excitation est $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$. Le délai entre les deux impulsions laser $t_{DI} = 30 \text{ ns}$. Le délai d'acquisition étant de 40 ns. Les spectres ont été légèrement décalés verticalement pour faciliter leur visualisations.	67
FIGURE 4.2 - Courbe de sélectivité spectrale en RELIBS, pour l'émission des raies (a) Mg I 285,21 nm et (b) Si I 288,16 nm. La fluence d'ablation est $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis	

que la fluence d'excitation est $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$. Le délai entre les deux impulsions laser $t_{DI} = 30 \text{ ns}$	69
FIGURE 4.3 - Rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction du délai entre les deux impulsions laser. Les mesures ont été effectuées pour des fluences d'ablation de 2,60 ; 5,10 et $8,45 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que la fluence du laser d'excitation est maintenue à $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$. La longueur d'onde du laser d'excitation étant de 396,15 nm.	70
FIGURE 4.4 - Rapport S/B + 1 pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction de la fluence laser d'excitation. Les expériences ont été réalisées lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est accordée à 396,15 nm (résonnant) et 400 nm (non-résonnant). La fluence d'ablation a été maintenue constante à $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$. Le délai entre les impulsions laser étant de 30 ns. Les cas résonnant et non-résonnant en l'absence du laser d'ablation sont aussi représentés.	73
FIGURE 4.5 - Rapport S/B + 1 pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction de la fluence laser d'ablation. Les expériences ont été réalisées avec une longueur d'onde d'excitation de 396,15 nm (résonnant) et 400 nm (non-résonnant). La fluence d'excitation est de $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$ et le délai entre les impulsions laser est de 30 ns. Nous montrons également les résultats obtenus en utilisant uniquement le laser d'ablation, i.e. sans le laser d'excitation.	75
FIGURE 4.6 - Facteur d'amélioration sur le rapport S/B +1 en fonction de la fluence d'ablation, pour les raies Mg I 285,21 nm ; Si I 288,16 nm et Al II 281,62 nm.	78
FIGURE 4.7 - Photographies de l'endommagement de la surface de la cible pour différentes fluences d'ablation après 1000 tirs laser au moyen d'impulsions à 1064 nm.	79
FIGURE 4.8 - Profils 3D des cratères reconstruit à partir de mesures d'imagerie OCT.	81
FIGURE 4.9 - Quantité de matière ablatée par tir en fonction de la fluence d'ablation pour des impulsions laser à 1064 nm.	82

FIGURE 4.10 - Comparaison entre les spectres entre 281 nm et 291 nm, obtenus en RELIBS (trait fin) et en LIBS (trait gras) pour des fluences d'ablation de (a) 1,53 (b) 3,82 et (c) 13,88 J.cm⁻². La fluence d'excitation étant de 1,1 J.cm⁻². Les spectres dans (a) ont été décalés horizontalement pour une meilleure visualisation. 84

FIGURE 4.11 - Courbes de calibration pour les raies Mg I 285,21 nm et Si I 288,16 nm normalisés par la raie Al I 266,04 nm. (a) et (b) : LIBS avec une fluence d'ablation de 25,5 J cm⁻² (c) et (d) : RELIBS avec une fluence d'ablation de 3,8 J.cm⁻² et d'excitation de 1,1 J.cm⁻²; (e) et (f) : RELIBS avec une fluence d'ablation de 25,5 et d'excitation de 2,8 J.cm⁻². Le délai entre les impulsions laser était de 30 ns. ... 86

FIGURE 5.1 - Spectres LIBS-LIF, accumulés sur 100 tirs, obtenus pour ; (a) - sans laser d'excitation ; ou avec le laser d'excitation accordé à (b) - 283,22 nm, (c) - 283,24 nm, (d) - 283,28 nm, (e) - 283,30 nm, et (f) - 283,31 nm. Les Spectres ont été décalés, horizontalement et verticalement, pour une obtenir une meilleure visualisation. La fluence d'ablation est 2,7 J.cm⁻², tandis que la fluence d'excitation est 10 mJ.cm⁻². Le délai entre les deux impulsions laser $t_{DI} = 8 \mu s$ 91

FIGURE 5.2 - Courbe de sélectivité spectrale en LIBS-LIF, pour l'émission du signal de la raie Pb I 405,78 nm. La fluence d'ablation est 2,7 J.cm⁻², tandis que la fluence d'excitation est 10 mJ.cm⁻². Le délai entre les deux impulsions laser, $t_{DI} = 8 \mu s$... 93

FIGURE 5.3 - Rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction du délai entre les deux impulsions laser. Les fluences d'ablation sont 1,59 ; 1,76 ; 2,04 ; 2,32 ; 2,50 2,63 ; 2,91 ; 3,27 ; 4,03 et 4,84 J.cm⁻², tandis que la fluence du laser d'excitation est maintenue à 10 mJ.cm⁻²..... 96

FIGURE 5.4 - Valeurs maximums du délai entre les impulsions laser mesurées à différentes fluences d'ablation. Le trait plein représente la courbe de régression. 97

FIGURE 5.5 - Rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction de la fluence d'ablation pour des délais entre les deux impulsions $t_{DI} = 5 ; 10 ; 20$ et $30 \mu s$ 99

FIGURE 5.6 - Courbe de saturation (en échelle log-log) pour la raie Pb I 405,78 nm. À titre de comparaison, les résultats sont montrés pour les concentrations de plomb de (a) 30 (b) 290, et (c) 1100 ppm. Les expériences ont été menées sous une fluence laser d'ablation de $2,4 \text{ J.cm}^{-2}$, et un délai entre les impulsions laser de 8 μs . Les courbes théoriques en trait plein résultent de l'expression (5.2), en considérant le cas d'un système à 3 niveaux atomique en régime stationnaire.	100
FIGURE 5.7 - Schéma de principe de la technique d'interférométrie optique à faible cohérence.	104
FIGURE 5.8 - Courbe de calibration pour la raie Pb I 405,78 nm obtenue en LIBS (accumulé sur 100 tirs) pour une fluence laser de 41 J.cm^{-2} . Le délai ainsi que la fenêtre d'acquisition optimale étant de 0,8 μs et 15 μs , respectivement. Mentionnant que lors de ces mesures, l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre était de 50 μm .	106
FIGURE 5.9 - Courbe de calibration pour la raie Pb I 405,78 nm obtenue en LIBS-LIF (accumulée sur 100 tirs). Les fluences laser d'ablation et d'excitation utilisées sont de $2,7 \text{ J cm}^{-2}$ et 10 mJ.cm^{-2} . Le délai optimal entre les deux impulsions laser étant de 8 μs .	107
FIGURE 6.1 - Spectres RLIBS obtenus pour des longueurs d'onde d'excitation de 283,31 nm (en résonnance) et 281,00 nm (hors résonnance). La fluence laser est $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que le délai d'acquisition $t_D = 5 \text{ ns}$.	111
FIGURE 6.2 - Courbe de sélectivité spectrale pour l'émission du signal de la raie Pb I 405,78 nm. La fluence laser est de (a) 1,4 et (b) $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que le délai d'acquisition $t_D = 5 \text{ ns}$.	113
FIGURE 6.3 - Spectres RLIBS intégrés dans le temps en fonction de délai d'acquisition. La fluence laser était de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Chaque spectre est le résultat de l'accumulation de 500 tirs laser.	114
FIGURE 6.4 - Rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction du délai d'acquisition. Les mesures ont été effectuées pour des fluences laser de 1,4 et 3,5	

J.cm ⁻² . Les résultats obtenus avec la fluence de 3,5 J.cm ⁻² ont été multipliés par 4 pour faciliter la comparaison avec ceux obtenus à 1,4 J.cm ⁻²	115
FIGURE 6.5 - Rapport S/B+1 pour la raie Pb I 405,78 nm, en fonction de la fluence laser. Les mesures ont été réalisées avec la longueur d'onde du laser en résonnance (283,31 nm) et hors résonnance (281,00 nm) sur des échantillons contenant 90 (a), 560 (b) et 1100 (c) ppm de plomb. L'évolution de l'intensité du continuum en fonction de la fluence laser, mesurée pour l'échantillon contenant 1100 ppm de plomb est représentée dans (d). Le délai t_D était de 5 ns.	119
FIGURE 6.6 - Facteur d'amélioration sur le rapport S/B en fonction de la fluence d'ablation pour les échantillons contenant 560 et 1100 ppm de plomb.	120
FIGURE 6.7 - Spectres RLIBS obtenus pour des fluences laser de 1,4 ; 3,5 et 4,6 J.cm ⁻² . Le délai d'acquisition étant $t_D = 5$ ns. Les résultats sont présentés pour l'échantillon contenant 1100 ppm de plomb. Chaque spectre résulte de l'accumulation de 500 tirs laser. Notons que le spectre obtenu à 4,6 J.cm ⁻² a été divisé par 10 pour faciliter la visualisation des résultats	121
FIGURE 6.8 - Images 3D obtenues par OCT (colonne de gauche) et images MEB (colonne de droite) des cratères d'ablation sur un échantillon de cuivre, contenant 81,12 % Cu, pour des fluences laser de 0,4 (a), 1,4 (b) et 3,7 (c) J.cm ⁻² . La longueur d'onde est en résonnance à 283,31 nm. Chaque cratère résulte de 1000 tirs laser.....	123
FIGURE 6.9 - Quantité de matière ablatée par tir en fonction de la fluence d'ablation.	124
FIGURE 6.10 - Courbe de calibration pour la raie Pb I 405,78 nm obtenue en RLIBS (accumulée sur 500 tirs). La fluence laser est de 1,4 J.cm ⁻² , et le délai d'acquisition est de 5 ns. Le médaillon illustre le spectre RLIBS (entre 404 et 407 nm) obtenu avec l'échantillon contenant 90 ppm de plomb.	127

FIGURE 6.11 - Évolution de la LD relative et absolue en fonction de la fluence laser.

Ces valeurs ont été déterminées à partir du rapport S/B obtenu avec l'échantillon contenant 90 ppm..... 129

FIGURE A.1 - Schéma de principe en spectroscopie de fluorescence induite par laser

..... 149

FIGURE A.2 - Les principaux schémas d'excitation-fluorescence en LIF (les flèches en

trait gras représentent les transitions d'excitation, les flèches en trait fin les transitions de fluorescence et celles en pointillées les excitations ou désexcitations collisionnelles). L'état fondamental étant représenté par le niveau 0. (1) resonance fluorescence; (2) excited state resonance fluorescence; (3) Stokes direct line fluorescence; (4) excited state Stokes direct line fluorescence; (5) Stokes stepwise line fluorescence; (6) excited state Stokes stepwise line fluorescence; (7) thermally assisted (Stokes ou anti-Stokes) stepwise line fluorescence; (8) excited state thermally assisted (Stokes ou anti-Stokes) stepwise line fluorescence; (9) anti-Stokes direct line fluorescence; (10) excited state anti-Stokes direct line fluorescence; (11) anti-Stokes stepwise line fluorescence; (12) excited state anti-Stokes stepwise line fluorescence. 152

Liste des tableaux

TABLEAU 2.1 - Comparaison des différentes techniques d'analyse par plasma. LA-MS : « laser ablation-mass spectroscopy » ; ICP-OES : «inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy»; ICP-MS : «inductively coupled plasma-mass spectrometry».....	24
TABLEAU 3.1 - Tableau récapitulatif des principales caractéristiques du laser Nd:YAG	41
TABLEAU 3.2- Caractéristiques (Andor Technology) du spectromètre VM-504 avec détecteur ICCD. La dispersion linéaire et la résolution ont été déterminées à 435,83 nm, avec une ouverture de la fente d'entrée du spectromètre de 10 µm..	51
TABLEAU 3.3 - Caractéristiques (Andor Technology) du spectromètre Spectra Pro-500i avec détecteur ICCD. La dispersion linéaire et la résolution ont été déterminées à 435,83 nm, avec une ouverture de la fente d'entrée du spectromètre de 10 µm.....	51
TABLEAU 3.4 - Données spectroscopiques pour les raies d'aluminium, de magnésium, et de silicium.....	60
TABLEAU 3.5 - Données spectroscopiques pour les raies de plomb du schéma d'excitation-fluorescence utilisé	62
TABLEAU 3.6 - Composition réduite des standards d'alliages d'aluminium.	63
TABLEAU 3.7 - Composition réduite des standards d'alliages de cuivre.....	63
TABLEAU 4.1 - Tableau récapitulatif des LD relative et absolue (la LD absolue correspond à la valeur entre parenthèses) obtenu pour les raies Mg I 285,21 nm et	

Si 288,16 nm, en LIBS et RELIBS avec une fluence d'ablation de 3,8 et 25,5 J.cm⁻²
2. En RELIBS, les fluences d'excitation étaient de 1,1 et 2,8 J.cm⁻²..... 88

Chapitre 1

Introduction

La spectroscopie d'un plasma induit par laser nommé LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) est un outil d'analyse spectrochimique multi-élémentaire et utilisée dans de nombreuses applications. Dans la technique LIBS, un faisceau laser intense focalisé à la surface d'un échantillon permet de créer le plasma. L'émission du plasma est alors analysée à l'aide d'un spectromètre optique. En raison de ses caractéristiques attrayantes, l'intérêt pour cette technique s'est rapidement propagé ces dernières années. Cet intérêt est bien illustré par le nombre d'articles parus annuellement, passant d'un peu moins de 50 par année entre 1965 et 1995 à près de 600 en 2010. Il en est de même du nombre de conférences internationales. La première conférence internationale LIBS a eu lieu à Pise, Italie, en 2000 et dès lors, une conférence internationale se tient tous les 2 ans, et d'autres conférences périodiques en Amérique du Nord (NASLIBS) et en Europe/méditerranée (EMSLIBS) ont également lieu tous les ans. Le nombre d'applications de cette technique d'analyse n'a pas cessé de croître ces dernières années par exemple dans le domaine de l'analyse environnementale (e.g. air ou eau contaminée, contrôle des rejets industriels ou des gaz d'échappement), en industrie métallurgique (e.g. contrôle *in situ* des bains de métaux en fusion, contrôle qualité des tôles d'acier), en industrie pharmaceutique (e.g. détection d'agents actifs dans des médicaments), en archéologie (e.g. analyse de la qualité de la restauration d'objets), en biologie (e.g. analyse des tissus humains), en sécurité (e.g. analyse d'explosifs ou d'agents biologiques ou chimiques), en exploration spatiale (e.g. analyse du sol martien).

De façon générale, les avantages du LIBS sont inhérents au fait que cette technique d'analyse est basée sur l'interaction entre un faisceau laser intense et une cible matérielle, couplée à une détection d'émission optique. Tout type d'échantillon peut être analysé, que ce soit sous forme solide, liquide ou gazeuse¹. Dans presque tous les cas, aucune préparation au préalable de l'échantillon n'est requise. Ces échantillons peuvent être de n'importe quelle taille ou forme, y compris des poudres, de la boue ou des aérosols. Par ailleurs, l'instrumentation en LIBS est relativement simple, elle peut être rendue robuste, portable et peut être déployée normalement dans n'importe quel environnement physique, incluant les milieux dangereux. Seul un accès optique à l'échantillon est nécessaire, et les mesures peuvent être effectuées à des distances de plusieurs dizaines de mètres. L'analyse des données est rapide et le fonctionnement d'un instrument LIBS peut être facilement automatisé. Cependant, l'apport du LIBS dans le monde de la chimie analytique doit être évalué au cas par cas, car à ce jour, malgré ses caractéristiques attrayantes, la technique LIBS souffre de performances analytiques relativement faibles en comparaison aux techniques analytiques plus conventionnelles. Les travaux de recherches décrits dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'une plus large recherche menée ces dernières années par la communauté internationale LIBS, qui porte notamment sur l'exploration de nouvelles approches dans le but de consolider et de rendre la technique LIBS plus « concurrentielle » par rapport aux autres techniques d'analyse existantes.

1.1 Objectifs

L'objectif de ce travail fut d'explorer l'utilisation d'impulsions laser accordables en longueur d'onde dans le but de développer des schémas d'excitation qui permettraient d'améliorer les performances analytiques du LIBS conventionnel.

¹ Beaucoup moins étudié que les solides ou les liquides, l'analyse des gaz (essentiellement monoatomique comme les gaz rares) ont été étudié d'une façon limitée par LIBS, à cause de la perte d'information sur les molécules lors des processus d'atomisation et d'ionisation qui se produit pendant la formation du plasma.

La première approche étudiée dans cette thèse est le RELIBS, pour l'acronyme « Resonance-Enhanced LIBS ». Bien que les premiers travaux concernant cette technique tant théoriques qu'expérimentaux ont été initiés dès 2000, il y'a eu très peu de résultats rapportés dans la littérature depuis lors. Cette technique est basée sur l'utilisation de deux impulsions laser, dans laquelle l'excitation sélective d'un niveau d'énergie de l'un des éléments les plus abondants (élément majeur ou matrice) dans un plasma d'ablation est réalisée afin d'analyser l'émission des analytes induite par des collisions successives entre les différentes espèces présentes dans le plasma. En effet, l'absorption du faisceau laser par les atomes de l'élément majeur permet d'accélérer des électrons libres par l'intermédiaire de collisions entre les électrons et les atomes excités. Ces électrons vont ensuite exciter les analytes. Notre objectif a tout d'abord consisté à étudier en détail l'influence des principaux paramètres expérimentaux (le délai entre les impulsions, la fluence d'excitation, et la fluence d'ablation) sur le signal d'émission des analytes. Par la suite, nous avons tenté de mettre en évidence les processus d'absorption mis en jeu. Pour ce faire, nous avons comparé les mesures réalisées lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est à la résonance et hors résonance. Enfin, nous avons réalisé une étude spécifique de l'ablation du matériau afin de comparer la technique RELIBS au LIBS, en termes de dommages subis à la surface de l'échantillon.

Par la suite, notre effort a consisté à étudier l'approche LIBS-LIF. Cette technique est basée sur l'excitation (à l'aide d'une impulsion laser accordable) des atomes d'un élément spécifique contenu dans un plasma d'ablation (généralisé par une première impulsion laser) et sur la mesure ainsi que l'analyse de l'émission de fluorescence résultante. L'utilisation d'un faisceau laser focalisé permet d'atteindre une densité d'énergie considérable sur une largeur spectrale extrêmement réduite et donc de peupler sélectivement un niveau atomique donné. L'effet de la deuxième impulsion laser (la première impulsion permettant de produire le plasma) permet d'améliorer très significativement l'intensité du rayonnement émis par l'atome émetteur de manière à

obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. La technique LIF présente des avantages considérables pour la détermination d'un élément à l'état de trace dans une grande variété de matrices. Ses avantages découlent de sa sensibilité ainsi que de sa sélectivité intrinsèquement élevée, lesquels nécessitent toutefois un choix approprié des niveaux d'énergie atomique impliqués dans le schéma d'excitation-fluorescence. Signalons cependant qu'outre la nécessité de disposer d'un laser pouvant être accordé sur une grande gamme de fréquences, le principal inconvénient de cette technique est le fait que la concentration d'un seul élément (connu) à la fois peut être déterminé, i.e. il s'agit d'une technique multi-éléments séquentielle plutôt que d'une technique véritablement multi-élémentaires. D'autre part, la plupart des éléments analysés par LIF sont métalliques. Les éléments non métalliques sont rarement analysés par cette technique, puisque les longueurs d'onde pour la plupart de leurs transitions à un photon se trouvent dans la région VUV, qui est difficilement accessible par les systèmes lasers actuels.

Enfin, nous nous sommes intéressés également à l'approche RLIFS pour l'acronyme « Resonant LIFS ». Cette technique que nous avons été les premiers à utiliser est à la fois prometteuse par sa simplicité et originale par son principe, bien que ses mécanismes physiques restent à élucider. Notre but a été de montrer que la technique RLIFS apparaît comme une sérieuse alternative aussi bien pour le LIFS conventionnel que pour les autres approches mentionnées ci-dessus, tant en termes de performances analytiques que de simplicité instrumentale. Effectivement, contrairement aux LIFS-LIF et RELIFS, le RLIFS ne requiert qu'un seul laser accordable. Le principe du RLIFS consiste à focaliser sur la surface de l'échantillon un faisceau laser pour lequel la longueur d'onde est accordée sur une raie spectrale de l'analyte (comme dans le cas du LIF). Dans cette étude, notre objectif a été de montrer que le RLIFS peut-être utilisé comme outil d'analyse élémentaire. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, nous avons également comparé le signal émis par l'analyte,

lorsque la longueur d'onde du laser est à la résonance et hors résonance. Une étude sur les dommages subis à la surface de l'échantillon a été également réalisée.

Dans les trois schémas (RELIBS, LIBS-LIF et RLIBS) que nous avons étudiés, nous avons caractérisé l'émission du plasma en fonction de plusieurs paramètres laser. Ces paramètres sont les suivants :

1. Les paramètres du laser d'excitation (longueur d'onde et fluence). En effet, afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit à la détection, l'énergie laser d'excitation optimale doit correspondre à la densité d'énergie minimale nécessaire pour saturer le niveau supérieur de la transition, ce qui maximisera le signal de fluorescence sans induire de bruit parasite.
2. La fluence d'ablation. En effet, celle-ci affecte directement le nombre d'atomes ablatés qui seront ensuite ré-excités sélectivement par l'impulsion d'excitation et donc l'efficacité de l'absorption résonnante. De plus, elle affecte la température du plasma qui a une influence directe sur le peuplement des niveaux d'énergie. Une température élevée réduira la densité d'atomes dans le niveau fondamental qui est généralement excité par le laser accordable. Dans le cas du RLIBS, les paramètres du laser d'excitation incluent la fluence d'ablation puisqu'il n'y a qu'un seul laser mis en jeu.
3. les paramètres temporels d'acquisition, i.e. le délai entre les deux impulsions laser, le délai d'acquisition du signal de fluorescence ainsi que la fenêtre d'intégration. En effet, les propriétés du plasma varient rapidement dans le temps et il est nécessaire que l'impulsion accordable arrive dans un milieu dont les propriétés sont optimales.

D'autres paramètres, tels que le recouvrement spatial entre le faisceau laser d'excitation et la plume d'ablation, ou l'angle entre le faisceau laser d'excitation et la surface de l'échantillon, ont fait systématiquement l'objet d'une optimisation avant chaque expérience.

1.2 Organisation de la thèse

Ce mémoire de thèse est organisé de la façon suivante :

- Le **Chapitre 2** de ce manuscrit sera dédié à une revue des principes de base de la création du plasma par laser et son évolution temporelle, de la spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par laser en phase solide, ainsi que son application directe dans l'industrie. Nous nous attacherons également à exposer les nombreux avantages de la technique LIBS par rapport aux autres techniques usuelles de laboratoire pour l'analyse des métaux tout en comparant leurs performances analytiques. Par la suite seront présentées les grandes lignes des différentes approches proposées dans la littérature pour permettre au LIBS de rivaliser avec les autres techniques. Après avoir fait le point sur ces différentes approches, ce chapitre s'attachera à présenter une vue d'ensemble des récents travaux réalisés dans les approches LIBS-LIF et RELIBS, ainsi qu'une autre technique dite aussi RLIBS bien qu'elle soit différente de celle que nous avons développée.
- Le **Chapitre 3** présentera en détail la procédure expérimentale. Nous décrirons les équipements utilisés à savoir les systèmes lasers, les spectromètres et détecteurs associés, leurs caractéristiques intrinsèques, ainsi que la méthodologie utilisée tout au long de nos travaux expérimentaux.
- Dans les **Chapitres 4, 5 et 6**, nous présenterons respectivement les résultats expérimentaux obtenus concernant les techniques RELIBS, LIBS-LIF, et RLIBS. Plus particulièrement, nous nous attacherons à exposer l'influence des principaux paramètres expérimentaux, à la fois sur l'ablation du matériau et sur les caractéristiques de l'émission du plasma. Dans le **chapitre 4** qui est consacré aux travaux sur le RELIBS, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus pour la détection du magnésium et du silicium contenus dans des alliages d'aluminium. Nous exposerons une étude détaillée de l'influence des principaux paramètres expérimentaux à savoir, le délai entre les

impulsions, la fluence d'excitation, et la fluence d'ablation sur le rapport signal sur bruit (S/B) de l'émission de ces analytes. Nous démontrerons également la sélectivité spectrale du RELIBS, en observant le rapport S/B pour des raies d'émission de Mg et Si lorsque la longueur d'onde d'excitation correspond à une raie d'excitation de l'aluminium. Dans le cadre de l'étude de l'impact des fluences laser, nous mettrons en évidence les processus d'absorption mis en jeu, en comparant les mesures réalisées lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est à la résonance et hors résonance. Enfin, une analyse de l'ablation en termes de dommages subis à la surface de l'échantillon sera également présentée, dans le but non seulement de corrélérer le signal émis par les analytes et la masse ablatée, mais aussi de démontrer le potentiel du RELIBS comme technique analytique peu destructive, par rapport au LIBS conventionnel. Dans le **chapitre 5**, nous présenterons les travaux sur le LIBS-LIF qui furent réalisés sur des alliages de cuivre, dans le but d'améliorer les performances analytiques du LIBS appliqué à la détection du plomb. Nous étudierons la dépendance des signaux analytiques en fonction de différents paramètres expérimentaux, dont le délai entre les deux impulsions laser et la fluence des deux lasers (d'ablation et d'excitation). Nous discuterons l'évolution du signal d'émission du plomb lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est accordée sur la raie résonnante du plomb à 283,31 nm. Ensuite, nous présenterons l'évolution du rapport signal sur bruit de la raie d'émission du plomb en fonction du délai entre les deux impulsions. Les résultats seront présentés pour plusieurs valeurs de fluences d'ablation et pour une fluence d'excitation fixe. L'influence de la fluence d'excitation sur le signal émis sera également présentée en mettant en évidence le régime de saturation atteint avec différentes concentrations de Pb. Finalement, dans le **chapitre 6**, nous explorerons une nouvelle approche à savoir le RLIBS. Pour illustrer notre étude, nous utiliserons des alliages de cuivre pour la détection du plomb à l'état

de trace, dans un schéma d'excitation-fluorescence similaire au LIBS-LIF. Nous démontrerons la sélectivité spectrale du RLBS, puis nous aborderons une étude sur la dépendance du rapport signal sur bruit pour la raie d'émission du plomb en fonction des principaux paramètres expérimentaux, plus particulièrement le délai d'acquisition ainsi que la fluence laser. Pour ce dernier paramètre, nous présenterons les mesures lorsque la longueur d'onde du laser est à la résonance et hors résonance avec la raie d'excitation du plomb. À titre de comparaison, ces résultats seront présentés pour 3 échantillons contenant différentes concentrations de plomb. Enfin, à l'instar du chapitre 4, de manière à corréler les résultats obtenus avec les dommages subis à la surface de l'échantillon, nous présenterons des mesures de quantité de matière ablatée en fonction de la fluence laser. Mentionnons que tout au long de ces études, nous nous sommes essentiellement intéressés à l'évaluation des performances analytiques, en termes de limites de détection, i.e. la plus petite concentration détectable de l'élément analysé, comparativement au LIBS conventionnel.

- Nous terminerons dans le **Chapitre 7** par une conclusion générale dans laquelle nous résumerons les principaux résultats obtenus lors de cette thèse.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont fait chronologiquement l'objet des publications suivantes :

- [1] **C. Goueguel**, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi et F. Vidal, *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, 2008, **7099**, 709927.
- [2] F. Vidal, M. Chaker, **C. Goueguel**, S. Laville, H. Loudyi, K. Rifai et M. Sabsabi, *AIP Conference Proceedings*, 2008, **1047**, 25.
- [3] S. Laville, **C. Goueguel**, H. Loudyi, F. Vidal, M. Chaker et M. Sabsabi, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**, 347.
- [4] F. Vidal, S. Laville, **C. Goueguel**, H. Loudyi, K. Rifai, M. Chaker et M. Sabsabi, *Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2010, **111**, 2528.
- [5] **C. Goueguel**, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi, M. Chaker, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, **25**, 635.
- [6] **C. Goueguel**, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker et M. Sabsabi, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, **26**, 2452.

Chapitre 2

Spectrométrie d'émission optique d'un plasma produit par laser

Les techniques de chimie analytique basées sur l'ablation laser se sont largement développées depuis plus de 20 ans, car celles-ci permettent une analyse immédiate de l'échantillon, évitant ainsi une phase longue et coûteuse de mise en solution. De plus, l'analyse basée sur l'ablation laser requiert une masse moins élevée de matériau que dans le cas où il y a une mise en solution. Le principe des techniques basées sur l'ablation laser (LA : « Laser Ablation ») consiste à analyser la matière ablatée, (i) soit en la transportant vers une torche à plasma (ICP : « Inductively Coupled Plasma ») dans laquelle l'aérosol est atomisé avant d'être analysé par spectrométrie de masse (MS : « Mass Spectrometry ») ou par spectrométrie d'émission optique (OES : « Optical Emission Spectroscopy »), (ii) soit directement à partir du rayonnement lumineux qu'elle émet : c'est la spectroscopie d'un plasma produit par laser (LIBS : « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy »). On conçoit que cette dernière technique soit beaucoup plus simple à mettre en œuvre que les deux premières (LA-ICP-MS et LA-ICP-OES) d'un point de vue expérimental, car celle-ci nécessite moins d'équipements lourds. En contrepartie, ses performances analytiques ne sont pas comparables, en particulier sa limite de détection est beaucoup plus élevée. Il n'en demeure pas moins que les avantages potentiels du LIBS notamment la

rapidité du processus de mesure ainsi que la possibilité de faire des analyses à distance en font un outil analytique des plus intéressants pour effectuer des analyses directes dans le cadre de nombreuses applications.

Dans ce chapitre, nous nous consacrons essentiellement à une étude bibliographique non exhaustive des différents aspects de la spectroscopie d'un plasma produit par laser. Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première, nous présentons quelques généralités sur la technique LIBS pour l'analyse élémentaire des solides et nous passons brièvement en revue ses principales applications. Enfin, dans la deuxième partie, nous décrivons les différentes approches rapportées dans la littérature pour améliorer les performances analytiques du LIBS.

2.1 Généralités

2.1.1 Bref historique

Les débuts du LIBS coïncident pratiquement avec l'avènement des premiers lasers pulsés, en 1960. Effectivement, dès 1962 Brech et Cross [1] ont proposé pour la première fois qu'en focalisant une impulsion laser sur la surface d'une cible, il serait possible de vaporiser de la matière et ainsi créer un plasma qui pourrait être utilisé pour l'analyse élémentaire du matériau. En 1963, Debras-Guedon et Liodec [2] ont publié le premier article sur l'utilisation analytique de la lumière émise par le plasma d'ablation pour caractériser la composition chimique des matériaux. Runge *et al.* [3] ont établi la première courbe de calibration linéaire pour le nickel et le chrome dans des échantillons d'acier inoxydable. Dès lors, l'intérêt pour le LIBS n'a pas cessé de croître pendant les décennies suivantes. Par exemple, au début des années 1980, suite à l'apparition des lasers plus puissants et délivrant des impulsions plus courtes, d'importants progrès ont été réalisés, en particulier, par les chercheurs du Los Alamos National Laboratory (USA). Loree et Radziemski [4, 5] ont fait pour la première fois usage d'un détecteur optique pour résoudre temporellement des spectres. Auparavant

les spectres étaient enregistrés avec des plaques photographiques, des caméras à balayage, ou encore avec des tubes photomultiplicateurs (PMT : « Photomultiplier Tubes »). D'autre part, Radziemski et Cremers ont publié une série d'articles majeurs dans les années 1980 concernant la détection et le contrôle des matières dangereuses utilisées au laboratoire de Los Alamos. Ils ont notamment pu détecter des particules d'aérosol de béryllium [6], de chlore et de fluor à pression atmosphérique [7], puis de l'uranium et d'autres métaux dans des solutions liquides [8-10]. Les travaux de ces deux chercheurs ont fortement contribué à relancer l'intérêt du LIBS. En effet, au cours des années 1990, les travaux de recherches se sont intensifiés, permettant ainsi le développement de plusieurs applications du LIBS. À titre d'exemple, la technique LIBS fut utilisée pour effectuer des mesures quantitatives sur de l'acier fondu dans un four [11], pour identifier les artefacts archéologiques sous la mer [12], ou pour mesurer la corrosion sur les tubes d'échangeurs de chaleur dans le surchauffeur d'une centrale nucléaire [13]. L'utilisation du LIBS pour l'exploration spatiale fut également étudiée [14].

Aujourd'hui, de nombreuses applications sont bien établies et il existe d'ores et déjà plusieurs instruments portatifs commercialisés. Toutefois, la technique LIBS n'est pas encore arrivée à maturité puisque la limite de détection (LD) reste inférieure à celle des méthodes d'analyse plus conventionnelles. De plus, les mécanismes fondamentaux d'ablation ou de la formation du plasma ne sont pas encore compris de façon exhaustive. Effectivement, les processus physiques de l'interaction laser-matière, laser-plasma, et plasma-matériau sont non-linéaires et impliquent un grand nombre de variables. Il va de soi que la compréhension de ces processus est fondamentale afin d'optimiser le signal spectroscopique résultant. En outre, mentionnons que de nouvelles applications se développent continuellement, en même temps que surgissent de nouvelles questions, forçant une adaptation continue des stratégies d'analyse, de l'instrumentation, de la courbe d'étalonnage (ou courbe de calibration) ou encore de l'analyse des données relative à chaque application.

2.1.2 Principe

La technique de spectroscopie d'émission optique d'un plasma produit par laser consiste dans un premier temps à focaliser une impulsion laser, d'une durée de l'ordre de la dizaine de nanosecondes, sur une cible solide, avec une densité d'énergie de l'ordre de $1\text{--}100\text{ J.cm}^{-2}$ [15, 16] telle qu'illustrée sur la Figure 2.1.

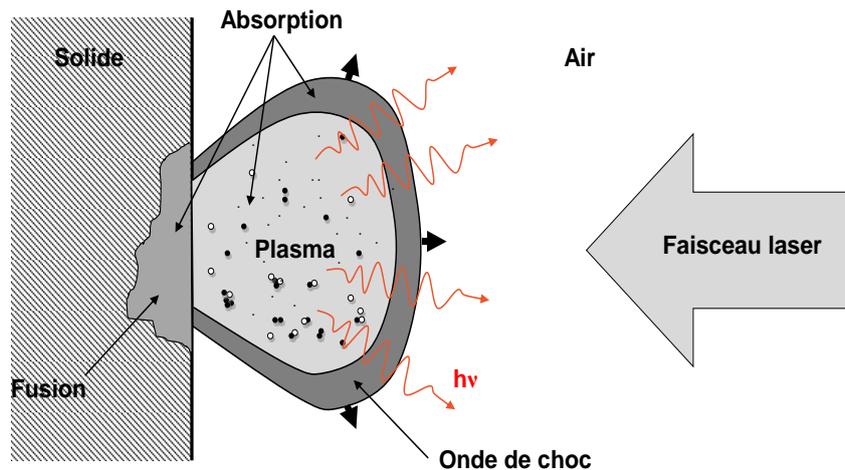


FIGURE 2.1 - Plasma produit par laser

Dépendamment de la fluence laser, on peut identifier 3 valeurs seuils [17] : le seuil de dommage, le seuil d'ablation et le seuil de formation du plasma. Les deux premiers font respectivement références à la fluence nécessaire pour induire une modification visible à la surface du matériau (par exemple la fusion du matériau) et à la fluence minimale au-delà de laquelle on observe une éjection de matière (qui peut être une vapeur très faiblement ionisée). Le seuil d'ablation dépend uniquement de la nature de la cible [17–19], de la longueur d'onde [17, 18] et de la durée de l'impulsion laser [20, 21]. Il est de l'ordre de $0,1\text{ J.cm}^{-2}$ pour les métaux, et de l'ordre de 1 J.cm^{-2} pour les diélectriques et les semi-conducteurs, où l'absorption de l'énergie laser se fait plus difficilement en raison de l'absence d'électrons libres. Le plasma, qui est produit principalement par les mécanismes d'ionisation par avalanche thermique et par photo-ionisation, se développe à la surface du solide et se détend dans le milieu ambiant en

absorbant une partie plus ou moins importante de l'énergie laser, selon la durée de l'impulsion. Cette expansion dans l'air ambiant, qui est alors comprimé, génère une onde de choc dans l'atmosphère environnante. L'énergie du plasma est transférée à l'air ambiant simultanément par conduction thermique, transfert radiatif et chauffage par onde de choc. Toutes les espèces lourdes du plasma i.e. ions, atomes et molécules se désexcitent en émettant de la lumière. Un système optique permet alors de collecter cette lumière et de la transmettre à un spectromètre pour l'analyser. L'analyse élémentaire par LIBS inclut principalement les 3 étapes suivantes :

- Interaction laser-cible : absorption de l'énergie laser, changement de phase, éjection de vapeur et de plasma.
- Interaction laser-vapeur/plasma : chauffage de la vapeur ou du plasma, excitation et ionisation.
- Rayonnement du plasma : émission d'un continuum, de raies ioniques et atomiques dans un régime transitoire.

Dans ce qui suit, nous décrivons les principaux mécanismes physiques mis en jeu lors de l'ablation laser ainsi que les caractéristiques du rayonnement émis par le plasma d'ablation.

2.1.2.1 Absorption et chauffage dans la cible et le plasma

Lors du processus d'ablation, une fraction de l'énergie laser est réfléchi à la surface de la cible et du plasma (par réflexion spéculaire, ou par diffusion) et le reste est absorbé. Pour les métaux et les plasmas, les processus de réflexion et d'absorption proviennent de l'interaction entre l'onde électromagnétique incidente et les électrons libres du matériau. Les électrons libres oscillent dans le champ électromagnétique externe et, soit ils réémettent l'énergie incidente sous forme de rayonnement (réflexion), soit ils l'absorbent et le transfèrent par l'intermédiaire de collisions aux autres électrons, et aux ions du réseau cristallin en créant des phonons, ou à plus

haute température, avec les ions du plasma. Pendant ce processus d'absorption, les électrons « séminaux » libres se déplacent entre les ions et les atomes neutres et absorbent l'énergie de l'impulsion laser au voisinage de ces particules par effet de bremsstrahlung inverse (ou absorption collisionnelle). Cet effet consiste en l'absorption du rayonnement par l'électron lorsque celui-ci est dans le champ d'influence d'un atome ou d'un ion. En moyenne, l'électron gagne son énergie d'oscillation à chaque collision. Grâce à l'énergie cinétique ainsi accumulée après plusieurs collisions, ces électrons rapides diffusent dans le matériau et ionisent par impact les atomes du réseau cristallin ou du plasma. Il s'ensuit que le nombre d'électrons augmente de façon exponentielle à l'intérieur de la cible. Ce processus d'avalanche thermique accélère l'échauffement² local du milieu puisque de plus en plus d'électrons sont en mesure d'absorber l'énergie laser. Comme l'illustrent les valeurs reportées ci-dessous, les temps caractéristiques du comportement des électrons dans un solide sont typiquement plus courts que la durée des impulsions laser généralement utilisées en LIBS, soit de l'ordre de la dizaine de nanosecondes [15] :

- 1 fs : absorption de l'énergie laser par les électrons de conduction.
- 100 fs : thermalisation des électrons entre eux.
- 1 ps : transfert d'énergie des électrons par collisions avec les atomes neutres et les ions.
- 10 ps : diffusion thermique dans le solide.
- 100 ps : ablation.

Notons que pour les matériaux isolants ou les diélectriques, le laser devra au préalable « ioniser » les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction avant que l'absorption collisionnelle se produise. Cet effet est le plus efficace lorsque

² Théoriquement la section efficace d'absorption par bremsstrahlung inverse est proportionnelle à λ^2 du laser au voisinage des neutres et à λ^3 des ions. Une impulsion laser IR (exemple une impulsion laser à 1064 nm, communément utilisée en LIBS) permet donc d'obtenir une meilleure interaction laser-plasma qu'une impulsion laser UV.

l'énergie du photon incident est au moins égale à l'intervalle (le « bandgap ») séparant les bandes de valence et de conduction. Ce phénomène est évidemment plus probable avec une radiation UV qu'avec une radiation IR. Pour la plupart des isolants ce processus pourra se produire à faible intensité laser par l'absorption simultanée de plusieurs photons (i.e. par un processus multi-photonique) ou à haute intensité laser par l'effet tunnel. Ces transitions inter-bandes vont conduire à la création des paires de porteurs électron-trou qui va donner un caractère métallique aux propriétés optiques et électriques de l'isolant.

2.1.2.2 Vaporisation et éjection de la matière

L'absorption de la radiation laser provoque successivement la fusion du matériau, i.e. la liquéfaction associée à la destruction du réseau cristallin, et ensuite la vaporisation, i.e. l'éjection de particules (atomes, ions, molécules, radicaux, etc.) hors de la cible [15, 16, 22, 23]. En fait, lorsque la température de vaporisation est atteinte pour une pression donnée, les atomes sont éjectés dans le milieu ambiant et l'interface liquide-vapeur se propage dans le matériau. Des fluctuations de densité dans le liquide surchauffé provoquent l'ébullition, i.e. la nucléation homogène de bulles de vapeur [22, 23]. Il s'ensuit une forte augmentation de la taille de bulles de vapeur au sein de la couche liquide. Le matériau passe brusquement de la phase liquide surchauffée à la phase vapeur, ce qui entraîne une expulsion violente de gouttes liquides hors du matériau (c'est ce qu'on appelle l'explosion de phase). Ce processus est tellement rapide que les transitions de phases solide-liquide et liquide-vapeur peuvent être considérées comme étant une transition solide-vapeur. Le chauffage intense du matériau par le laser conduit à la formation d'un plasma dont les propriétés dépendent fortement de la fluence laser. Pour les fluences utilisées en LIBS, la température du plasma est typiquement de l'ordre de 10^4 – 10^6 K [24], et la densité électronique est typiquement de l'ordre de 10^{15} – 10^{19} cm⁻³ [15, 16, 24].

2.1.2.3 Expansion, émission et extinction du plasma

Pour une impulsion laser en régime nanoseconde, l'ablation laser s'amorce vers les 100 ps, soit avant la fin de l'impulsion laser. Par conséquent, le plasma en expansion est de fait en interaction avec le laser. Le plasma éjecté de la cible absorbe l'énergie laser par bremsstrahlung inverse, augmentant ainsi sa température et par suite son degré d'ionisation par les mécanismes d'avalanche thermique et de photo-ionisation³ décrits ci-dessus. Durant ce processus, la densité électronique peut atteindre une valeur telle que la fréquence plasma devient supérieure à la fréquence du laser, et ce, à une distance de plusieurs microns de la surface de la cible, faisant en sorte que le plasma devient opaque à la radiation laser (d'où un effet d'écrantage du laser incident).

À la fin de l'impulsion laser, le plasma amorce sa phase d'extinction et d'expansion dans le milieu ambiant. Dans l'air ambiant, le plasma prend une forme hémisphérique et s'étend sur quelques millimètres de distance par rapport à la surface du solide [24]. Le plasma émet alors un rayonnement continu (appelé continuum) très intense, dû à la fois au rayonnement de bremsstrahlung des électrons (au cours duquel les électrons perdent une partie de leur énergie cinétique sous forme de rayonnement en passant dans le voisinage d'un ion, sans toutefois se recombiner : transition libre-libre), et au rayonnement émis par les recombinaisons radiatives électron-ion (transition libre-lié). Suite à l'expansion du plasma et à la recombinaison électron-ion, la densité électronique du plasma chute, impliquant une forte diminution du continuum. Dès lors, le rayonnement émis par les ions⁴ devient observable (approximativement jusqu'à la microseconde), pour faire place ensuite au rayonnement émis par les atomes neutres jusqu'à l'extinction du plasma (i.e., au bout de quelques dizaines de

³ Contrairement au bremsstrahlung inverse, ce processus est prépondérant dans l'UV.

⁴ Seuls les atomes ionisés une fois sont observables, les atomes ionisés plus d'une fois émettent très tôt dans le plasma. Leur observation est limitée par la forte intensité du continuum à ces instants.

microsecondes). C'est ce spectre de raies (notamment, ionique et neutre) qui permet de déterminer la composition élémentaire à la surface de la cible.

- **Intensité d'une raie spectrale :**

Considérons un ensemble d'atomes du même élément et deux niveaux d'excitation i et j , d'énergie E_i et E_j , respectivement. La loi de Boltzmann pour le rapport des populations entre deux niveaux excités s'écrit :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}} \quad (2.1)$$

où g_i et g_j sont les poids statistiques des niveaux i et j , k est la constante de Boltzmann et T est la température d'excitation, i.e. la température des électrons correspondant à l'énergie d'excitation des atomes.

Notons que la fonction de distribution électronique n'étant généralement pas maxwellienne, l'équation ci-dessus décrit la répartition des populations à l'intérieur d'un même état d'ionisation et ne donne en aucun cas d'indications sur l'équilibre entre états d'ionisation différents. Lorsqu'on applique cette loi au rapport entre la population d'un niveau excité j et celle de l'ensemble des niveaux de population $\sum_{p=0}^{N^*} N_p = N$

(incluant les niveaux excités N^* , et le niveau fondamental), l'équation (2.1) devient,

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z(T)} \quad (2.2)$$

où $Z(T)$ est la fonction de partition, dont l'expression est la suivante :

$$Z(T) = \sum_{p=0}^{N^*} g_p e^{-\frac{E_p}{kT}} \quad (2.3)$$

On sait que l'intensité d'un rayonnement émis par une transition entre un état supérieur j et un état inférieur i est donnée par,

$$I_{ij} = (E_j - E_i) N_j A_{ij} \quad (2.4)$$

Ce qui nous permet d'écrire,

$$I_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{Ng_j A_{ij}}{Z(T)} e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (2.5)$$

où, h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ_{ij} la longueur d'onde de la raie d'émission (dans le vide), et N est comme ci-dessus, le nombre d'ions d'une espèce ionique donnée contenue dans le plasma. Cette expression exprime la corrélation entre l'intensité d'une raie d'émission d'un élément donné et le nombre d'atomes de ce même élément présents dans la vapeur d'ablation.

- Profil d'une raie spectrale :

À la base, les raies ont une largeur naturelle liée au fait que les niveaux d'énergie ont une durée de vie finie. L'élargissement naturel est généralement négligeable dans les plasmas produits par laser. Dans de tels plasmas, les raies subissent principalement d'une part un élargissement par effet Doppler, et d'autre part un élargissement par effets de pression. Mentionnons que d'autres effets causés par la réabsorption des photons et par l'instrumentation peuvent aussi contribuer à l'élargissement d'une raie.

- **L'élargissement par effet Doppler** est lié à l'agitation thermique des atomes émetteurs. Considérons un atome émetteur se déplaçant avec une vitesse v suivant la direction d'observation de la raie. La fréquence du rayonnement émis par cet atome sera décalée de $\Delta\nu = \pm \frac{v}{c} \nu_0$ par rapport à la fréquence du rayonnement émis lorsque celui-ci est au repos. Il s'ensuit un élargissement de la raie. Le profil de la raie est alors une gaussienne de largeur à mi-hauteur, donnée par [15] :

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln(2)}{M}} \quad (2.6)$$

où M est la masse des atomes émetteurs et λ_0 la longueur d'onde d'émission de l'atome au repos.

- **L'élargissement par effets de pression** est dû aux collisions que subit l'atome émetteur de la part des particules qui l'environnent (molécules, neutres, ions, électrons). Les forces agissant sur l'atome émetteur dépendront de la nature des particules perturbatrices. Lorsque les collisions se produisent avec des particules neutres, l'interaction met en jeu les forces de van der Waals (l'élargissement de van der Waals est généralement négligeable, mais de 0,001 nm). En revanche, si la collision met en jeu une particule chargée, les forces agissantes sont du type coulombiennes (on parle alors d'élargissement Stark). Cet élargissement par effet Stark correspond à la perturbation induite lorsque l'atome ou l'ion est plongé dans un champ électrique. Dans les plasmas LIBS, ce champ électrique perturbateur est produit par les particules environnantes (ions et électrons). Ce phénomène se traduit en général non seulement par un élargissement de la raie observée (effet Stark linéaire) mais aussi par un décalage de la raie par rapport à la longueur d'onde nominale (effet Stark quadratique). Dans les plasmas LIBS, l'élargissement Stark est généralement beaucoup plus important que toutes les autres contributions en raison de la densité d'électrons élevée. Le profil de la raie est une Lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est principalement fonction de la densité d'électrons (la correction ionique est généralement négligeable) et s'exprime [15] :

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left(1 - \frac{c}{n_D^{1/3}}\right) W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (2.7)$$

Le décalage de la raie est donné par :

$$\Delta\lambda_{décalage} = D\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \pm 2A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left(1 - \frac{c}{n_D^{1/3}}\right) W\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (2.8)$$

où c est un coefficient valant 3/4 dans le cas d'une raie neutre et 1,2 pour une raie ionique et $n_D = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \lambda_D^3 n_e$ est le nombre d'électrons dans la sphère de Debye. Les paramètres W , A et D sont indépendants de la densité électronique n_e et ne varient que très peu avec la température. Ces valeurs sont connues pour un nombre limité de raies et sont tabulées dans [25].

- **Analyse quantitative – Courbe de calibration et limite de détection :**

Comme dans la plupart des techniques de chimie analytique, la détermination quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon par LIBS consiste à tracer une courbe de calibration [26] à l'aide d'échantillons standards. Cette méthode consiste dans un premier temps à sélectionner une raie spectrale de l'élément chimique dont on désire connaître la concentration, puis dans un second temps à représenter l'intensité du signal émis par cet élément en fonction de sa concentration contenue dans des étalons, i.e. des échantillons dont les concentrations sont connues avec une grande précision. En associant l'intensité émise par l'analyte (en concentration inconnue dans un échantillon d'analyse) et la courbe de calibration préalablement obtenue, on remonte ainsi à la concentration de l'élément chimique. Les courbes de calibration sont idéalement linéaires, mais peuvent être aussi non-linéaires. L'absence de linéarité est généralement associée à l'auto absorption⁵ de la raie considérée à l'intérieur du

⁵ Ce phénomène est dû à la forte section efficace totale pour la réabsorption d'un photon dans le plasma. Un photon, émis par un atome neutre ou un ion à un endroit du plasma, est réabsorbé par un autre atome ou ion de la même espèce à un autre endroit en effectuant la transition inverse. Cet effet est d'autant plus probable que la densité de particules dans le niveau inférieur de la transition est grande. C'est pourquoi les raies liées à un niveau fondamental ou métastable sont les plus susceptibles d'être auto-absorbées. Par exemple, l'auto absorption a pour conséquence de creuser le centre des raies d'émission et donc de fausser les mesures de l'intensité émise. Ce renversement de raie (self-reversal), est typique d'un plasma inhomogène. La température en périphérie du plasma est inférieure à celle en son cœur, il y a alors moins d'atomes excités, et donc plus d'absorption que d'émission. Il en résulte une absorption nette des photons s'échappant du cœur du plasma, d'où un aplanissement de l'intensité de la raie puis un creusement de son profil.

plasma. Ceci a pour conséquence de restreindre le domaine de validité des courbes de calibration à la partie linéaire de celles-ci, i.e. pour des faibles concentrations de l'analyte [27]. Une autre source d'erreur intervenant lors de la détermination d'une courbe de calibration peut provenir de l'inhomogénéité de la cible. C'est la raison pour laquelle un échantillonnage doit être effectué sur plusieurs sites, ou zones de tir laser, répartis sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. La courbe de calibration comporte une incertitude associée à la dispersion des mesures effectuées pour les différentes concentrations. Une pente moyenne est généralement obtenue par une régression linéaire effectuée sur les mesures moyennes obtenues pour chaque concentration. On caractérise alors la réponse du système d'analyse par la limite de détection (LD) relative. La LD relative est un critère de qualité important pour une méthode d'analyse. Elle est définie comme étant la plus faible concentration, ou teneur de l'analyte qui donne un signal 3 fois supérieur à la déviation standard σ_B du bruit de fond associé aux spectres. Le σ_B est déterminé dans les mêmes conditions expérimentales que la mesure des intensités des raies spectrales, dans une région du spectre située à proximité de la raie d'analyse, mais libre de toutes autres raies spectrales. Autrement dit, toute valeur du signal associé à une raie d'émission supérieure à $3\sigma_B$ aura théoriquement 99 % de chance d'être due à la présence effective de l'analyte. Cette estimation, communément acceptée par la communauté LIBS est basée sur les recommandations de l'IUPAC (« International Union of Pure and Applied Chemistry ») [28]. La LD relative est alors donnée par :

$$LD_{rel} = \frac{3\sigma_B}{S} \quad (2.9)$$

où S est la pente de la courbe de calibration linéaire, passant par l'origine, obtenue par régression linéaire, nommée également sensibilité, pour une raie spectrale spécifique.

Une manière, plus simple d'estimer la LD relative consiste à employer seulement la mesure d'intensité I_0 effectuée pour l'échantillon ayant la plus faible concentration C_0 :

$$LD_{rel} = 3\sigma_B \frac{C_0}{I_0} \quad (2.10)$$

Une autre quantité d'intérêt pour caractériser la réponse du système est la LD absolue [29]. Celle-ci est définie comme étant la masse minimale pour laquelle l'élément est détectable. La LD absolue est donnée par l'expression suivante :

$$(LD)_{abs} = (LD)_{rel} \times m_{abl} \quad (2.11)$$

où m_{abl} est la masse ablatée par tir, ou taux d'ablation.

Signalons que dans le cas de l'analyse des matériaux complexes tels que les sols sableux ou les minerais, l'utilisation directe de standards est en pratique extrêmement difficile. L'une des méthodes couramment utilisées pour déterminer la LD relative consiste à normaliser l'intensité des raies des éléments analysés avec l'intensité d'une raie de l'un des éléments majeurs de la matrice. La concentration de cet élément est le même pour chaque échantillon analysé, le rapport d'intensité ne dépend donc que de la concentration de l'élément à détecter.

Pour terminer, il est également important de mentionner ici que le bruit est généralement indépendant de l'intensité du signal de l'analyte. Son effet sur les mesures augmente toutefois à mesure que l'intensité du signal diminue. C'est la raison pour laquelle la détermination du rapport signal sur bruit, S/B, est employée pour évaluer les performances d'une méthode analytique. Signalons que le bruit peut avoir diverses sources, tant externes qu'internes. L'origine du bruit lié aux sources externes peut par exemple provenir d'une variation incontrôlée de la teneur en humidité à la surface de l'échantillon ou de la fluctuation de l'énergie laser. Toutefois, la principale cause du bruit dans le cas du LIBS est attribuée à l'instrumentation utilisée. Ce bruit vient principalement du détecteur [30] : (i) bruit thermique lié à l'agitation des porteurs de charge dans un conducteur, (ii) bruit quantique ou « shot noise » lié à la structure discontinue de la matière, ou encore (iii) le bruit de « flicker » généralement attribué aux fluctuations statistiques au contact de différents matériaux, aux phénomènes de création-recombinaison de paires électron-trou en surface des semi-conducteurs et à

l'inhomogénéité des matériaux, etc. Le bruit total d'un détecteur est alors la somme de la racine carrée associée à chaque bruit.

2.1.3 Atouts et défis du LIBS

La technique LIBS offre d'indéniables avantages par rapport aux autres techniques d'analyse, dont en particulier sa mise en œuvre simple et rapide. Ci-dessous sont répertoriés quelques avantages qu'offre la technique LIBS :

- polyvalence (analyse sur échantillon en phase solide, liquide ou gazeuse),
- analyse directe (ne requiert pas ou très peu de préparation de l'échantillon),
- analyse quasi non-destructive (seuls quelques ng ou μg de matières sont ablatés),
- analyse multi-élémentaire,
- résolution spatiale (de l'ordre du μm voire moins),
- rapidité des mesures,
- analyse à distance (jusqu'à plusieurs dizaines de mètres),
- compacité (systèmes portables pour des mesures *in situ*),
- la technique est « relativement » bon marché.

Cependant, il est démontré que la technique LIBS souffre d'une moins bonne reproductibilité des mesures [16, 31, 32]. Ces fluctuations du signal LIBS peuvent être induites par les variations de l'énergie laser, l'inhomogénéité des échantillons solides ou la forte dépendance d'une raie en fonction des conditions du plasma. De plus, un examen de la littérature montre que les LD obtenues en LIBS dans les solides varient généralement de 1 à 1000 ppm (« part per million » : 10^{-6}) [15, 16, 31, 32], des valeurs qui sont bien supérieures à celles obtenues avec d'autres techniques d'analyse telles que par exemple, LA-MS, ICP-OES, ou ICP-MS [33, 34] pour lesquelles il est possible d'atteindre le ppb (« part per billion » : 10^{-9}), voire le ppt (« part per trillion » : 10^{-12}). Notons que les dénominations ppm, ppb et ppt réfèrent à des rapports de masse et

non de nombre de particules. Une comparaison sommaire du LIBS avec ces techniques est présentée dans le Tableau 2.1, ci-dessous [35].

Technique	LIBS (solide)	LA-MS	ICP-OES	ICP-MS
Limite de détection	ppm	ppb	> ppb	ppb - ppt
Préparation	Aucune ou faible	Aucune ou faible	Liquide	Liquide
Atmosphère environnante	Air, He, Ar, Vide	Ultravide	Air, Ar	Ultravide

TABLEAU 2.1 - Comparaison des différentes techniques d'analyse par plasma. LA-MS : « laser ablation-mass spectroscopy » ; ICP-OES : « inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy » ; ICP-MS : « inductively coupled plasma-mass spectrometry ».

2.2 Différentes approches proposées pour améliorer les performances analytiques du LIBS

Plusieurs approches ont déjà été proposées dans la littérature afin d'améliorer substantiellement la reproductibilité et la LD du LIBS. En pratique, celles-ci visent essentiellement à améliorer l'intensité du signal émis par l'élément à détecter tout en maintenant le bruit à un faible niveau d'intensité, ceci afin de maximiser le rapport signal sur bruit.

2.2.1 Optimisations des paramètres expérimentaux

Dans le but d'améliorer la LD du LIBS, les chercheurs ont d'abord tenté d'optimiser les paramètres du laser (i.e. durée d'impulsion, longueur d'onde et fluence d'ablation) [36–47]. Le Drogoff *et al.* [42] ont par exemple montré que les performances analytiques du LIBS étaient comparables en utilisant des impulsions laser nanoseconde et femtoseconde, et ce, pour plusieurs éléments. L'ablation des métaux en régime femtoseconde permet surtout un meilleur contrôle et une meilleure précision

des cratères par rapport à l'ablation laser en régime nanoseconde dans la gamme spectrale IR-UV [38–41], en raison des pertes thermiques plus faibles dans la cible. D'autres auteurs ont étudié l'influence de la longueur d'onde du laser. Par exemple, Ho *et al.* [43] ont montré que le signal du sodium dans les solutions aqueuses obtenu avec une impulsion à 193 nm est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celui obtenu avec une impulsion à 532 nm à fluence égale. D'autre part, le continuum dû au Bremsstrahlung et à la recombinaison est moins intense, ce qui entraîne une amélioration du rapport S/B. Enfin, en ce qui concerne l'influence de la fluence laser, Wisbrun *et al.* [46] ont observé une augmentation monotone de l'intensité des raies spectrales avec la fluence laser, jusqu'à la saturation pour des fluences plus élevées. Margetic *et al.* [47] ont trouvé que la reproductibilité du signal LIBS en régime femtoseconde est bien moins bonne à 6 J.cm^{-2} qu'à une fluence trois fois plus élevée. En somme, augmenter la fluence apparaît avantageux en termes de masse ablatée et donc d'intensité du signal. En revanche, près du seuil d'ablation le signal devient très sensible aux moindres fluctuations de l'énergie laser.

Une autre approche permettant d'améliorer les capacités analytiques du LIBS consiste à contrôler la nature et la pression du gaz ambiant [48, 49]. Aguilera *et al.* [50] ont comparé l'évolution temporelle de la température et de la densité électronique d'un plasma de fer pour différents gaz ambiants : hélium, air et argon. Ils ont montré que l'argon conduit aux valeurs et au temps de relaxation de la température ainsi que de la densité électronique du plasma la plus élevée devant l'air puis l'hélium. D'un point de vue analytique, il a été montré que la pression optimale est généralement de quelques centaines de Torr, ce qui permet d'augmenter le signal de 1 à 2 ordres de grandeur par rapport aux signaux obtenus à la pression atmosphérique [51]. À basse pression le plasma se détend plus rapidement, car moins d'énergie du plasma est dissipée au contact du gaz ambiant par conduction thermique et par collisions. Comme moins d'énergie laser est absorbée dans le plasma, plus d'énergie laser atteint la surface de la cible, ce qui conduit à une meilleure efficacité de l'ablation. De plus, la densité

d'électrons est plus faible. L'auto-absorption est également moins prononcée puisque, la densité du plasma diminuant, il est optiquement plus mince (il réabsorbe moins les photons qu'il émet), ce qui améliore la linéarité des courbes de calibration. Finalement, bien que cela donne des résultats analytiques intéressants, une sélection de la pression et du gaz ambiants n'est pas adaptée dans le cas des applications industrielles étant donné la complexité de la mise en œuvre d'un tel système.

2.2.2 Technique de la Double impulsion

Une autre approche proposée pour améliorer les performances analytiques du LIBS est basée sur l'utilisation de deux impulsions laser successives de fortes intensités. Dans cette approche, une deuxième impulsion laser (généralement un harmonique de la première impulsion) est focalisée dans le plasma produit par la première impulsion laser. Cette approche, communément nommée technique de la double impulsion (DP-LIBS : « Double-Pulse LIBS ») fut employée pour la première fois par Piepmeier et Malmstadt [52], et par Scott et Strasheim [53] sur des échantillons solides d'alliages d'aluminium. L'idée initiale était que la seconde impulsion laser pourrait permettre d'exciter davantage les espèces présentes dans le plasma et ainsi augmenter l'intensité des raies émises. Takaharu *et al.* [54] ont également décrit une approche similaire dans laquelle un faisceau laser est divisé en deux faisceaux. Le premier faisceau est focalisé sur l'échantillon solide pour produire le plasma d'ablation tandis que le deuxième est retardé puis focalisé dans le plasma.

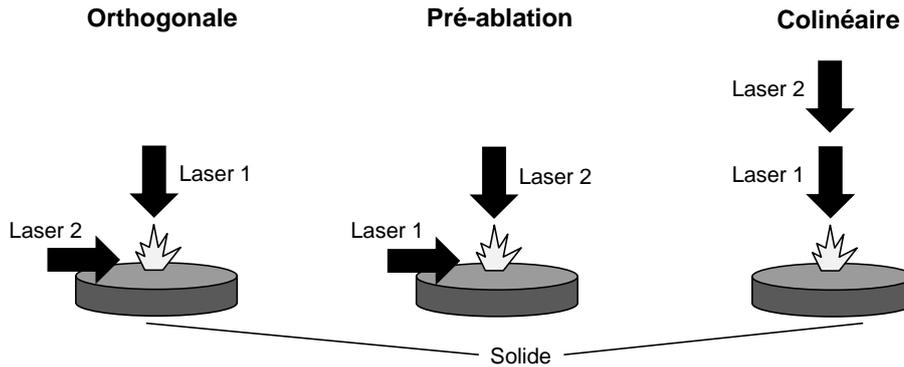


FIGURE 2.2 - Les principales configurations (orthogonale, orthogonale avec pré-ablation et colinéaire) utilisées dans l'approche double impulsion, DP-LIBS.

Dans la littérature, deux principaux types d'arrangements des faisceaux laser ont été étudiés : les configurations orthogonales et colinéaires, telles qu'illustrées sur la Figure 2.2. Dans la configuration orthogonale, Uebbing *et al.* [55] ont proposé l'utilisation de deux lasers dont le premier est dirigé perpendiculairement sur la surface de l'échantillon de manière à créer un plasma d'ablation, et le second est dirigé parallèlement à l'échantillon de manière à réchauffer le plasma après un délai de quelques dizaines de μs . Dans cette configuration, St-Onge *et al.* [56] ont pu obtenir un facteur 3–4 d'amélioration pour différents éléments dans un alliage d'aluminium. Ces auteurs ont observé une légère augmentation de la température (moins de 10 %) du plasma par rapport au LIBS conventionnel. Le délai optimal entre les impulsions laser était de 0.5–1 μs pour les neutres et de 1–5 μs pour les ions. Une autre configuration orthogonale étudiée par Angel *et al.* [57] consiste à diriger le premier faisceau laser parallèlement à l'échantillon, afin de créer un plasma dans l'air à environ 1–2 mm au-dessus de la surface de l'échantillon. Il s'agit du schéma nommé pré-ablation sur la Figure 2.2. Quelques microsecondes après la pré-ablation, un deuxième faisceau laser orthogonal à l'échantillon, est focalisée sous le point focal du premier faisceau laser, sur la surface de l'échantillon. Cette configuration fut également étudiée par Stratis *et al.* [58] et par Hohreiter et Hahn [59]. Une amélioration du signal, typiquement d'un facteur 10 ou 30, a été obtenue pour de nombreux métaux (Cu, Al, Pb, Zn, Cd, Ti et

Fe) [60, 61]. Cette amélioration a été principalement attribuée à une augmentation de la température et une diminution de la pression au-dessus de la surface de l'échantillon [62]. Plusieurs autres auteurs ont effectué des expériences dans l'arrangement colinéaire. Par exemple, Sattmann *et al.* [63] ont pu améliorer non seulement l'intensité du signal émis, mais aussi la quantité de matière ablatée, en utilisant une succession de plusieurs impulsions d'un même laser par intervalle de 2 à 100 μs . St-Onge *et al.* [64] ont pu améliorer le signal émis par le silicium dans une matrice d'aluminium d'un facteur 30. Toutefois, ils n'ont observé aucune augmentation significative de la température ou de la densité électronique. Ces auteurs ont interprété leurs résultats, par une augmentation de la matière ablatée. Des résultats similaires ont été obtenus par Colao *et al.* [65], en comparant les caractéristiques du plasma créé sur un échantillon d'aluminium par LIBS et DP-LIBS. Une amélioration du signal émis par le fer en suspension dans un mince jet de liquide vertical a été obtenue par Nakamura *et al.* [66] en utilisant deux impulsions laser séparées de 1 μs . De même, Sabsabi *et al.* [67] ont observé une amélioration du signal émis par le silicium dans des minerais de fer, en utilisant deux impulsions générées soit par un seul laser ou soit par deux lasers de caractéristique similaire. On trouve également dans la littérature d'autres types de configurations, consistant à utiliser une combinaison de deux impulsions laser de durée d'impulsion ou de longueur d'onde différentes. Ces configurations sont généralement connues sous le nom, de « mixed-pulse duration » [64, 68–70] et de « mixed-wavelength » [64, 71]. Dans le premier cas, l'ablation la plus efficace est typiquement obtenue pour des impulsions courtes (i.e. inférieures à la ps) tandis que le plasma est plus chaud lorsque des impulsions longues (quelques ns) sont utilisées. Par exemple, dans une étude préliminaire, Scaffidi *et al.* [68] ont utilisé la combinaison d'une impulsion femtoseconde à 800 nm et d'une impulsion nanoseconde à 1064 nm, pour l'étude de l'émission des raies Cu I 510 nm et Al I 396 nm dans des échantillons purs de cuivre et d'aluminium, respectivement. Ces auteurs ont démontré une augmentation du signal d'un facteur 30 pour Cu et 80 pour Al, dans la configuration orthogonale. Le

décalage optimal entre les impulsions laser étant de 5 μ s. Dans [69], les auteurs ont amélioré la quantité de matière ablatée d'un facteur 8 et 10 pour des échantillons de cuivre et d'aluminium, respectivement, correspondant à un facteur 3–4 d'amélioration du signal émis. Dans le second cas, les meilleures performances analytiques ont été obtenues lorsque la première impulsion laser (ablation) est dans l'UV tandis que la deuxième (excitation) est dans l'IR. Gautier *et al.* [71] ont tout d'abord montré qu'en utilisant deux impulsions laser à 532 nm et à 1064 nm, il était possible d'améliorer les signaux émis par plusieurs éléments contenus dans des échantillons d'aluminium. En comparant les configurations orthogonales « classique » (1er cas de la Figure 2.2) et orthogonale avec pré-ablation (2e cas de la Figure 2.2), les auteurs ont observé de meilleures performances pour la configuration orthogonale « classique », avec un délai optimal de 200 ns. Enfin, St-Onge *et al.* [64] ont combiné une impulsion laser UV à 266 nm et une impulsion en proche IR (PIR) à 1064 nm en configuration colinéaire, pour la détection de Si et Mg dans des alliages d'aluminium. Dans ces expériences, les auteurs ont comparé les combinaisons UV + PIR, PIR + UV et PIR + PIR, en termes d'amélioration du signal et d'efficacité de l'ablation. Ils ont constaté que la combinaison UV + PIR peut, sous certaines conditions de délai entre les impulsions laser, améliorer le signal par un facteur supérieur à 10 et produire un cratère beaucoup plus profond que celui du PIR + PIR. L'influence des énergies laser sur l'amélioration du signal a été étudiée par quelques auteurs [72, 73]. Notamment, Benedetti *et al.* [72], ont comparé la combinaison de deux impulsions laser à 266 nm avec une impulsion unique dont l'énergie correspond à la somme des énergies des deux impulsions. L'énergie de la première impulsion variant de 13 à 78 mJ (par pas de 13 mJ), et l'énergie de la seconde restant constante à 78 mJ. Ils ont obtenu une amélioration d'un facteur 3 du signal émis par la raie Al I 305,0 nm, lorsque l'énergie de la première impulsion correspond au tiers de l'énergie de la seconde impulsion.

En somme, l'examen de la littérature existante montre que, même dans la configuration la plus simple impliquant deux lasers identiques, la technique DP-LIBS

permet d'obtenir une amélioration substantielle de la sensibilité du LIBS, correspondant à une nette amélioration des LD d'environ un ordre de grandeur pour plusieurs éléments d'intérêt. Toutefois, à ce jour les raisons de cette amélioration n'ont pas été complètement éclaircies. Pour une revue de la littérature concernant le DP-LIBS jusqu'à 2006, voir [62].

2.2.3 Techniques basées sur une impulsion laser sélective

En utilisant une approche à excitation spectrale sélective, nous verrons qu'il est possible d'améliorer de plusieurs ordres de grandeur la LD de certains éléments. On distingue deux approches :

1. **exciter un atome de l'élément de matrice** : cette méthode consiste à exciter une raie atomique de l'un des éléments les plus abondants dans le plasma. L'énergie d'excitation permettra d'exciter d'autres espèces par l'intermédiaire de processus collisionnels, puis des émissions de fluorescence se produiront suite à la désexcitation radiative des éléments excités.
2. **exciter un atome d'un élément trace** : cette méthode consiste à exciter une raie atomique spécifique d'un élément présent à l'état de trace dans la matrice, de façon à induire une émission de fluorescence à partir du niveau supérieur de la transition provoquée par le laser.

Ces deux méthodes d'excitation ont été principalement appliquées en utilisant deux impulsions laser successives. La première impulsion laser génère un plasma tandis que la deuxième permet l'excitation sélective d'un élément contenu dans le plasma. Dans l'approche 1 mentionnée ci-dessus, l'élément excité possède une concentration élevée. Pour cette raison, cette méthode est plutôt connue sous le nom de « Resonance-Enhanced LIBS », ou RELIBS [74–79]. Dans l'approche 2, la technique LIBS est combinée à la technique de spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF : « Laser-Induced Fluorescence ») et est connue sous l'acronyme LIBS-

LIF [80–99]. Notons que le LIF est généralement utilisé pour des éléments à très faible concentration.

Il a été également rapporté en 2010 [100] un travail de recherche où une même impulsion laser effectuée à la fois l'ablation du solide et l'excitation d'un atome de l'élément prépondérant dans le plasma. Dans la littérature, cette approche fut nommée « Resonant LIBS », ou RELIBS

2.2.3.1 Approche RELIBS

La technique RELIBS fut jusqu'à présent essentiellement étudiée par un seul groupe de recherche, celui de H. N. Cheung [74–79]. Dans leur premier article [74], les auteurs ont proposé l'approche RELIBS comme technique d'analyse multi-élémentaire. Dans cette étude, ils ont exploré la capacité du RELIBS à analyser des traces de sodium contenues dans des échantillons d'iodate de potassium (KIO_3). Le plasma d'ablation était produit par le faisceau laser focalisé d'un Nd:YAG fonctionnant à 532 nm, pour une fluence de 1 J.cm^{-2} . Après un délai de 30 ns, un autre faisceau (de fluence 300 mJ.cm^{-2}) d'un laser à colorant accordé à la longueur d'onde de 404,4 nm, a été utilisé de manière à exciter les atomes de potassium. L'angle entre les faisceaux laser était d'environ 20° . Au moyen d'un spectromètre muni d'une caméra ICCD, ces auteurs ont observé une nette amélioration du signal émis par le doublet du sodium à 589-nm. Puis ils ont estimé une LD absolue d'environ 200 pg, soit 5 fois inférieures à celle obtenue au moyen du LIBS conventionnel. Dans [75], les auteurs ont démontré le potentiel de la technique RELIBS pour une analyse multi-élémentaire. En excitant le potassium à 404,4 nm dans un échantillon de KIO_3 , dopé avec 1.25 ppm de Na, 6 ppm de Li, et 50 ppm d'Al, ils ont pu améliorer le signal d'émission de ces éléments par un facteur 8 ; 4,5 et 3, respectivement, par rapport au LIBS. Pour expliquer ces améliorations, les auteurs ont suggéré [76, 77] que ce sont les processus d'excitation collisionnelle (en particulier les collisions électron-atome) qui sont responsables du peuplement des niveaux excités. Lui et Cheung [78] ont appliqué la technique RELIBS

pour l'analyse d'alliages d'aluminium. En maintenant la fluence du laser d'excitation à environ 35 mJ.cm^{-2} , les auteurs ont observé une amélioration significative de l'intensité des émissions de plusieurs éléments traces tels que Mg, Cu, Si, et Na, lorsque la seconde impulsion laser était accordée sur la raie résonnante de l'aluminium à 396,15 nm. Ils ont aussi démontré qu'il est nécessaire d'utiliser une fluence laser proche du seuil d'ablation du matériau pour optimiser le signal RELIBS. Pour des fluences beaucoup plus élevées, l'effet du laser d'excitation devient imperceptible. À partir des courbes de calibration de Na, ils ont estimé des LD de 150 et 690 ppb pour respectivement le RELIBS et le LIBS et pour une fluence d'ablation d'environ 2 J.cm^{-2} . Néanmoins, en augmentant la fluence d'ablation à environs 10 J.cm^{-2} , ils ont été en mesure d'obtenir une LD de 75 ppb, en LIBS.

En somme, ces auteurs ont souligné le potentiel de la technique RELIBS pour améliorer la sensibilité du LIBS dans le contexte d'une analyse peu destructive (i.e. pour de très faibles fluences d'ablation) tout en maintenant les avantages inhérents à la technique LIBS. À cet égard, il devient alors nécessaire d'avoir une compréhension beaucoup plus approfondie de la technique RELIBS de manière à exploiter plus efficacement ses caractéristiques analytiques. En effet, dans l'ensemble des travaux (décrit ci-dessus) du groupe de N. H. Cheung, on ne recense que très peu d'étude dédiée à la compréhension des conditions du plasma à atteindre pour réaliser une analyse effective par RELIBS. Dans ce projet, nous nous proposons donc de mettre en évidence ces conditions, en étudiant dans un premier temps l'influence des principaux paramètres expérimentaux (à savoir la fluence d'ablation, la fluence d'excitation et le délai entre les deux impulsions laser) sur le rapport S/B de l'émission des analytes. Ensuite, de manière à extraire complètement le potentiel du RELIBS, nous exposons également la corrélation entre les dommages subis à la surface de l'échantillon et le signal d'émission des analytes. Puis, dans un deuxième temps, nous mettons en évidence les processus d'absorption mis en jeu, en effectuant une comparaison directe

des mesures lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est à la résonance et hors résonance.

2.2.3.2 Approche LIBS-LIF

La technique LIBS-LIF fut proposée pour la première fois par Measures et Kwong dès 1977 [80–82]. Ces auteurs [81] ont analysé des traces de chrome dans des échantillons solides d'acier, de lait en poudre et de farine, sous pression réduite de 10^{-3} – 10^{-4} Torr. Après un certain délai suivant l'ablation de la cible au moyen d'un laser à Rubis (694,3 nm) les auteurs ont utilisé un laser à colorant accordé à 428,9 nm de manière à exciter sélectivement les atomes de chrome. En utilisant l'émission de fluorescence émise à la même longueur d'onde (428,9 nm) ils ont obtenu des LD d'environ 1–40 ppm.

Dès lors, plusieurs travaux ont suivi, en particulier ceux du groupe de K. Niemax [83–85] que nous allons résumer à présent. Dans [83], les auteurs ont étudié les propriétés du signal LIF dans un plasma d'ablation pour la détection du silicium, du chrome et du bore dans des échantillons d'acier sous pression d'argon. L'ablation a été produite à l'aide d'un laser Nd:YAG de 5 mJ d'énergie, de 8 ns de durée d'impulsion, avec un taux de répétition de 5 Hz. L'excitation des traces a été effectuée au moyen d'un laser à colorant accordé. Dans leurs expériences, les auteurs ont tout d'abord étudié la dépendance des signaux LIF sur la pression d'argon ainsi que sur le délai entre les deux impulsions laser. Ils ont montré que les signaux LIF atteignent un maximum lorsque les délais sont de l'ordre de 10–25 μ s et la pression d'argon est d'environ 140 hPa. Finalement, en établissant une courbe de calibration pour chacune des raies mesurées, ils ont obtenu une LD de 600 ppb et 10 ppm pour les raies Si I à 251,6 et 288,12 nm, de 4 et 10 ppm pour Cr I à 425,4 et 427,5 nm, et de 6 ppm pour B I 249,8 nm. Pour expliquer la différence entre les LD obtenues, les auteurs suggèrent que le schéma d'excitation-fluorescence, ou encore les pertes radiatives liées à la désexcitation collisionnelle vers d'autres niveaux de plus basse énergie ont un impact

sur la LD. Un autre facteur de limitation mentionné est la diffusion du rayonnement laser dans le système de collection lorsque la raie considérée a la même longueur d'onde que celle du laser d'excitation. Néanmoins, les auteurs ont obtenu des LD absolues d'environ 270 fg à partir d'un seul tir laser. Dans [84], les auteurs ont montré que la technique LIBS-LIF peut être appliqué comme méthode de normalisation interne pour l'analyse des échantillons non-homogènes. Ils ont dans un premier temps déterminé des traces de Si, Cr, Mn, et Mg contenus dans différents alliages de fer, de cuivre et d'aluminium. Ceci leur a permis de montrer que les rapports des signaux des analytes sont indépendants de la matrice, de la quantité de matière ablatée ainsi que de la température du plasma, en première approximation. Dans [85] Niemax *et al.* ont comparé la dépendance du signal LIF émis par Mg I à 285,21 nm à celle du signal LIF émis par Mg II 280,77 nm par rapport au délai d'acquisition. Ils ont montré que le signal émis par la raie neutre est maximal pour de longs délais, tandis que celui de l'ion est intense pour des délais courts. Puis, ils ont estimé les LD relatives (0,15 ; 1,1 ; 2,1 ; 2,2 ; 10 ; 9 et 21 ppm) et absolues (4,5 ; 33 ; 63 ; 66 ; 300 ; 270 et 630 fg) pour respectivement les éléments Mg, B, Si, Mn, Cr, Pb et Sn dans des échantillons d'acier sous pression d'argon.

Par ailleurs, en utilisant un laser Nd:YAG opérant à 532 nm avec une énergie de 40 mJ pour l'ablation, suivie d'un laser à colorant retardé de 50 ns, Snyder *et al.* [86] ont obtenu des LD de 200 et 500 ppb, accumulées sur 50 tirs laser, pour la détection du plomb et du bismuth, respectivement, dans une matrice de cuivre. Gornushkin *et al.* [87] quant à eux ont utilisé dans leur travail un laser excimer (308 nm) pour produire l'ablation et un laser à colorant (352,98 nm) retardé de 16 μ s, pour la détection du cobalt dans l'acier, dans des sols et dans du graphite dans l'air à pression atmosphérique. Ils ont démontré des LD de 1 ; 0,2 et 20 ppm, respectivement, accumulées sur 10 tirs. Dans [88], le même groupe a obtenu des LD du plomb de près de 72 ppb dans du cuivre, laiton, acier, et zinc, accumulé sur 2000 tirs sous pression réduite d'argon. Hilbk-Kortenbruck *et al.* [89] ont démontré une amélioration de 2

ordres de grandeur des LD de Cd et de Ti dans des sols, par rapport au LIBS conventionnel, et ont obtenu 300 ppb et 500 ppb, respectivement, accumulés sur 30 tirs sous pression réduite d'argon. Ces auteurs ont utilisé un laser Nd:YAG à la longueur d'onde de 1064 nm et d'énergie de 80 mJ, et un laser à colorant accordé à 228 nm (avec une énergie de 16 μJ) et retardé de 100 μs pour l'excitation de Cd, ou accordé à 276 nm (40 μJ) et retardé de 20 μs pour l'excitation de Ti. Dans [90], Telle *et al.* ont analysé des échantillons d'aciers certifiés pour la détection de traces d'Al, Fe, et Si dans l'air à la pression atmosphérique. Un laser Nd:YAG opérant à 1064 nm a été utilisé pour produire le plasma d'ablation. L'excitation des traces a été réalisée par un laser Ti:saphir pompé par un autre laser Nd:YAG opérant à 532 nm, l'impulsion laser d'excitation étant retardée de 20 μs par rapport à l'impulsion d'ablation. L'angle formé entre les deux faisceaux laser était de 90°. À partir des courbes de calibration, ces auteurs ont obtenu des LD de 105 et 95 ppm pour Cr et Si, respectivement, au lieu de 270 et 300 ppm en LIBS. Shen *et al.* [91] ont estimé une LD de l'uranium à 409,0 nm d'environ 462 ppm. En utilisant une fluence d'ablation de 17 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et d'excitation de 2,8 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, Kondo *et al.* [92] ont estimé une LD de l'ordre de la dizaine de ppm pour le phosphore dans des échantillons d'acier. En outre, quelques auteurs ont appliqué la technique LIBS-LIF pour l'analyse de la teneur en métaux dans l'eau. Par exemple, pour l'analyse des traces de fer [93], d'indium [94] et de plomb [95] dans l'eau, des LD, respectivement, de 10 ppb, 10 ppm et 4,3 ppm (au lieu de 75 ppm en LIBS [95]) ont été obtenues. La technique LIBS-LIF a aussi été étudiée dans différents contextes d'applications. Notamment, Smith *et al.* [96] ont appliqué la technique LIBS-LIF pour la mesure du rapport isotopique $\text{U}^{238}/\text{U}^{235}$ de l'uranium contenu dans un échantillon solide de dioxyde d'uranium (UO_2). Les LD obtenues pour chaque isotope sont de l'ordre de 18 ppm, sous pression réduite d'argon. Dans [97], les auteurs ont déterminé le rapport isotopique ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ dans des échantillons solides d'oxalate de lithium ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$) sous pression d'argon. Le délai optimal entre les impulsions laser était de 1,6 μs . Neuhauser *et al.* [98] ont appliqué la technique LIBS-LIF, pour la détection du plomb dans des

aérosols. Ils ont estimé une LD de 155 ppb. Enfin d'autres études ont consisté à l'analyse d'éléments chimiques contenus dans le corps humain (tissus humains, dents, et ongles). Par exemple, dans [99] les auteurs ont obtenu des LD du chrome en LIBS-LIF et LIBS respectivement de 20 et 120 ppm.

À la lumière de la littérature, il apparaît clairement que l'approche LIBS-LIF permet d'améliorer la limite de détection du LIBS jusqu'à plusieurs ordres de grandeur, dépendamment de l'espèce d'intérêt et des transitions atomiques considérées. D'une manière générale, les efforts consacrés dans les travaux de recherche mentionnés plus haut ont essentiellement eu pour seul but d'atteindre une faible limite de détection par rapport au LIBS. En revanche, très peu d'études ont été rapportées pour tenter de comprendre les conditions du plasma pour lesquelles le rapport S/B du signal de fluorescence émis par l'atome excité est optimal. C'est pourquoi, nous avons entrepris d'effectuer dans ce projet de thèse, une étude détaillée de l'influence des principaux paramètres expérimentaux (longueur d'onde d'excitation, la fluence d'ablation et d'excitation et le délai entre les deux impulsions laser) sur le signal fluorescence émis dans le but d'une part d'identifier et de comprendre les conditions du plasma à atteindre pour l'optimisation du rapport S/B et d'autre part d'améliorer la limite de détection par rapport au LIBS.

2.2.3.3 Approche RLIBS

Contrairement aux deux techniques précédentes, la technique RLIBS est basée sur l'utilisation d'une seule impulsion laser accordable. Cette technique fut récemment proposée par le groupe de R. G. Michel [100]. Le RLIBS est une combinaison de la technique d'ablation laser résonnante et de la méthode spectroscopique d'émission optique. La technique d'ablation laser résonnante [101–120] (RLA : « Resonance Laser Ablation ») consiste à induire dans un plasma produit par ablation laser une transition atomique du type « $n + 1$ », où n est le nombre de photons nécessaires pour accéder à un niveau excité à partir du niveau fondamental, et +1 correspondant au photon

supplémentaire pour atteindre le niveau d'ionisation. Cette technique fut principalement utilisée comme source d'ions, le matériau vaporisé étant analysé par spectrométrie de masse, notamment par insertion directe de la matière ablatée dans un spectromètre de masse (RLA-MS) ou par un spectromètre de masse à couplage inductif (RLA-ICP-MS) ou encore par un spectromètre de masse à temps de vol (RLA-TOF-MS). Plusieurs auteurs ont observé une amélioration significative (jusqu'à un facteur 10) de la quantité d'ions générés pour plusieurs métaux à l'état de trace par rapport à une ablation non-résonnante. De plus, il est montré que l'effet RLA requiert des fluences laser beaucoup plus faibles que celles habituellement utilisées, par exemple en LA-MS. De nombreuses études ont été menées pour tenter d'élucider les mécanismes à l'origine de cet effet [101-103, 106, 107, 109, 112–115]. Toutefois, l'interprétation la plus acceptée est celle proposée par Verdun *et al.* [106]. Ces auteurs suggèrent qu'une fraction de l'énergie laser est utilisée pour vaporiser la surface du matériau, tandis que la fraction de l'énergie restante interagit avec la matière ainsi vaporisée, au travers d'un processus d'ionisation résonnante. Dans ce contexte, Michel [107] ainsi que Pangilinan et Russell [108] proposèrent pour la première fois l'utilisation de la technique RLA couplée à une détection optique en vue d'améliorer la technique LIBS. Ces auteurs ont démontré une amélioration du signal émis par des neutres en utilisant la méthode de détection par spectroscopie d'émission optique (OES). Par la suite, Cleveland *et al.* [101] ont démontré la capacité de cette approche (RLA-OES) pour l'analyse élémentaire d'échantillons solide. Dans [101], les auteurs ont ablaté une cible d'aluminium pur à l'aide d'un laser basé sur un oscillateur paramétrique optique, accordé sur la raie Al I 308,22 nm. La cible était maintenue dans une chambre sous pression réduite d'argon où le plasma était entretenu par micro-ondes. Le système de détection était constitué d'un spectromètre muni d'un détecteur à tube photomultiplicateur. Pour une fluence laser d'environ 4 J.cm^{-2} et un délai d'acquisition de 120 ns, les auteurs ont observé une amélioration d'un facteur 5 et 8 pour le doublet de l'aluminium à 394,40 et 396,15 nm, respectivement, par rapport à une ablation non-

résonnante. Dans une autre expérience [101], ces auteurs ont ablaté un échantillon standard d'acier contenant 0,92 % de molybdène, le laser étant accordé sur la raie Mo I 313,26 nm. Ils ont observé non seulement une amélioration d'un facteur 3 du signal émis par Mo à 379,80 nm (qui ne provient pas du niveau supérieur de la transition à 313,26 nm), mais aussi une amélioration par un facteur d'environ 1,5 pour différents composants de la cible tels que Fe, Mn, Nb et Ni, par rapport au cas non-résonnant à 314,80 nm. De plus, ils ont remarqué qu'à mesure que la longueur d'onde du laser s'éloigne de la résonance (i.e. entre 313,26 et 314,80 nm), les intensités des signaux de Mo et des autres composants diminuent et tendent vers des valeurs similaires. Récemment, Cleveland et Michel [100] ont exploré le potentiel analytique de cette approche, sous pression réduite d'argon. Dans leur étude, ils ont tout d'abord ablaté un échantillon standard d'acier contenant environ 76 % de fer, 5,7 % de tungstène, 4,61 % de molybdène et 2,72 % de chrome, avec une impulsion laser de 10 J.cm^{-2} accordée sur la raie résonnante du fer à 252,29 nm. Munis d'une fibre optique couplée à spectromètre miniature et une caméra CCD, ils ont observé les raies d'émission à 516,75 ; 522,47 ; 557,04 et 520,45 nm des éléments Fe, W, Mo, et Cr, respectivement. Ils ont remarqué une forte amélioration du signal du fer (plus d'un facteur 2) par rapport aux autres éléments. Lorsque la longueur d'onde du laser s'éloigne de la raie résonnante du fer, ils ont observé une diminution globale du signal émis par chaque élément. Finalement, en utilisant une série de 3 échantillons standards d'acier (contenant chacun 9,7 ; 5,7 et 18,5 % de tungstène) ils ont établi une courbe de calibration lorsque le laser est accordé sur la raie résonnante W I 255,14 nm, puis lorsque le laser est désaccordé de 1,3 nm, soit à environ 253,84 nm. Dans le premier cas, ils ont obtenu une courbe de calibration linéaire, correspondant à une LD d'environ 4 %. Dans le deuxième cas, ils ont obtenu une courbe de calibration non linéaire, qu'ils attribuent au manque de reproductibilité de l'ablation pour de faibles fluences laser, contrairement au cas résonnant pour lequel l'ablation serait, selon leur interprétation, favorisée par la désorption stœchiométrique des atomes à la surface de

l'échantillon. Afin de distinguer cette approche de la terminologie RLA (communément employée comme source d'ions en spectrométrie de masse) ils l'ont par conséquent nommée RLBS.

Partant du même principe dans lequel une impulsion laser accordable est utilisée à la fois pour ablater la cible et exciter un atome d'un élément présent dans le plasma d'ablation, nous avons entrepris d'étudier une autre approche basée sur un schéma LIF, i.e. par fluorescence induite par laser du type «Stokes direct-line fluorescence» (voir Annexe A), plutôt que sur la fluorescence induite par collision (i.e., résultant de processus collisionnels avec les électrons) telle que rapportée dans [101, 100]. Bien que dans notre étude nous avons également opté pour la terminologie RLBS, celle-ci réfère toutefois à une approche dans laquelle l'élément excité est présent à l'état de trace et comme nous l'avons mentionné ci-dessus, implique un schéma d'excitation-fluorescence avec une sensibilité plus élevée et une meilleure sélectivité à l'instar de l'approche LBS-LIF. Par conséquent, nous nous sommes proposé, dans ce projet de thèse, de démontrer que l'approche RLBS comme nous l'avons défini présente à la fois les avantages du LBS conventionnel (i.e., ne nécessitant qu'une seule impulsion laser) et peut être utilisée comme outil d'analyse quantitative. Pour ce faire, nous examinons la dépendance du rapport S/B du signal de fluorescence sur la longueur d'onde et la fluence du laser, puis sur le délai d'acquisition et identifions les conditions optimales à atteindre pour effectuer une analyse quantitative.

Chapitre 3

Instrumentation et méthodologie expérimentale

Ce chapitre porte sur la description et les caractéristiques des montages expérimentaux utilisés dans ce projet de thèse. Dans un premier temps, nous décrirons les caractéristiques des instruments utilisés, tels que les systèmes laser et les systèmes de détection. Par la suite, les montages expérimentaux utilisés seront présentés en détail et au final nous indiquerons les procédures expérimentales que nous avons suivies tout au long de ce projet d'étude.

3.1 Dispositif instrumental

3.1.1 Systèmes lasers

3.1.1.1 Laser Nd:YAG

Nous avons utilisé un laser pulsé Nd:YAG SURLITE I-II de la compagnie Continuum. Ce laser est constitué d'un oscillateur et d'un amplificateur contenant chacun un barreau de Nd:YAG pompé par lampes flash. La cavité oscillante fonctionne en mode déclenché (Q-switch), son ouverture et sa fermeture étant assurées par une cellule de Pockels. Lorsque le Q-switch est activé, la cavité laser est fermée ; avant ce moment, la lumière est envoyée en dehors de la cavité pour permettre l'augmentation de la densité de population dans le barreau. L'excitation du milieu actif s'effectue par des lampes flash au Krypton alimentées à des fréquences et des durées d'impulsion

variables, parfaitement définies et reproductibles dans le temps. À chaque impulsion électrique correspond l'émission d'une impulsion laser. L'énergie maximale à la sortie du laser Nd:YAG est d'environ 200 mJ à 1064 nm. Le taux de répétition (ajustable) de fonctionnement du laser est de 10 Hz et la largeur temporelle des impulsions se situe autour de 7 ns. Le Tableau 3.1, ci-dessous, récapitule les principales caractéristiques du laser.

Milieu actif	Nd:YAG
Longueur d'onde	1064 nm
Énergie / impulsion	200 mJ maximum
Durée de l'impulsion	7 ns (FWHM)
Largeur spectrale	1 cm ⁻¹ (FWHM)
Taux de répétition	1 à 10 Hz
Reproductibilité tir à tir	5 %

TABLEAU 3.1 - Tableau récapitulatif des principales caractéristiques du laser Nd:YAG

3.1.1.2 Laser accordable : oscillateur paramétrique optique

A priori, l'impulsion laser qui permet d'exciter de façon sélective le plasma d'ablation peut provenir de différents types de laser : un laser à colorant, un laser diode ou bien un laser basé sur un oscillateur paramétrique optique (OPO : « Optical Parametric Oscillator ») [121, 122]. Les deux premiers ne permettent pas de couvrir une large bande spectrale. En effet, un milieu colorant permet de couvrir typiquement 30 nm tandis que la diode est limitée à environ 20 nm. Pour pallier à ces limitations, il est possible d'utiliser plusieurs colorants ou plusieurs diodes et d'exploiter le doublage de fréquence à l'aide de cristaux. Néanmoins, l'alternative qui offre le plus de souplesse consiste à utiliser un laser OPO. Les oscillateurs paramétriques optiques apparaissent comme une solution d'avenir pour fournir des sources laser accordables produisant des impulsions ayant des énergies suffisantes pour la majorité des applications reliées

au LIBS. Ces lasers sont basés sur la conversion de fréquences à l'aide de cristaux non-linéaires et offrent une large bande spectrale. Effectivement, lorsqu'un intense faisceau laser pompe de fréquence ω_p excite un milieu non linéaire, celui-ci peut interagir simultanément avec un faisceau (le signal) de fréquence ω_s issu de l'émission spontanée dans le cristal et ainsi générer un faisceau (« idler », ou complémentaire) de fréquence $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ par effet non linéaire de mélange de fréquences. Ce faisceau « idler » peut alors à son tour interagir avec le faisceau pompe pour amplifier l'intensité du faisceau signal $\omega_s = \omega_p - \omega_i$, et ainsi de suite. De plus, même si l'accord de phase⁶ $k_p = k_s + k_i$ (où, k est le vecteur d'onde) est réalisé, l'intensité des faisceaux signal et « idler » sont relativement faibles. Comme illustré sur la Figure 3.1, un oscillateur paramétrique optique peut être schématiquement représenté par un cristal non linéaire à l'intérieur d'une cavité optique. Lorsque le gain excède les pertes, l'OPO atteint alors un seuil d'oscillation et l'amplification progressive des ondes générées par passages successifs dans le cristal non linéaire devient possible. Les faisceaux signal et « idler » sont cohérents avec le faisceau de pompe. Le principe de l'OPO consiste donc à « recycler » un des deux faisceaux (voire les deux à la fois), dans la cavité de manière à amplifier l'intensité du faisceau. En général, c'est le faisceau signal qui est choisi.

⁶ Pour que le processus d'oscillation paramétrique optique soit efficace du point de vue de la conversion de fréquence, il est primordial de satisfaire la condition d'accord de phase ($\Delta k = k_p - k_s - k_i = 0$). Cet accord de phase est réalisé lorsque les conditions $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ et $\omega_p n_p = \omega_s n_s + \omega_i n_i$ (en considérant les trois faisceaux colinéaires) sont simultanément satisfaits. Les indices de réfraction n_p , n_s et n_i vont dépendre essentiellement de l'orientation du cristal, de la température, de la pression, de la polarisation de la lumière ainsi que de la longueur d'onde. Le contrôle de l'une de ces variables peut être utilisé pour modifier les fréquences de sortie des faisceaux signal et « idler ». Toutefois, en pratique, l'accord de phase est réalisé en variant la polarisation des faisceaux dans le cristal non linéaire. De manière générale, on distingue alors 2 types d'accord de phase : le type I, où la polarisation des faisceaux signal et « idler » sont parallèles entre elles et perpendiculaires à la polarisation au faisceau de pompe, et le type II où la polarisation des faisceaux signal et « idler » sont perpendiculaires entre elles, quelle que soit la polarisation (parallèle ou perpendiculaire) du faisceau de pompe.

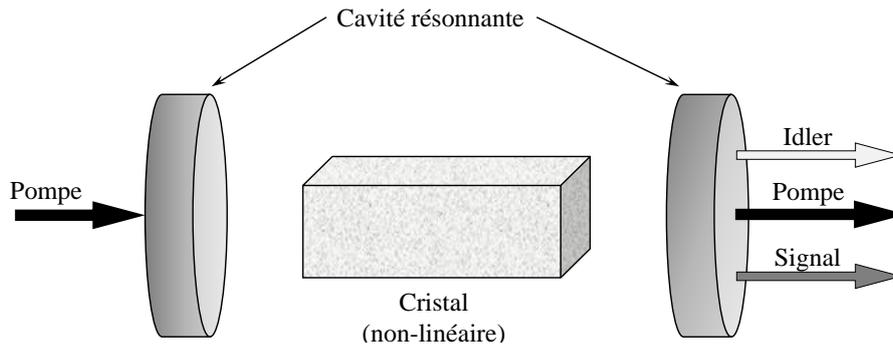


FIGURE 3.1 - Schéma de principe de l'OPO.

On trouve plusieurs configurations de fonctionnement d'un OPO. Par exemple, dans les cavités doublement résonnantes (DRO : «Doubly-Resonant Oscillator») les faisceaux signal et « idler » résonnent tous les deux dans la cavité. Dans les cavités simplement résonnantes (SRO : «Singly-Resonant Oscillator») le faisceau signal oscille dans la cavité, tandis que le faisceau « idler » est extrait de la cavité. Bien que le seuil d'oscillation des cavités DRO soit plus faible, les cavités SRO ont de nombreux avantages comme, entre autres, une plus grande stabilité en fréquence et en intensité de sortie, une bonne efficacité de conversion et une disposition plus simple de la cavité et des miroirs. Pour ce projet de thèse, nous avons disposé de deux lasers OPO. Le modèle Panther-8000 de la compagnie Continuum Inc., et le modèle compact Opolette (HE) 355 II+UV de la compagnie Opotek Inc. Ces deux lasers OPO ont été utilisés pour des expériences différentes.

- Dans le premier modèle, l'OPO est pompé par la 3e harmonique d'un laser Nd:YAG à 1064 nm, de durée 7 ns à FWHM (FWHM : «Full Width Half Maximum») et d'énergie atténuée à 250 mJ. Le taux de répétition est fixé à 10 Hz. À la sortie de l'OPO, l'impulsion laser a une longueur d'onde comprise entre 410 nm et 2,7 μm ; après doublement en fréquence, la gamme spectrale est étendue jusqu'à 215 nm. Dans cette gamme, les énergies de sortie (voir Figure 3.2a) sont de 3,5–70 mJ pour le signal, de

3,5–22 mJ pour le « idler », de 1–15 mJ pour le signal doublé, et de 0,01 – 0,7 mJ pour le « idler » doublé.

- Dans le second modèle, le faisceau laser de pompe à 355 nm est limité à environ 12–15 mJ. La durée d'impulsion est de 5 ns à FWHM et le taux de répétition peut être ajustable jusqu'à 20 Hz. La gamme spectrale est de 210 nm – 2,2 μ m, correspondant à des énergies de sortie (voir Figure 3.2b) de 1,3–9 mJ pour le signal, de 1,2–3 mJ pour le « idler », de 0,5 – 1,1 mJ pour l'UV1 (i.e. entre 200 et 240 nm), et de 0,15 – 1,35 mJ pour l'UV2 (i.e. entre 245 et 355 nm).

Le fonctionnement de l'OPO Panther est schématisé à la Figure 3.3. Signalons que l'OPO de la compagnie Oportek Inc. est scellée, par conséquent nous ne disposons pas du schéma d'assemblage des éléments optiques. Toutefois, le principe de fonctionnement reste le même, à ceci près que, contrairement au modèle Panther, l'OPO fourni par Oportek ne dispose que d'une seule sortie pour l'ensemble des longueurs d'onde disponibles. Sur la Figure 3.3, le faisceau laser issu du laser Nd:YAG arrive sur le miroir (M) où il est réfléchi sur deux autres miroirs vers un atténuateur. Cet atténuateur est constitué d'une lame demi-onde et d'un polariseur diélectrique. Le faisceau atténué va par la suite traverser l'oscillateur (cristal BBO « Beta Baryum Borate, β -BaB₂O₄ ») ainsi que le cristal de compensation. Ce faisceau est alors réfléchi vers les sorties « idler » et signal par la combinaison de 2 prismes de renvoi à 90°. Les cristaux non linéaires BBO permettent de doubler la fréquence des faisceaux « idler » et signal. Les deux faisceaux seront ensuite mélangés dans deux cristaux BBO. À la sortie de ces cristaux, pour filtrer la longueur d'onde désirée, on utilise un prisme Pellin-Broca. Le faisceau résultant est ensuite dirigé vers la sortie de l'enceinte.

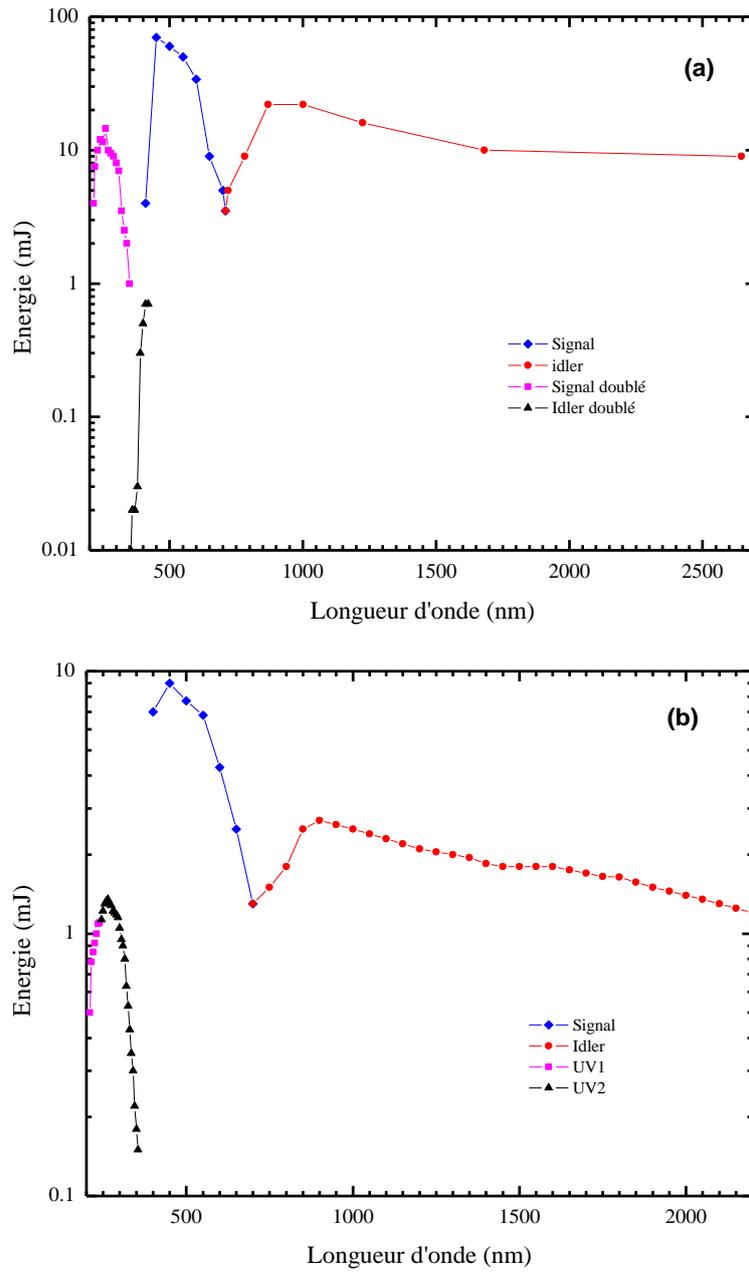


FIGURE 3.2 - Énergie délivrée par le laser OPO modèle (a) Panther 8000 et (b) Opolette (HE) 355 II+UV, en fonction de la longueur d'onde.

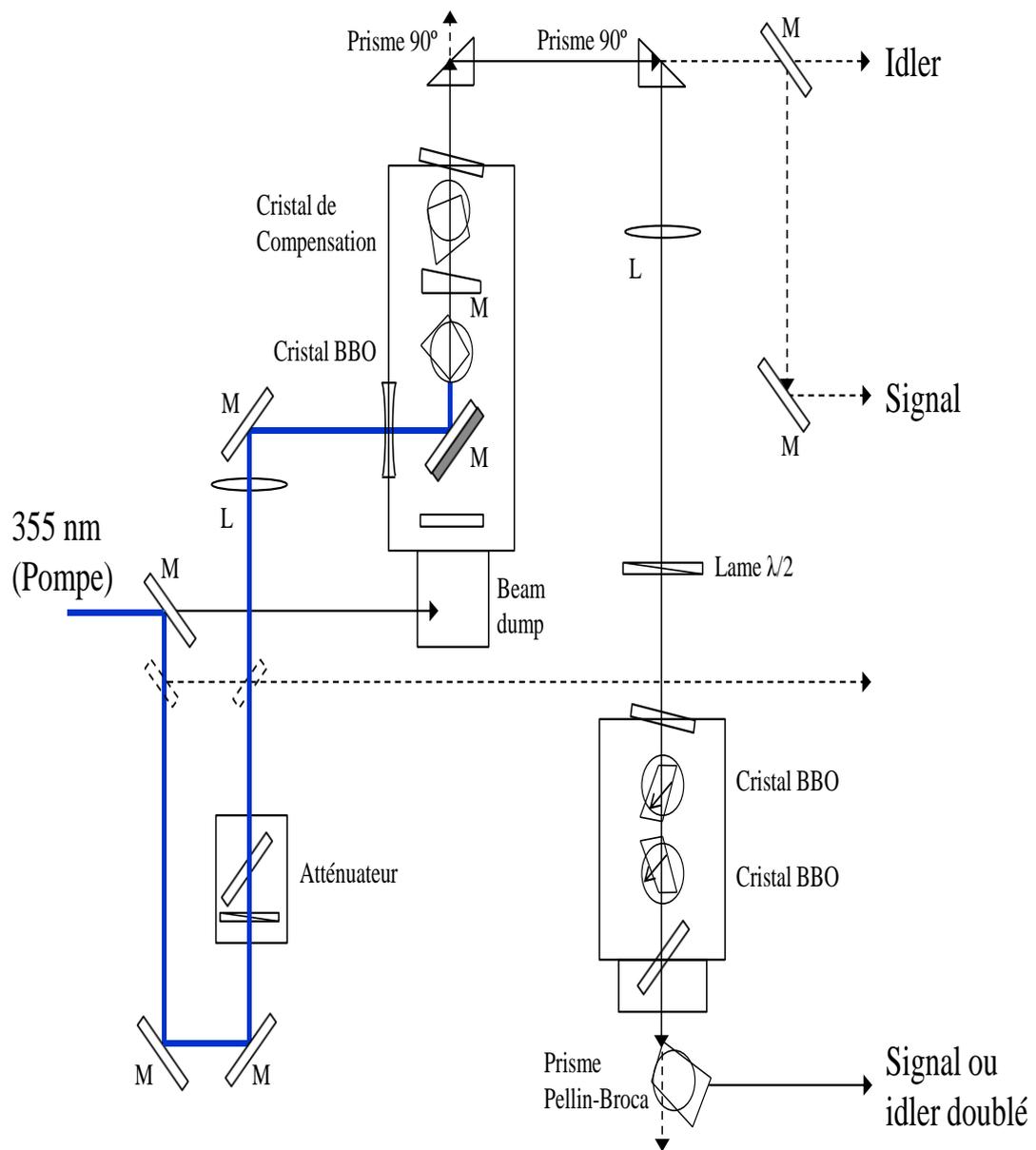


FIGURE 3.3 - Schéma du laser OPO Panther 8000 de Continuum.

L'ajustement des longueurs d'onde est effectué par un pas minimum de 10 pm, à l'aide de logiciels fournis par les constructeurs. La largeur spectrale à mi-hauteur, indiquée par les constructeurs, est d'environ 18 pm à 283 nm pour le modèle Panther, et entre 67 pm (410 nm) à environ 343 pm (700 nm) pour le modèle Opolette. Enfin, dans nos expériences, nous avons réglé l'énergie des lasers OPO en utilisant des filtres optiques de densité neutre, correspondant à des atténuations de 1,0 ; 10 ; 50 et 70 %. L'énergie résultante est alors contrôlée à l'aide d'un détecteur pour faible énergie laser à tête pyroélectrique (modèle PE10-SH de la compagnie Ophir Optronics Ltd.) et connecté à un lecteur de puissance et d'énergie laser (modèle Nova II) de la compagnie Ophir Optronics Ltd. La variation tir à tir de l'énergie laser est typiquement inférieure à ± 5 % pour les deux OPO.

3.1.2 Systèmes de collection optique

3.1.2.1 Spectromètres

Dans notre étude, nous avons utilisé deux spectromètres à haute résolution, équipés d'une tourelle à trois réseaux plans, de configuration optique Czerny-Turner, comme illustrée sur la Figure 3.4. Ce type de configuration (la plus répandue) est constitué de deux miroirs concaves de collimation et de focalisation, et d'un réseau plan. La lumière issue du plasma traverse la fente d'entrée (située au point focal du miroir de collimation) puis est réfléchi par le miroir sur le réseau plan. La lumière ainsi dispersée est alors collectée par un autre miroir qui la focalise sur la fente de sortie donnant sur un détecteur ICCD (voir la section suivante). La sélection de la longueur d'onde ainsi que la rotation de la tourelle s'effectuent à l'aide d'un logiciel fourni par le constructeur.

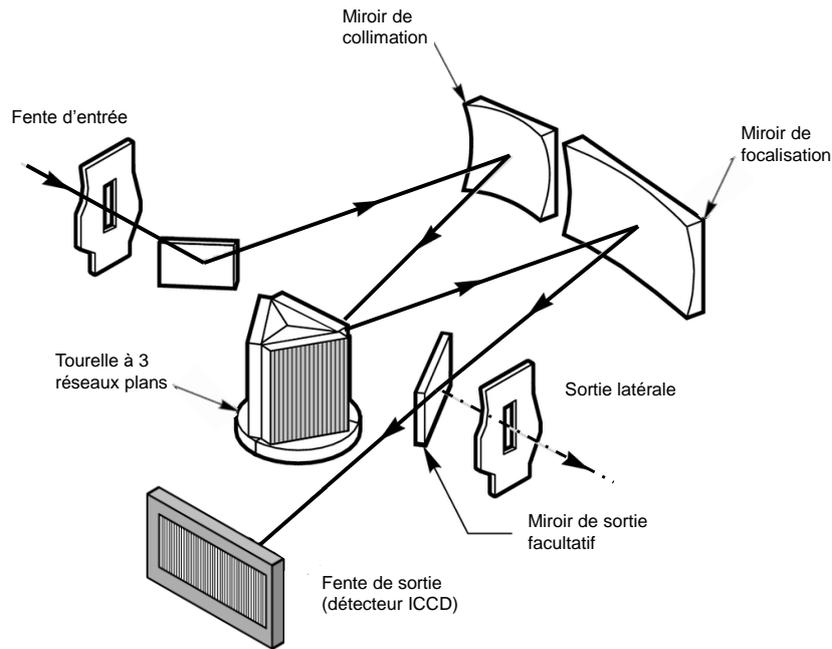


FIGURE 3.4 - Spectromètre en configuration Czerny-Turner

Nous avons disposé de deux modèles de spectromètre de la compagnie Acton Research Corp. :

- Un spectromètre de modèle VM-504, de 0,39 m de distance focale et d'ouverture effective $f/5,7$. Ce spectromètre dispose d'une tourelle constituée d'un réseau plan de 1200 traits/mm (blaze à 150 nm) et réseau plan holographique de 2400 traits/mm optimisé pour l'UV et le visible. La dimension des réseaux est de $68 \times 68 \text{ mm}^2$. De plus, le spectromètre permet a priori de couvrir la gamme de longueurs d'onde entre 180 nm à $1,4 \mu\text{m}$.
- Un autre spectromètre de modèle Spectro Pro-500i, de 0,5 m de distance focale et d'ouverture effective $f/7,4$ a été utilisé. La tourelle du spectromètre est constituée de 3 réseaux plans ayant 600 (blaze à 300 nm), 1200 (blaze à 300 nm) et 3600 traits/mm (blaze à 240 nm). La dimension des réseaux est de $68 \times 68 \text{ mm}^2$ et la gamme de longueurs d'onde couverte est comprise entre 185 nm et l'infrarouge lointain, à environ $3,5 \mu\text{m}$.

3.1.2.2 Détecteurs

Ces deux spectromètres ont été couplés à une caméra ICCD (« Intensified Charge Coupled Device ») pour l'analyse des spectres d'émission du plasma. Les caméras sont composées entre autres d'un intensificateur d'image, d'un générateur de délai digital et d'un préamplificateur ou gain. Elles contiennent également un refroidisseur thermoélectrique, exploitant l'effet Peltier, qui permet, via un capteur de température, de refroidir les capteurs CCD jusqu'à des températures de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, afin de réduire le bruit thermique et d'augmenter le rapport S/B. L'intensificateur se compose : (i) d'un tube avec une fenêtre d'entrée sur laquelle est déposée une photocathode (ii) d'une plaque de micro-canaux et (iii) d'un écran phosphore de sortie (voir Figure 3.5).

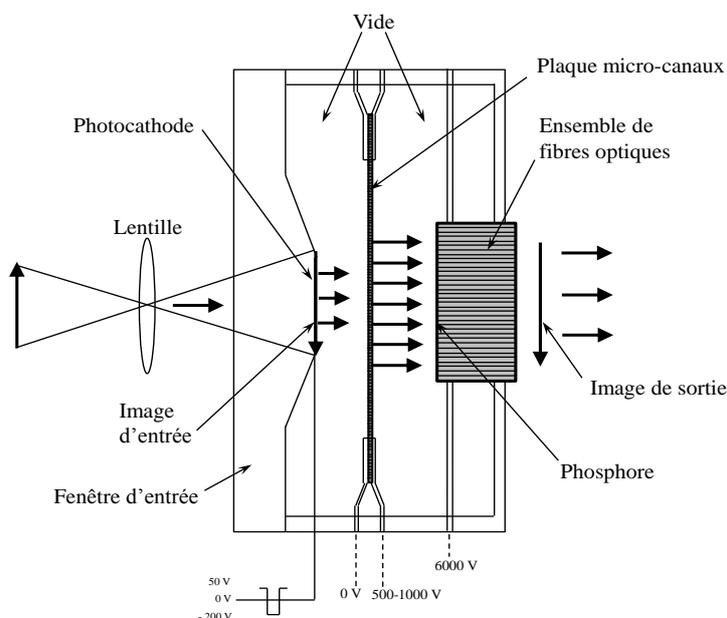


FIGURE 3.5 - Schéma de l'intensificateur d'image d'une caméra CCD

L'image d'entrée est projetée sur cette photocathode. Les photoélectrons émis sont attirés vers la plaque de micro-canaux par un champ électrique. Le potentiel de la photocathode est alors négatif par rapport à celui de la face d'entrée de la plaque de micro-canaux. En basculant le potentiel de la photocathode, l'intensificateur peut être allumé ou éteint, permettant ainsi d'être utilisé comme un interrupteur très rapide ayant une résolution temporelle de l'ordre de la ns. La plaque de micro-canaux est un disque

fin d'environ 1 mm d'épaisseur contenant plusieurs alvéoles de 10 μm . La plaque étant traversée par un fort potentiel de l'ordre de plusieurs centaines de volts, les photoélectrons sont alors multipliés en cascade dans la plaque produisant des électrons secondaires et un nuage d'électrons sort de la plaque, comme illustré sur la Figure 3.6. L'amplification résultante peut atteindre un facteur environ 10^4 . Le nuage d'électrons est finalement accéléré à l'aide d'un autre potentiel de plusieurs milliers de volts et frappe le phosphore déposé à la surface d'un ensemble de fibres. Les électrons incidents sont alors convertis en lumière visible qui peut être détectée par les CCDs. Le fort potentiel ajoute de l'énergie au nuage d'électrons et assure leur déplacement vers la surface de phosphore d'une manière rectiligne, et minimise l'étalement.

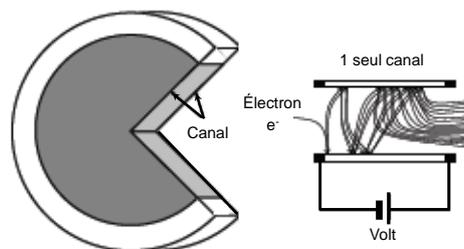


FIGURE 3.6 - Plaque de micro-canaux et illustration d'une amplification dans un seul canal

Pour cette étude nous avons disposé d'un spectromètre modèle VM-504, couplé en sortie à une caméra CCD intensifiée (ICCD) de la compagnie Andor Technology (modèle IStar, DH720-25H-05) contenant 1024×256 pixels de dimensions 26×26 μm^2 . Nous présentons dans le Tableau 3.2 les caractéristiques du spectromètre équipé des différents réseaux disponibles. Nous avons également disposé d'un spectromètre de modèle Spectra Pro-500i couplé à une caméra CCD intensifiée (modèle DH501-18F-03, de la compagnie Andor Technology) contenant 690×128 pixels de dimensions 25×25 μm^2 . Le composant CCD a pour dimension 17,25×3,2 mm^2 . Nous présentons dans le Tableau 3.3 les caractéristiques du spectromètre équipé des différents réseaux disponibles.

Réseau (traits/mm)	1200	2400
Longueur d'onde de blaze (nm)	150	Holographique (UV-visible)
Dispersion linéaire réciproque :		
(nm/mm)	2.1	1.05
(pm/pixel)	54.6	27.3
Largeur spectrale intensifiée (nm)	56	27
Résolution (nm)	0.16	0.06

TABLEAU 3.2- Caractéristiques (Andor Technology) du spectromètre VM-504 avec détecteur ICCD. La dispersion linéaire et la résolution ont été déterminées à 435,83 nm, avec une ouverture de la fente d'entrée du spectromètre de 10 μm .

Réseau (traits/mm)	600	1200	3600
Longueur d'onde de blaze (nm)	300	300	240
Dispersion linéaire réciproque :			
(nm/mm)	3.2	1.5	0.45
(pm/pixel)	80	37.5	11.25
Largeur spectrale intensifiée (nm)	55	26	8
Résolution (nm)	0.1	0.05	0.025

TABLEAU 3.3 - Caractéristiques (Andor Technology) du spectromètre Spectra Pro-500i avec détecteur ICCD. La dispersion linéaire et la résolution ont été déterminées à 435,83 nm, avec une ouverture de la fente d'entrée du spectromètre de 10 μm .

Mentionnons également que pour les deux détecteurs, la largeur minimum d'intégration de la CCD est d'environ 5 ns.

3.2 Montages expérimentaux

3.2.1 Montage expérimental en RELIBS et LIBS-LIF

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, les techniques RELIBS et LIBS-LIF requièrent deux impulsions laser. Le montage expérimental que nous avons utilisé pour l'étude de ces deux techniques est présenté sur la Figure 3.7. Notons que le trajet optique des faisceaux laser est dicté par les contraintes liées à la disposition de nos principaux instruments, soit le spectromètre, le laser Nd:YAG et

l'OPO, ces deux derniers étant inamovibles. Le faisceau du laser Nd:YAG d'ablation est réfléchi par les miroirs M1, M2 et M3 en direction de la surface de l'échantillon de manière à obtenir un angle d'incidence normal à la surface. Puis, le faisceau du laser OPO (modèle Panther) d'excitation est dirigé sur le plasma d'ablation par les réflexions sur les miroirs M4 et M5. Notons également qu'afin de contrôler l'énergie du laser d'ablation, nous avons utilisé une paire de polarisateurs (P1, P2) et de lames demi-onde. Dans le but de minimiser l'effet des aérosols produits par l'ablation du solide et éviter tout claquage dans l'air qui pourrait détériorer la reproductibilité des mesures, nous avons fixé le taux de répétition à 5 et 2 Hz pour les techniques RELIBS et LIBS-LIF, respectivement. De plus, un système d'aspiration et d'évacuation d'aérosols a également été placé près de l'échantillon de manière à limiter leurs interactions avec les faisceaux laser.

- **Conditions de focalisation :**

- Dans la technique RELIBS, la lentille (L1) est une lentille sphérique plano-convexe de 25,4 mm de diamètre et de 150 mm de focale, permettant ainsi d'obtenir un spot circulaire de 100 μm de diamètre. Dans cette étude, la fluence d'ablation a été variée de 0,4 à 30 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour le faisceau laser d'excitation, la lentille (L3) est une lentille sphérique plano-convexe de 25,4 mm de diamètre et de 100 mm de focale. Afin d'assurer un couplage efficace entre le plasma et le laser d'excitation, nous avons modifié la forme du spot laser d'excitation au moyen d'une lentille (L2) cylindrique plano-convexe rectangulaire de dimensions 40x25,4 mm^2 et de focale 129 mm. Ceci produit un spot laser elliptique de dimension 136x178 μm^2 . Les fluences d'excitation utilisées étaient comprises entre 0,02 et 4,3 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les deux faisceaux laser forment un angle d'environ 30°.
- Dans la technique LIBS-LIF, la lentille de focalisation (L1) du faisceau du laser d'ablation sur la surface de l'échantillon, est une lentille sphérique plano-convexe de 25,4 mm de diamètre et de 250 mm de focale. Le spot

correspondant est circulaire, de diamètre (estimé par la mesure du diamètre du cratère d'ablation, voir chapitre 5), est d'environ 2 mm. Lors de cette étude, nous avons varié la fluence d'ablation de 1,6 à 4,8 J.cm⁻². Le faisceau laser d'excitation qui est de forme elliptique, 8×15 mm², est focalisé par une lentille (L3) sphérique plano-convexe de 25,4 mm de diamètre et 200 mm de focale sur une surface d'environ 2 mm², assurant un recouvrement spatial raisonnable avec le plasma. L'étude est effectuée pour des fluences d'excitation comprises entre 2×10⁻³ et 700 mJ.cm⁻². Enfin, l'angle entre les deux faisceaux laser est d'environ 80°, i.e. une incidence quasi orthogonale. Cet angle de 80° s'est imposé au lieu d'un angle à 90° en raison des contraintes du montage expérimental.

La synchronisation des deux impulsions laser est assurée par un générateur de délai (G) à 8 canaux programmables de la compagnie Berkeley Nucleonics Corp. (modèle 565) déclenché par un détecteur à photodiode à haute vitesse de la compagnie Scientech Inc. (modèle 301-020R). Le signal fourni à l'intensificateur de la caméra ICCD est également contrôlé par le générateur de délai.

La collection de la lumière émise par le plasma a été effectuée en plaçant l'extrémité d'une fibre optique, d'un cœur de 600 µm de diamètre et de 1 m de longueur, à une distance de quelques millimètres du plasma. La fibre, optimisée pour l'UV, a été placée dans un support de fibre au bout duquel a été placée une fenêtre de verre de manière à éviter la déposition de matière ablatée à l'entrée de la fibre. L'autre extrémité de la fibre a été placée sur un chariot se déplaçant sur un rail afin de faciliter le couplage des ouvertures numériques entre la fibre optique et l'entrée du spectromètre. Pour l'analyse de l'émission du plasma, nous avons utilisé le réseau de 1200 traits/mm. Sauf mention contraire, les résultats présentés ont été obtenus à l'aide d'une fente d'entrée de 300 µm de largeur dans le cas du RELIBS et de 350 µm de largeur dans le cas du LIBS-LIF.

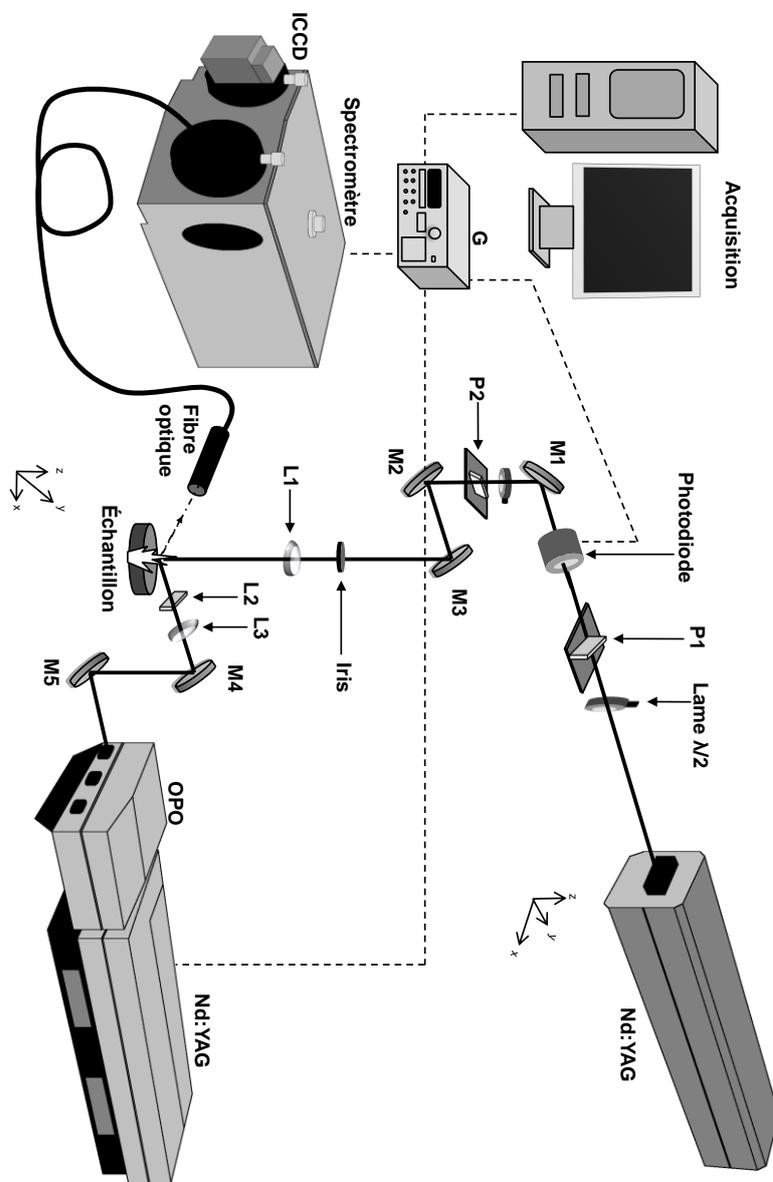


FIGURE 3.7- Montage expérimental utilisé en RELIBS et LIBS-LIF.

3.2.2 Montage expérimental en RLIBS

Le montage expérimental utilisé dans la technique RLIBS est illustré sur la Figure 3.8. Le faisceau du laser OPO (modèle Opolette) passant au travers d'un iris est focalisé sur la surface de l'échantillon (en incidence normale) à l'aide d'une lentille (L1) sphérique plano-convexe de 25,4 mm de diamètre et de 100 mm de distance focale. Le spot laser correspondant est circulaire et de diamètre d'environ 190 μm . Cette mesure estimée à $1/e^2$ de la largeur du profil laser a été réalisée à l'aide d'un analyseur de faisceau laser (SP620U Spiricon, Ophir Optronics Ltd.) au plan focal de la lentille. Pour maintenir l'énergie laser la plus stable possible, nous avons fixé le taux de répétition à 10 Hz. Nous avons effectué notre étude à des fluences laser comprises entre 0,08 et 7,3 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le générateur de délai (G1) programmable à 8 canaux de la compagnie Quantum Composers (modèle 9518+) nous a permis non seulement de fournir les signaux à la lampe flash et au Q-switch du laser, mais aussi à l'intensificateur de la caméra ICCD via un autre générateur de délai (G2) de la compagnie Princeton Applied Research (modèle 9650A).

La lumière émise par le plasma est collectée par un télescope constitué de deux lentilles (L2 et L3) plano-convexes de 50 mm de diamètre et de 200 mm de focale. L'intervalle entre les deux lentilles est d'environ 35 mm. L'angle formé entre le faisceau laser et l'axe de collection est d'environ 45° . De cette manière, la lumière est focalisée dans un faisceau de fibres optiques (optimisées pour l'UV) de 1 m de long et d'un cœur de 1 mm de diamètre total. Ce faisceau de fibre est composé de 10 fibres optiques, chacun ayant un cœur de 100 μm de diamètre. L'autre extrémité du faisceau de fibre (1 mm \times 100 μm) est placé sur un chariot et un rail situés près de la fente d'entrée du spectromètre (modèle Spectra Pro-500i). L'analyse de l'émission du plasma est effectuée à l'aide du réseau de 1200 traits/mm.

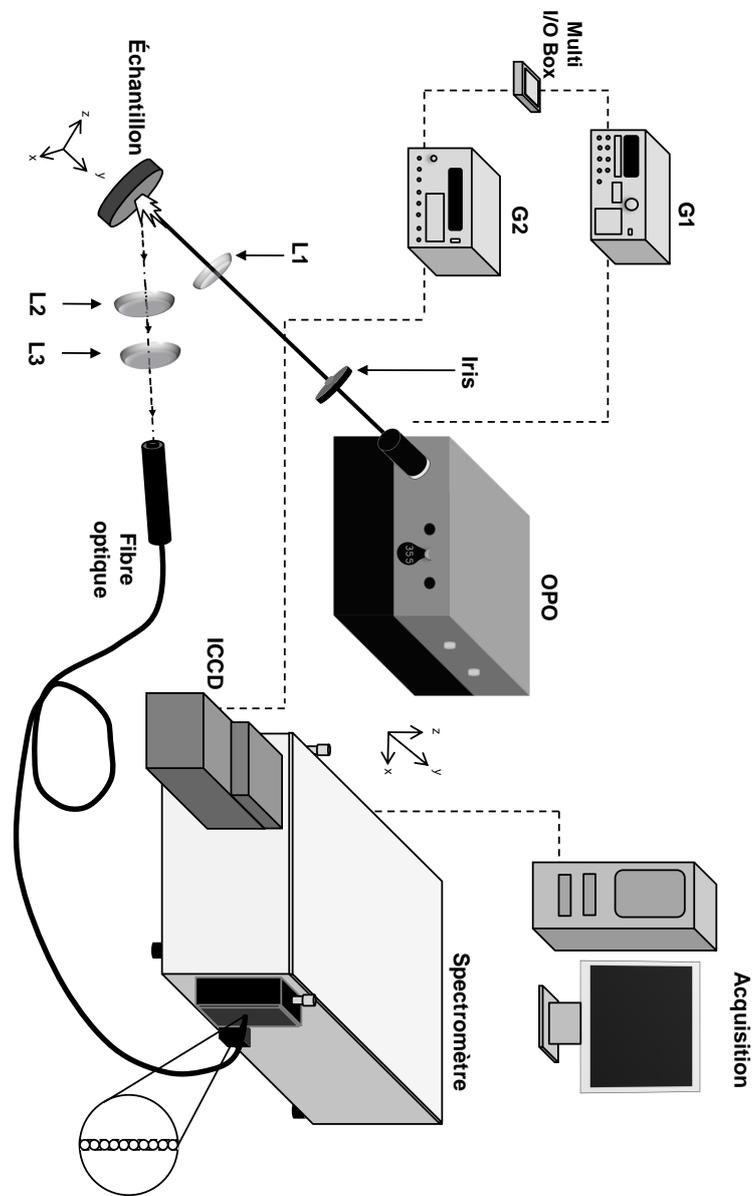


FIGURE 3.8 - Montage expérimental utilisé en RLIBS

3.3 Méthodologie expérimentale

Durant nos travaux de doctorat, pour l'étude des techniques LIBS-LIF et RLIBS, nous nous sommes intéressés à la détection des traces de plomb contenues dans des alliages de cuivre. Pour le RELIBS, nous avons effectué l'étude analytique des traces de magnésium et de silicium dans des alliages d'aluminium. Il est important de noter que le magnésium et le silicium présentent des difficultés particulières pour leur détection en LIBS-LIF en raison de l'absence de schémas d'excitation-fluorescence efficaces pour ces éléments. En fait, le seul schéma viable est un schéma résonnant, i.e. où le signal de fluorescence correspond à la longueur d'onde du faisceau laser d'excitation. Ce schéma nécessite des précautions particulières du point de vue expérimental, car les photons du faisceau laser et les photons de fluorescence ont la même longueur d'onde. Par conséquent, la technique RELIBS présente un avantage potentiel important pour ces éléments, en permettant d'exciter (par excitation collisionnelle particule-particule) les atomes de magnésium et de silicium, au travers de l'excitation sélective des atomes de l'élément de matrice, i.e. de l'aluminium.

Les choix des éléments à détecter et des matrices ont été principalement dictés par la disponibilité des échantillons au laboratoire, ainsi que par l'intérêt de ces échantillons du point de vue industriel. Le cuivre est notamment le meilleur conducteur d'électricité et de chaleur après l'argent. Ses applications industrielles se réfèrent généralement à l'une des 2 propriétés suivantes : sa conductibilité électrique/thermique ou sa résistance à la corrosion. Quant à l'aluminium, c'est un matériau léger et résistant à la corrosion qui est très utilisé industriellement, notamment dans les secteurs de l'aéronautique, des transports ou de la construction.

3.3.1 Choix des raies spectrales

En spectroscopie de fluorescence induite par laser, les raies spectrales sont choisies principalement de façon à maximiser la population du niveau supérieur de la

transition de fluorescence. Notamment, il est primordial de sélectionner les transitions ayant les caractéristiques atomiques les plus favorables de manière non seulement à maximiser l'efficacité du processus d'excitation, mais aussi du signal de fluorescence de l'élément à détecter. Ceci revient à choisir les raies d'excitation et de fluorescence les plus intenses, i.e. ayant une probabilité de transitions élevée. D'autre part, bien qu'il existe plusieurs manières d'induire des transitions atomiques dans un schéma d'excitation-fluorescence en spectroscopie LIF (voir Annexe A, section A.3), tous les schémas n'ont pas la même efficacité. De plus, leur efficacité peut dépendre des conditions expérimentales, telles que la sensibilité spectrale du système de détection, les risques d'interférences entre différentes raies, ou encore des caractéristiques du plasma (par exemple sa température).

3.3.1.1 Schéma d'excitation du magnésium et du silicium, par excitation sélective de l'aluminium

Les Figures 3.9 montrent les diagrammes partiels de Grotrian de l'aluminium, du magnésium et du silicium utilisés en RELIBS pour l'excitation d'atomes de magnésium et de silicium à partir de l'excitation sélective d'atomes d'aluminium. Dans chacun des cas, l'excitation de l'aluminium est basée sur le peuplement de l'état excité $^2S_{1/2}$ correspondant au niveau d'énergie de 3,15 eV de l'atome d'aluminium, à partir du niveau d'énergie de 0,015 eV, du doublet $^2P^o$ du fondamental, ce qui correspond à la longueur d'onde d'excitation de 396,15 nm. Les états excités $^2P^o$ et 1D_2 des atomes de magnésium et de silicium, respectivement, sont alors peuplés au travers (i) soit de collisions avec des électrons libres, lesquels ont subi préalablement des collisions super élastiques avec des atomes d'aluminium excités (i.e. des collisions dans lesquelles les électrons incidents gagnent l'énergie des atomes excités) ou (ii) soit par des collisions entre atomes de magnésium ou de silicium et des atomes d'aluminium excités. En fait, la différence d'énergie de 1,2 eV, par exemple, entre les niveaux atomiques du magnésium $^2P^o_1$ et d'aluminium $^2S_{1/2}$ peut être remplie notamment par

des particules ayant au préalable une énergie thermique suffisante ou ayant déjà subi une collision super élastique. Ces électrons « séminaux » peuvent provenir essentiellement du plasma d'ablation produit par la première impulsion laser ou par l'intermédiaire de la seconde impulsion laser d'excitation, notamment par des processus de photo-ionisation ou encore par ionisation collisionnelle (suite au chauffage du plasma par Bremsstrahlung inverse) lorsque l'énergie du laser devient suffisamment élevée. Les signaux de fluorescence observables sont alors émis respectivement à 285,21 nm et 288,16 nm, lors de la désexcitation radiative de l'état $^2P^o_1$ à 4,35 eV et 1D_2 à 5,08 eV vers un niveau de plus faible énergie, soit 0 eV et 0,78 eV, pour le magnésium et le silicium, respectivement.

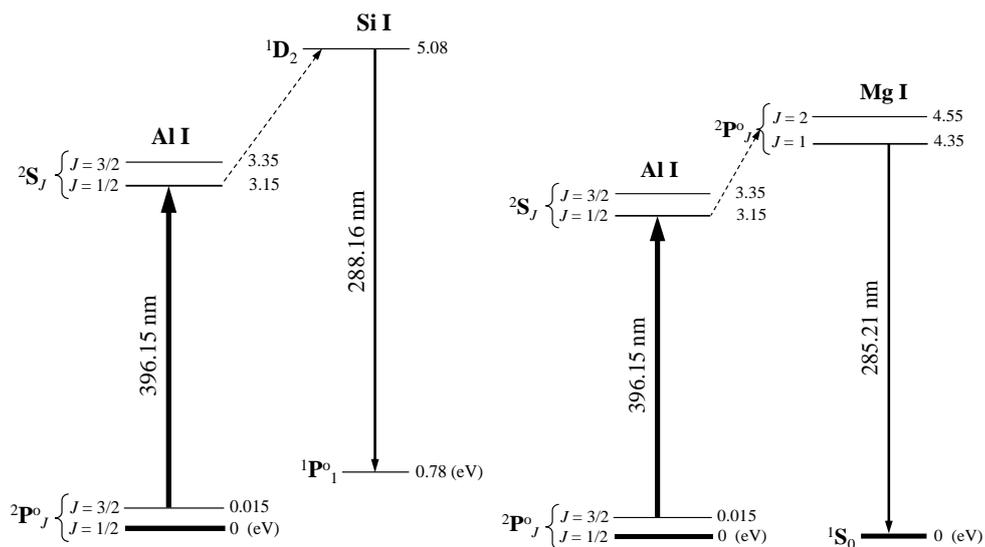


FIGURE 3.9 - Diagramme partiel de Grotrian d'Al, Mg et Si dans un schéma RELIBS. La flèche en pointillé indique le transfert d'énergie par collisions.

Le Tableau 3.4 montre les caractéristiques atomiques des transitions utilisées pour la détection du magnésium et du silicium en RELIBS, ainsi que les caractéristiques des transitions impliquées dans le doublet $^2P^o$ (niveau fondamental) de l'atome d'aluminium.

Élément	λ_{ij} (nm)	E_i (eV)	E_j (eV)	g_i	g_j	A_{ij} (10^8 s^{-1})
Al	394.40	0	3.15	2	2	0.493
Al	396.15	0.015	3.15	4	2	0.98
Mg	285.21	0	4.35	1	3	4.91
Si	288.16	0.78	5.08	5	3	2.17

TABLEAU 3.4 - Données spectroscopiques pour les raies d'aluminium, de magnésium, et de silicium.

En outre, afin de minimiser la lumière parasite diffusée dans le spectromètre par le laser, nous avons utilisé un filtre passe-bas en silice fondue, optimisé pour l'ultraviolet, et dont la longueur d'onde de coupure est à 350,00 nm (transmittance, $T \geq 93\%$ à approximativement 285,00 nm) de la compagnie Asahi Spectra Inc.

3.3.1.2 Schéma d'excitation-fluorescence pour la détection du plomb

Sur la Figure 3.10 est illustré le diagramme partiel de Grotrian pour le schéma d'excitation-fluorescence du plomb utilisé dans nos expériences LIBS-LIF et RLIFS. Ce schéma d'excitation-fluorescence du type « Stokes direct line fluorescence » selon la terminologie du LIF, est celui qui offre la meilleure sensibilité pour la détection du plomb. Il a été largement utilisé dans la littérature, tant en LIF qu'en LIBS-LIF. Dans ce schéma, le transfert de populations du niveau fondamental 3P_0 vers le niveau supérieur $^3P_1^0$ d'énergie 4,38 eV est réalisé par pompage optique au moyen du laser d'excitation (OPO) accordé à la longueur d'onde de 283,31 nm. Notons que cette longueur d'onde (sortie signal doublé du laser OPO) a été obtenue par conversion de fréquence par génération de seconde harmonique du faisceau incident à 566,62 nm. Finalement, la radiation de fluorescence émise au cours de la désexcitation du niveau $^3P_1^0$ est observable à 405,78 nm.

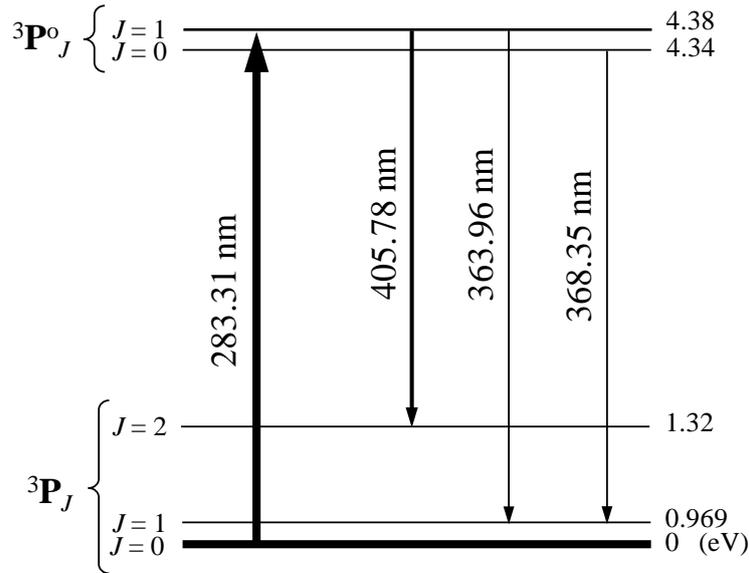


FIGURE 3.10 - Diagramme partiel de Grotrian de Pb dans un schéma LIF

Signalons que la structure atomique du plomb a la particularité de fournir 2 transitions de fluorescence induites à 405,78 nm et 363,96 nm, à partir du même niveau supérieur 3P_1 à 4,38 eV et par ailleurs d'induire une autre transition à 368,35 nm, à partir du niveau 3P_0 dont l'énergie de 4,34 eV est très proche. Néanmoins, en plus d'avoir un coefficient d'Einstein d'émission spontanée plus élevé à 405,78 nm, le rapport de branchement⁷ $R_{ij} = 0,49$, est aussi le plus élevé pour la transition de fluorescence ${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$ à 405,78 nm. Nous avons donc choisi d'observer uniquement la fluorescence à 405,78 nm, en raison de sa plus forte probabilité. Ceci apparaît clairement dans le Tableau 3.5 dans lequel nous présentons les caractéristiques des transitions atomiques impliquées dans la détection du plomb. De plus, la raie de fluorescence à 405,78 nm offre l'avantage d'être très éloignée de la longueur d'onde du laser d'excitation, i.e. 283,31 nm. Ceci permet d'atténuer efficacement la lumière du laser d'excitation diffusée dans le spectromètre, et par conséquent d'améliorer le rapport S/B, en plaçant à l'entrée du spectromètre un filtre

⁷ Le rapport de branchement (R_{ij}) se définit comme le rapport entre le coefficient d'Einstein d'émission spontanée d'une transition atomique d'un niveau supérieur (j) vers un niveau inférieur (i) et la somme des coefficients d'Einstein d'émission spontanée des transitions atomiques impliquant le même niveau supérieur (j).

passer haut en silice fondue dont la longueur d'onde de coupure est à 365,00 nm et dont les dimensions sont 5,08 cm×5,08 cm (transmittance, $T \geq 92\%$ à approximativement 405,78 nm) de la compagnie CVI Melles Griot.

Élément	λ_{ij} (nm)	E_i (eV)	E_j (eV)	g_i	g_j	A_{ij} (10^8 s^{-1})
Pb	283.31	0	4.38	1	3	0.58
Pb	405.78	1.32	4.38	5	3	0.89

TABLEAU 3.5 - Données spectroscopiques pour les raies de plomb du schéma d'excitation-fluorescence utilisé

3.4 Échantillons d'analyse

Au cours de tous nos travaux de recherche, nous avons disposé de 10 échantillons standards d'aluminium, principalement des alliages d'aluminium corroyés ainsi que quelques alliages d'aluminium de fonderie, dont les éléments d'alliages principaux sont Mg, Si, ou Mn. Ces alliages sont d'une grande importance pour l'industrie. L'exigence de contrôler la composition chimique de ces alliages, en particulier pendant leur phase de production, est l'une des raisons qui pousse à l'amélioration de la LD du LIBS. D'autre part, nous avons également disposé de 10 échantillons standards de cuivre faiblement alliés, i.e. contenant des éléments d'alliage (ou, éléments d'addition) en faible quantité, en général avec une teneur d'environ 2 % au maximum (à ne pas confondre avec les éléments trace, dont la teneur est par définition inférieure à 0,1 %). En pratique, ces éléments d'alliage (tels que Be, Co, Ag, etc.) permettent d'améliorer les caractéristiques métallurgiques du cuivre pur (sa résistance mécanique ou son usinage) sans toutefois altérer de façon trop importante ses propriétés fondamentales.

Dans les Tableaux 3.6 et 3.7 sont répertoriées les concentrations des éléments d'intérêts contenus dans chaque échantillon utilisé dans notre étude. Ces compositions ont été préalablement certifiées et fournies par des compagnies telles que Rio Tinto Alcan Inc. (Grande-Bretagne, Australie), CTIF (France) et Brammer Standard Company Inc. (USA).

Désignation	Mg (%)	Si (%)	Al (%)
8006 AE	0.0041	0.25	97.12
3003 AG	0.015	0.26	97.70
1200 AG	0.016	0.17	98.97
A380.2 AB	0.028	9.17	86.89
356.2 AH	0.42	7.20	91.73
6063 AV	0.54	0.43	98.45
6061 AJ	1.07	0.70	97.03
3104 AG	1.15	0.21	96.80
4104 AC	1.56	9.63	87.54
5754 AC	2.51	0.087	96.45

TABLEAU 3.6 - Composition réduite des standards d'alliages d'aluminium.

Désignation	Pb (ppm)	Cu (%)
4594	30	95.50
4873	30	98.40
PC-6	50	99.78
PC-5	90	99.7622
4872	190	97.0
PC-4	290	99.7207
PC-3	510	99.6502
4640	560	95.67
SUS RC 12/9	800	98.668
UZ-52-3	1100	81.12

TABLEAU 3.7 - Composition réduite des standards d'alliages de cuivre.

3.5 Mode opératoire

Les échantillons sont placés sur une platine motorisée à doubles axes (Newport, modèle UTM100C-C1HL) connectée à un contrôleur de mouvements programmable (Newport, modèle ESP300). Pour chaque mesure mentionnée dans le chapitre 5 (LIBS-LIF), nous avons effectué au préalable 300 tirs laser de nettoyage de manière à retirer tout contaminant à la surface de l'échantillon. Ensuite, 200 tirs d'acquisition ont été effectués à 4 positions différentes à la surface de la cible, espacées l'une de l'autre de quelques millimètres, de manière à tenir en compte d'éventuelle inhomogénéité à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, dans les mesures mentionnées aux chapitres 4 (RELIBS) et 6 (RLIBS), nous avons effectué 500 tirs de nettoyage suivi de 500 tirs d'acquisition sur 3 positions afin d'améliorer la reproductibilité des signaux sans trop augmenter la durée des mesures. Mentionnons également que, pour chacune des mesures effectuées la barre d'erreur verticale représente la déviation standard associée à la l'intensité du signal moyennée sur l'ensemble des positions. La mesure de l'intensité du signal d'une raie spectrale a été effectuée par soustraction entre la hauteur de la raie et le niveau du fond continu (ses calculs ont été faits automatiquement à l'aide d'un logiciel). La détermination du bruit, décrite dans le chapitre 2, a été effectuée en désaccordant le laser d'excitation de plusieurs nanomètres de la résonance.

Chapitre 4

Étude expérimentale de la technique

« Resonance-Enhanced LIBS »

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de nos travaux concernant l'analyse d'alliages d'aluminium en utilisant la technique « Resonance-Enhanced LIBS » ou RELIBS. Rappelons qu'en RELIBS, la 2^e impulsion laser excite l'élément principal, ici l'aluminium, au lieu de l'élément trace, comme en LIBS-LIF. Les éléments traces sont indirectement excités par l'intermédiaire de processus collisionnels dans le plasma. En particulier, nous exposons ici les résultats obtenus pour la détection du magnésium et du silicium contenus dans des alliages d'aluminium.

Nous nous sommes attachés à étudier en détail l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur le rapport S/B des raies Mg I 285,21 nm et Si I 288,16 nm, à savoir : le délai entre les impulsions, la fluence d'excitation, et la fluence d'ablation. Nous avons utilisé dans ces expériences l'échantillon contenant 0,42 % de magnésium et 7,20 % de silicium. Ces choix, en particulier celui du magnésium, sont un compromis entre le besoin d'obtenir un rapport S/B assez élevé dans les différentes conditions expérimentales discutées dans ce chapitre et le souci de minimiser les effets de l'auto-absorption des raies spectrales. Afin de mettre en évidence les processus d'absorption mis en jeu, nous avons aussi comparé les mesures réalisées lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est à la résonance et hors résonance. D'autre part, nous avons considéré tout au long de ces expériences (sauf

mention contraire) une fenêtre d'acquisition optimale (t_f) de 3 μ s et un délai d'acquisition optimal (t_d) tel que $t_d = t_{DI} + 10$ ns (avec t_{DI} , le délai entre les impulsions laser d'ablation et d'excitation). De plus, une étude spécifique sur l'ablation en termes de dommages subis à la surface de l'échantillon a été également menée, ceci de façon à démontrer le potentiel du RELIBS comme technique analytique peu destructive, comparativement au LIBS conventionnel.

4.1 Sélectivité spectrale

Afin de démontrer le caractère résonnant de la technique RELIBS, nous présentons sur la Figure 4.1, trois spectres obtenus en RELIBS avec la longueur d'onde du laser d'excitation accordée à 396,15 nm ; 396,75 nm et 400 nm. La longueur d'onde 396,15 nm correspond à la raie de résonance de l'aluminium (voir Figure 3.9). Par conséquent, la longueur d'onde 396,75 nm est proche de la résonance et 400 nm est considéré comme loin de la résonance. Notons que les paramètres expérimentaux utilisés (délais, fluences) correspondent aux paramètres optimaux discutés dans les sections suivantes. Lorsque la longueur d'onde d'excitation est à la résonance (396,15 nm), on observe dans une même fenêtre spectrale d'intenses émissions non seulement des raies neutres (Si I 288,16 nm ; Mg I 285,21 nm et Fe I 278,18 nm), mais aussi ioniques (Mg II à 279,81 et 280,21 nm et Al II 281,62 nm). Pour une longueur d'onde d'excitation légèrement hors résonance de 396,75 nm, on observe une diminution significative de l'intensité de toutes les raies, bien qu'elles soient toujours observables. Lorsqu'on augmente la longueur d'onde davantage jusqu'à atteindre 400 nm, les raies deviennent difficilement discernables du fond continu. Par conséquent, la Figure 4.1 démontre clairement un effet d'excitation sélective au moyen de la seconde impulsion laser. Contrairement à la technique LIBS-LIF (voir Chapitre 5), cet effet a lieu sur l'ensemble des raies d'émission observées dans la fenêtre spectrale. Notons que ceci peut constituer un avantage du RELIBS lorsqu'une analyse multi-élémentaire simultanée est nécessaire.

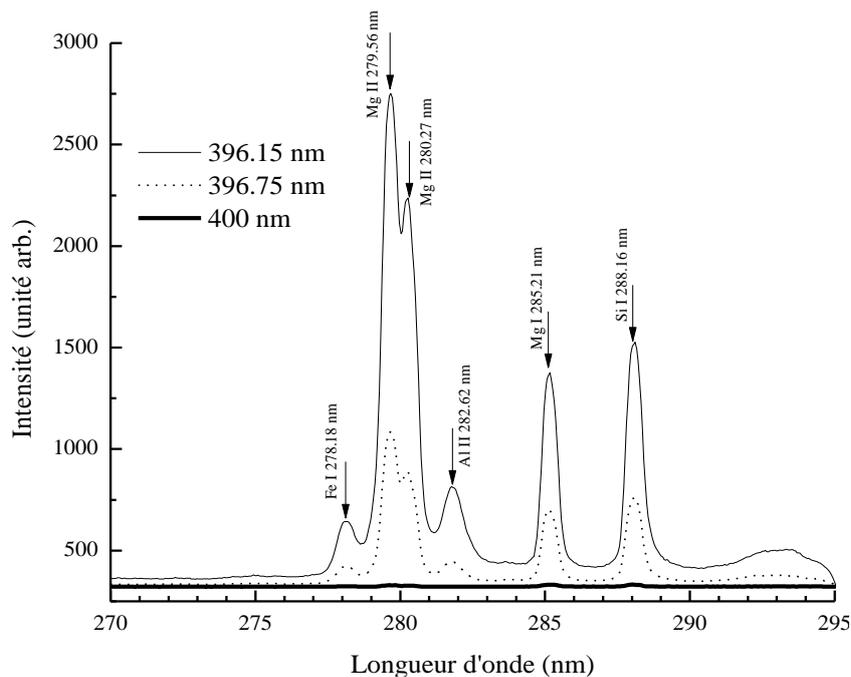


FIGURE 4.1 - Spectres RELIBS obtenus pour des longueurs d'onde d'excitation de 396,15 nm (résonance d'Al I), 396,75 nm et 400 nm. La fluence d'ablation est $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que la fluence d'excitation est $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$. Le délai entre les deux impulsions laser $t_{DI} = 30 \text{ ns}$. Le délai d'acquisition étant de 40 ns. Les spectres ont été légèrement décalés verticalement pour faciliter leur visualisations.

L'effet de résonance est beaucoup plus apparent sur les Figures 4.2a et 4.2b, dans lesquelles le rapport S/B des raies Mg I 285,21 nm et Si I 288,16 nm a été mesuré en fonction de la longueur d'onde du laser d'excitation (notamment, entre 390 et 401 nm). Les Figures 4.2, démontrent une forte augmentation du rapport S/B des raies Mg I 285,21 nm (Figure 4.2a) et Si I 288,16 nm (Figure 4.2b) lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est accordée sur les raies résonnantes intenses de l'aluminium à 394,40 nm et 396,15 nm, correspondant aux transitions $^2P^{\circ}_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ et $^2P^{\circ}_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ du doublet $^2P^{\circ}$ de l'état fondamental de l'atome d'aluminium (voir Figure 3.9 et Tableau 3.4). Précisons qu'une telle sélectivité spectrale ne peut être atteinte par la technique de double impulsion (DP-LIBS) dans laquelle la longueur d'onde de la seconde impulsion laser est généralement un harmonique de la première impulsion laser d'ablation (section 2.2.2). Les Figures 4.2a et 4.2b montrent que le rapport S/B

obtenu à la longueur d'onde d'excitation de 396,15 nm est environ 2 fois supérieur à celui obtenu par une excitation à 394,40 nm. On observe que cette valeur est similaire à la valeur du rapport entre les coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée, pour les transitions de l'aluminium à 396,15 nm ($0,98 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) et à 394,40 nm ($0,493 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$). Pour obtenir ce résultat, nous avons considéré la relation (4.1) ci-dessous, qui exprime le taux d'absorption pour un système à deux niveaux i et j , avec $j > i$.

$$R_{ij} = B_{ij} \times n_i \times I \nu \quad (4.1)$$

$$= \frac{g_j}{g_i} \frac{c^3}{8\pi h \nu_{ij}^3} A_{ij} \times n_i \times I \nu \quad (4.2)$$

où $I \nu$ est l'intensité du faisceau laser incident, n_i et g_i sont respectivement la population et le poids statistique du niveau i , A_{ij} et B_{ij} les coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée et pour l'absorption induite. ν_{ij} est la fréquence associée à la transition ($i \rightarrow j$), h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

On trouve qu'à partir de l'expression (4.2), le rapport entre les taux d'absorption pour les transitions atomiques de l'aluminium à 394,40 nm (transition $i_1 \rightarrow j$) et à 396,15 nm (transition $i_2 \rightarrow j$) donne :

$$\frac{R_{i_2 j}}{R_{i_1 j}} = \left(\frac{\frac{g_j}{g_{i_2}} \frac{c^3}{8\pi h \nu_{i_2 j}^3} A_{i_2 j}}{\frac{g_j}{g_{i_1}} \frac{c^3}{8\pi h \nu_{i_1 j}^3} A_{i_1 j}} \right) \times \left(\frac{g_{i_2}}{g_{i_1}} e^{\left[\frac{E_{i_2} - E_{i_1}}{kT} \right]} \right) \quad (4.3)$$

$$\cong \left(\frac{g_{i_1}}{g_{i_2}} \frac{\nu_{i_1 j}^3}{\nu_{i_2 j}^3} \frac{A_{i_2 j}}{A_{i_1 j}} \right) \times \left(\frac{g_{i_2}}{g_{i_1}} \right) = \frac{A_{i_2 j}}{A_{i_1 j}} \approx 2 \quad (4.4)$$

Ce résultat semble indiquer que les signaux émettent par les raies Mg I 285,21 nm et Si I 288,16 nm sont directement proportionnels aux coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée de l'aluminium à 394,40 et 396,15 nm.

En effectuant la déconvolution des profils centrés à 394,40 et 396,15 nm (supposés Lorentziens en première approximation), une estimation de leur largeur à

mi-hauteur (FWHM) donne $\Delta\lambda_{1/2} \approx 1$ nm pour les deux profils. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle par exemple obtenue en LIBS-LIF (voir Chapitre 5). Les délais d'acquisition étant très courts ici en comparaison au LIBS-LIF, par conséquent la densité d'électrons sera beaucoup plus élevée, de même que l'élargissement Stark.

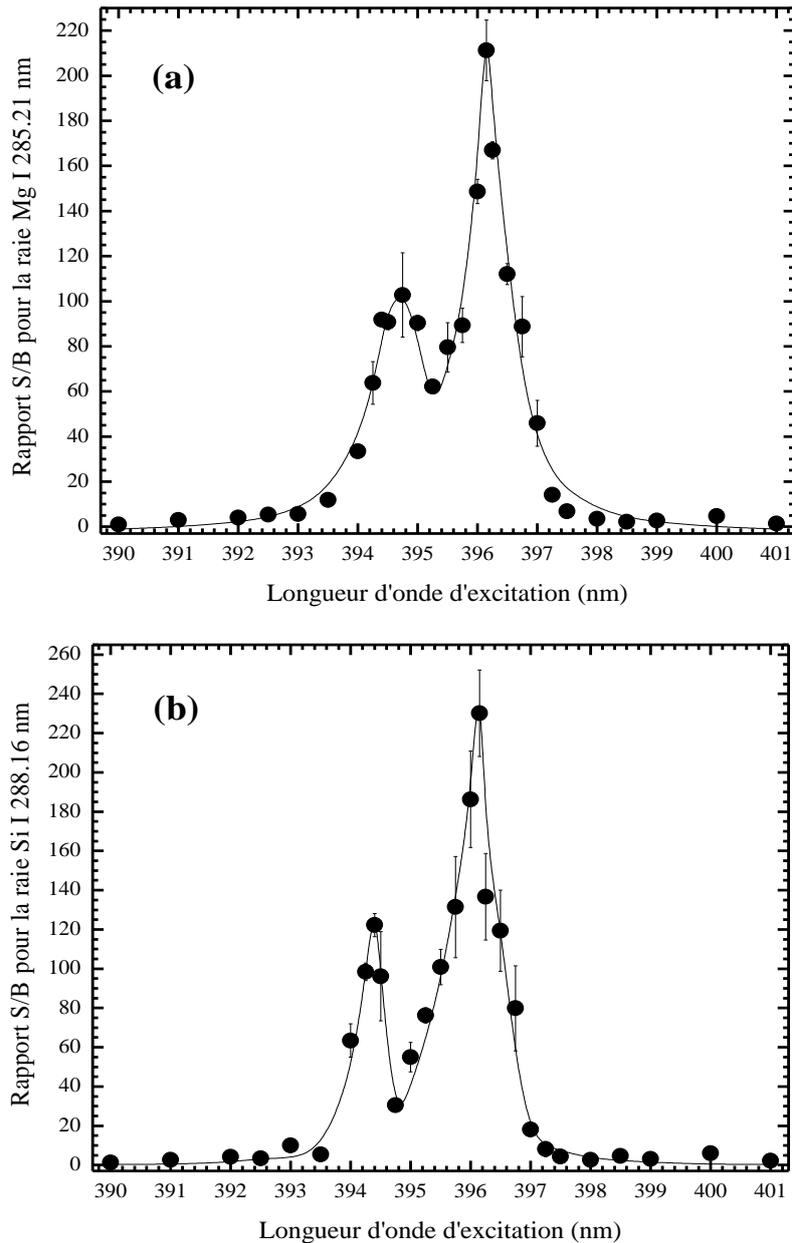


FIGURE 4.2 - Courbe de sélectivité spectrale en RELIBS, pour l'émission des raies (a) Mg I 285,21 nm et (b) Si I 288,16 nm. La fluence d'ablation est $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que la fluence d'excitation est $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$. Le délai entre les deux impulsions laser $t_{Dl} = 30$ ns.

4.2 Optimisation du délai entre les impulsions laser

Dans la Figure 4.3, nous présentons le rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction du délai entre les impulsions laser. Ces mesures ont été effectuées pour des fluences d'ablation de 2,60 ; 5,10 et 8,45 J.cm⁻². La longueur d'onde du laser d'excitation est accordée sur la raie Al I 396,15 nm.

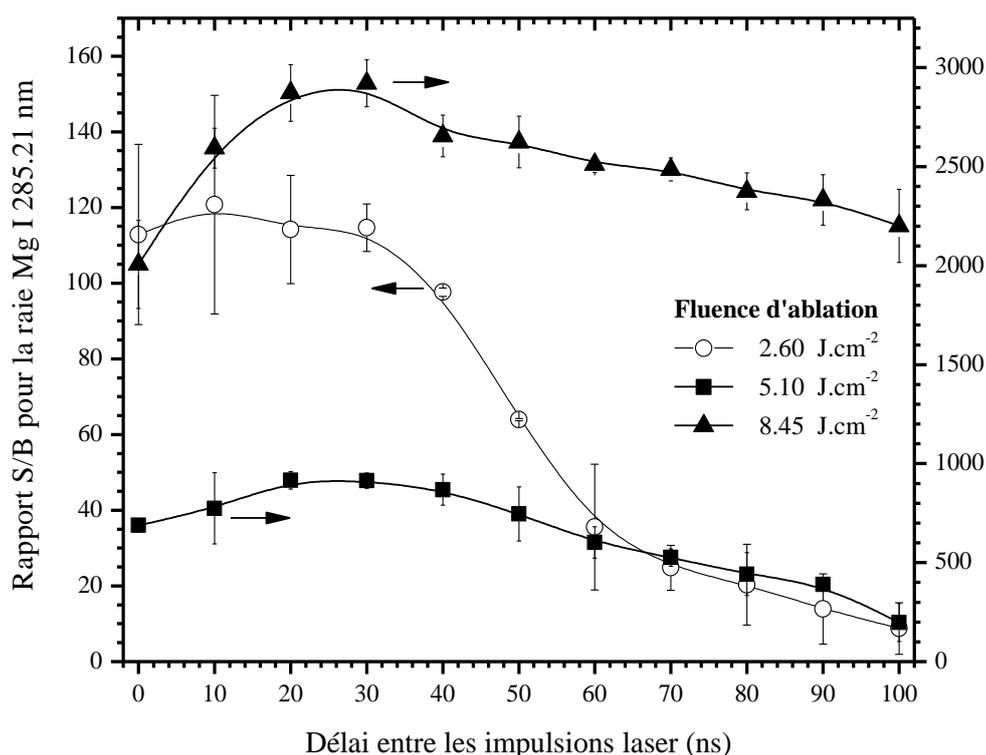


FIGURE 4.3 - Rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction du délai entre les deux impulsions laser. Les mesures ont été effectuées pour des fluences d'ablation de 2,60 ; 5,10, et 8,45 J.cm⁻², tandis que la fluence du laser d'excitation est maintenue à 1,1 J.cm⁻². La longueur d'onde du laser d'excitation étant de 396,15 nm.

On peut voir sur la Figure 4.3, que le rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 nm atteint un optimum lorsque le délai entre les impulsions laser est de l'ordre de 30 ns, pour une fluence d'ablation de 5,10 J.cm⁻² ou de 8,45 J.cm⁻². Toutefois, pour la plus faible fluence d'ablation de 2,60 J.cm⁻², l'optimum du rapport S/B n'est pas aussi bien défini, mais semble se situer entre 0 et 30 ns. Par conséquent, pour des fluences

d'ablation inférieures à environ $8,45 \text{ J.cm}^{-2}$, on peut affirmer que le délai optimal entre les impulsions laser est de l'ordre de 20–30 ns. Ce résultat est similaire avec la valeur de 30 ns indiquées dans [74, 76, 77], pour des échantillons d'aluminium et d'iodate de potassium étudiés dans des conditions expérimentales comparables. Notons qu'un comportement similaire a été observé lors d'expériences LIBS-LIF (voir section 5.2.1). Cependant, en LIBS-LIF le délai optimal entre les impulsions laser était de l'ordre de quelques μs , les fluences d'ablation étant du même ordre de grandeur. On peut essentiellement attribuer cette différence (environ 3 ordres de grandeur entre les délais optimisés en RELIBS et LIBS-LIF) à la nature des mécanismes physiques impliqués lors du processus d'excitation. En effet, comme nous le verrons plus loin dans le chapitre 5, en LIBS-LIF le signal de fluorescence est optimum lorsque la population du niveau fondamental de l'atome de l'élément étudié est maximum. Par conséquent, une faible température du plasma doit être atteinte, ce qui se produit généralement après un délai relativement long. En revanche dans la présente étude, en RELIBS, un compromis doit être établi entre la population de l'élément majeur dans le niveau fondamental et la densité électronique. Effectivement, après l'absorption résonnante de l'impulsion laser par les atomes d'aluminium, le transfert de l'énergie d'excitation des atomes de l'élément majeur vers les atomes des éléments à l'état de traces a probablement lieu par des processus collisionnels impliquant principalement des électrons. Les électrons gagnent vraisemblablement de l'énergie par des collisions super-élastiques avec les atomes d'aluminium excités par laser et peuvent ainsi exciter les atomes de toutes les espèces contenues dans le plasma. Pour appuyer ce point, considérons qu'à la fin de l'impulsion laser d'excitation, le taux de désexcitation des atomes d'aluminium excité s'exprime par :

$$\frac{dn_{exc}}{dt} \approx -kn_e + A n_{exc} \quad (4.5)$$

où n_{exc} est la densité d'atomes d'aluminium excités, k est le paramètre caractérisant la relaxation collisionnelle, A est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, et n_e la densité électronique.

Dans le cas où $kn_e \ll A$, la plupart des atomes d'aluminium excités se désexcitent radiativement et leur énergie d'excitation n'est pas transférée vers les atomes des autres éléments composant le plasma. Malgré l'éventuelle réabsorption du rayonnement, une grande partie de celui-ci finit par quitter le plasma. On voit que la densité électronique doit être relativement élevée pour qu'un transfert de l'énergie d'excitation efficace se produise vers les autres espèces du plasma. Une densité électronique élevée est généralement associée à une température de plasma élevée, d'où le court délai entre les impulsions laser par rapport à celui observé en LIBS-LIF. Par ailleurs, sur la Figure 4.3 on observe également que pour une valeur donnée du délai entre les impulsions laser, le rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 nm augmente à mesure que la fluence d'ablation augmente. Ce résultat est probablement lié au fait que la quantité de matière ablatée augmente avec la fluence d'ablation, de sorte que le nombre d'atomes de Mg pouvant être excités s'accroît, entraînant une augmentation du signal de Mg. Dans la section suivante, nous reviendrons plus en détail sur ce point.

4.3 Fluence d'excitation

La Figure 4.4 montre le rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction de la fluence d'excitation. Il est à noter que le rapport S/B a été incrémenté de 1 afin de pouvoir être représenté sur une échelle logarithmique. Les résultats présentés ont été obtenus en utilisant deux longueurs d'onde du laser d'excitation, soit 396,15 nm (cas résonnant) et 400 nm (cas non-résonnant). De manière à mieux évaluer la contribution du laser d'excitation sur le rapport S/B, nous montrons également le cas particulier dans lequel seule l'impulsion laser d'excitation a été employée, autrement dit sans la première impulsion laser d'ablation.

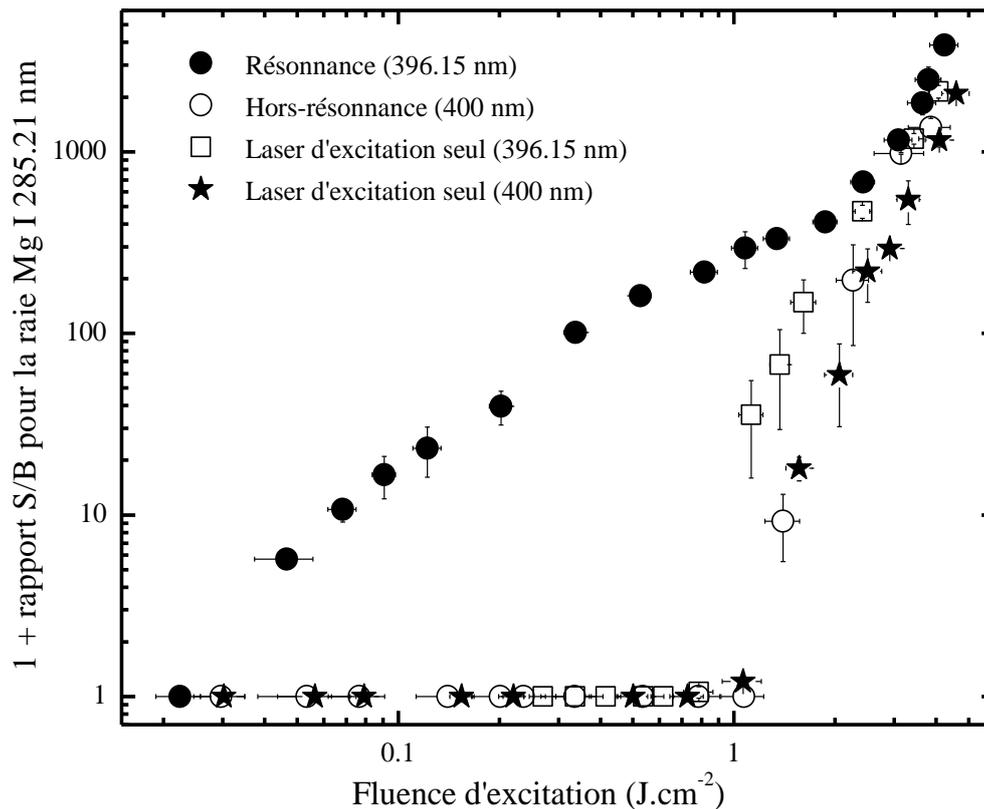


FIGURE 4.4 - Rapport S/B + 1 pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction de la fluence laser d'excitation. Les expériences ont été réalisées lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est accordée à 396,15 nm (résonnant) et 400 nm (non-résonnant). La fluence d'ablation a été maintenue constante à 3,8 J.cm⁻². Le délai entre les impulsions laser étant de 30 ns. Le cas résonnant et non-résonnant en l'absence du laser d'ablation est aussi représenté.

On observe sur la Figure 4.4 que, lorsque l'impulsion laser d'excitation est non-résonnante, le rapport S/B est nul pour des fluences d'excitation inférieures à 1,1 J.cm⁻², aussi bien avec que sans l'impulsion laser d'ablation. En effet, en présence de l'impulsion laser d'ablation, les photons à 400 nm traversent le plasma sans être absorbés par les atomes d'aluminium. Pour les fluences d'excitation plus élevées, on observe une forte augmentation du rapport S/B, probablement parce que l'impulsion laser d'excitation commence à ablater l'échantillon. Lorsque l'impulsion laser d'excitation est résonnante, on observe que, contrairement au cas non-résonnant, le rapport S/B est mesurable pour des fluences d'excitation inférieures à 1,1 J.cm⁻². Ceci

signifie que l'impulsion laser d'excitation interagit avec le plasma produit par la première impulsion laser d'ablation par l'intermédiaire du processus d'absorption résonnante avec les atomes d'aluminium. À mesure que la fluence d'excitation augmente, le rapport S/B augmente, puis on distingue clairement une transition de régime à proximité de 2 J.cm^{-2} . En effet, la pente de la courbe sur l'échelle log-log augmente d'un facteur d'environ 8 entre $1,9 \text{ J.cm}^{-2}$ et $3,2 \text{ J.cm}^{-2}$. Cette pente est quasiment identique à celle obtenue dans le cas non-résonnant (avec ou sans l'impulsion laser d'ablation). Ce résultat nous indique que l'augmentation du rapport S/B dans le cas résonnant a la même cause que dans le cas non-résonnant, i.e. l'augmentation de la matière ablatée par l'impulsion d'excitation. Par conséquent, il est probable que l'impulsion laser d'excitation n'est pas complètement absorbée dans le plasma et une fraction importante est capable d'atteindre la surface de l'échantillon pour l'ablater. Ce comportement se comprend aisément si tous les atomes d'aluminium sont dans un état excité ou ionisé, de sorte que le plasma ne peut plus absorber l'impulsion laser résonnante autrement que par absorption collisionnelle. Effectivement, le changement de pente du rapport S/B que l'on observe sur la Figure 4.4, entre 1 et 2 J.cm^{-2} , suggère que la plupart des atomes d'aluminium ont été excités ou ionisés. En outre, un deuxième changement de pente apparaît seulement à $1,9 \text{ J.cm}^{-2}$ au lieu de $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$ (correspondant au début de l'ablation, dans le cas non-résonnant) puisque l'apport de la seconde impulsion laser résonnante dans l'ablation de l'échantillon devient comparable à la contribution de l'absorption résonnante seulement vers $1,9 \text{ J.cm}^{-2}$. La Figure 4.4 montre également que, dans le cas résonnant en absence du laser d'ablation, le rapport S/B commence à augmenter pour des fluences aussi basses que $0,8 \text{ J.cm}^{-2}$, contrairement au cas non-résonnant où le rapport S/B démarre plutôt à $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$. On observe aussi que le rapport S/B est plus élevé dans le cas résonnant que dans le cas non-résonnant pour des faibles fluences d'excitation, soit $1,1\text{--}2 \text{ J.cm}^{-2}$. Ceci pourrait correspondre à un effet similaire au RLIBS étudié au

chapitre 6. En effet, les mêmes caractéristiques peuvent être observées sur les Figures 6.5a, 6.5b et 6.5c.

4.4 Effet de l'ablation

4.4.1 Fluence d'ablation

La Figure 4.5 montre le rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction de la fluence d'ablation. À titre de comparaison, les mesures ont été effectuées pour des longueurs d'onde d'excitation de 396,15 nm (cas résonnant) et de 400 nm (cas non-résonnant).

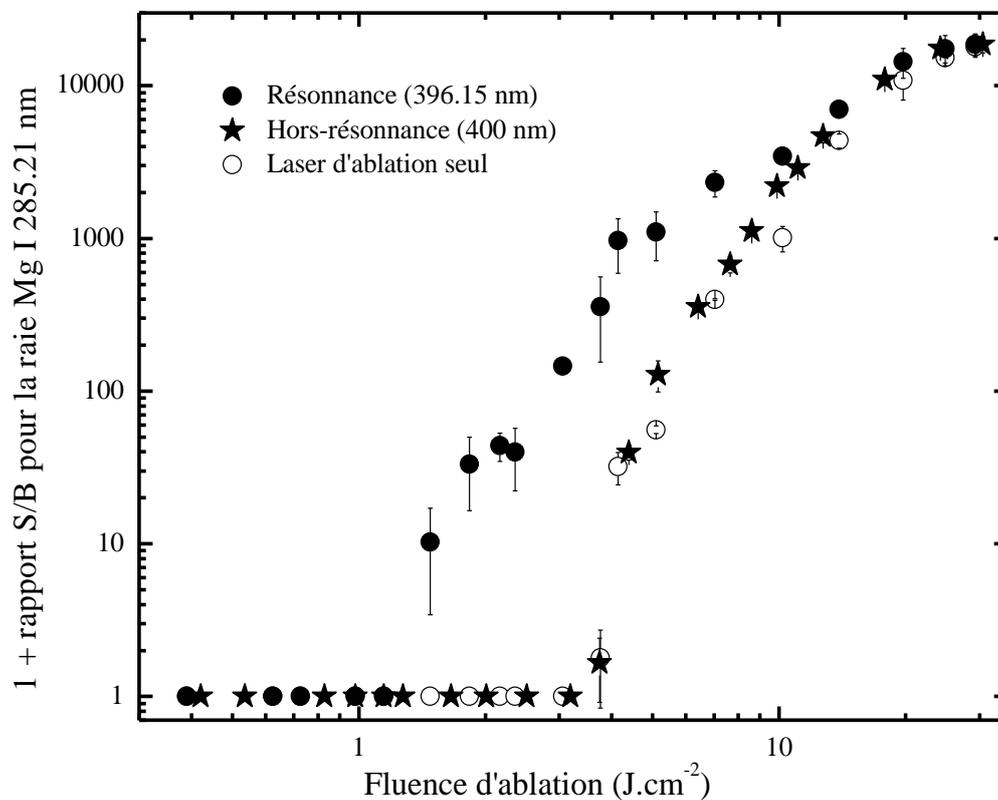


FIGURE 4.5 - Rapport S/B + 1 pour la raie Mg I 285,21 nm en fonction de la fluence laser d'ablation. Les expériences ont été réalisées avec une longueur d'onde d'excitation de 396,15 nm (résonnant) et 400 nm (non-résonnant). La fluence d'excitation est de 1,1 J.cm⁻² et le délai entre les impulsions laser est de 30 ns. Nous montrons également les résultats obtenus en utilisant uniquement le laser d'ablation, i.e. sans le laser d'excitation.

En accord avec la section précédente, la fluence d'excitation a été maintenue à $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$, puisque celle-ci présente la plus forte augmentation du rapport S/B par rapport au cas non-résonnant. Nous présentons également sur la Figure 4.5, les résultats obtenus en utilisant uniquement le laser d'ablation, autrement dit sans la seconde impulsion laser d'excitation (ce dernier cas faisant référence au LIBS). Sur la Figure 4.5, on observe clairement que le rapport S/B obtenu en utilisant uniquement le laser d'ablation (cas du LIBS conventionnel) et celui obtenu en RELIBS avec l'impulsion laser d'excitation non-résonnante sont quasiment identiques. Ce résultat montre que l'effet de l'impulsion laser d'excitation sur le rapport S/B est négligeable lorsque celle-ci est non-résonnante pour une fluence aussi faible que $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$. On observe également, dans ces deux derniers cas, une fluence seuil vers $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$. Cette valeur s'avère être environ 3 fois plus élevée que le seuil d'ablation de l'aluminium de $1,01 \text{ J.cm}^{-2}$ tel que rapporté dans [18], pour une longueur d'onde et une durée d'impulsion comparable. Ces auteurs ont défini le seuil d'ablation comme étant la fluence minimum nécessaire pour que le signal émis par la raie Al I 396,15 nm soit détectable, i.e. son rapport signal sur bruit égal à 3. La différence entre notre valeur et le seuil spectroscopique reporté dans [18], pourrait être due au fait que dans notre cas une valeur plus élevée de la fluence d'ablation est nécessaire pour produire un plasma suffisamment chaud et ablater suffisamment d'atomes de magnésium (ici à une concentration de seulement 0,42 %) pour générer un signal du magnésium détectable. Toujours, pour ces deux derniers cas, on observe sur la Figure 4.5 que le rapport S/B augmente avec la fluence d'ablation lorsque celle-ci est supérieure à $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$. Ce comportement est dû à une augmentation de la quantité de matière ablatée ainsi qu'à l'augmentation de la température du plasma. Enfin pour des fluences d'ablation supérieures à 20 J.cm^{-2} , le rapport S/B présente un effet de saturation. Celui-ci peut être attribué à la combinaison de différents mécanismes : (i) une densité électronique qui devient supérieure à la densité critique du plasma (effet d'écrantage), (ii) une forte augmentation de la température du plasma, modifiant ainsi les conditions temporelles

d'acquisitions du signal et (iii) une augmentation du bruit généré par l'augmentation de la fluence d'ablation. Ce comportement est similaire à celui rapporté dans [18], dans lequel les auteurs ont représenté l'intensité du signal émis par la raie Zn I 334,50 nm dans un métal pur de zinc en fonction de la fluence d'ablation.

Lorsque le laser d'excitation est résonnant, on observe sur la Figure 4.5 que le rapport S/B varie de 0 à environ 200, pour des fluences d'ablation comprises entre 1,1 et 3,8 J.cm⁻². Il est donc évident que l'endommagement de la surface de l'échantillon se produit pour des fluences inférieures à 3,8 J.cm⁻² bien que la matière ablatée (vapeur) soit trop ténue et froide pour émettre un signal détectable en l'absence du laser d'excitation. Le laser d'excitation permet d'exciter et de chauffer cette matière ablatée (et peut-être d'augmenter l'ablation) de manière à ce que le signal d'émission du magnésium devienne détectable. Le rapport S/B augmente avec la fluence d'ablation puis commence à saturer vers 6–7 J.cm⁻². Cette saturation suggère qu'à mesure que la fluence d'ablation augmente, la température du plasma augmente et de moins en moins d'atomes d'aluminium sont disponibles dans le niveau fondamental ²P_{3/2}^o pour être excités par le second laser. Cependant, lorsque la fluence d'ablation devient proche de 10 J.cm⁻², le rapport S/B devient de plus en plus similaire aux valeurs obtenues sans le laser d'excitation ou avec une excitation non-résonnante. Dans ce régime (comparable au LIBS), l'effet du laser d'excitation sur le rapport S/B est négligeable, et par conséquent l'augmentation du signal est essentiellement due au laser d'ablation. De manière à quantifier l'amélioration du signal RELIBS et ainsi déterminer la fluence d'ablation optimale, nous avons défini un facteur d'amélioration comme étant le rapport entre le rapport S/B + 1 obtenu en RELIBS et celui obtenu en LIBS, i.e. sans l'impulsion d'excitation. La Figure 4.6 illustre le facteur d'amélioration en fonction de la fluence d'ablation, obtenu pour les raies Mg I 285,21 nm, Si I 288,16 nm, et Al II 281,62 nm. On peut voir que le facteur d'amélioration atteint une valeur maximale d'environ 320, 200 et 110 pour les raies Si 288,16 nm, Mg 285,21 nm et Al II 281,62 nm, respectivement.

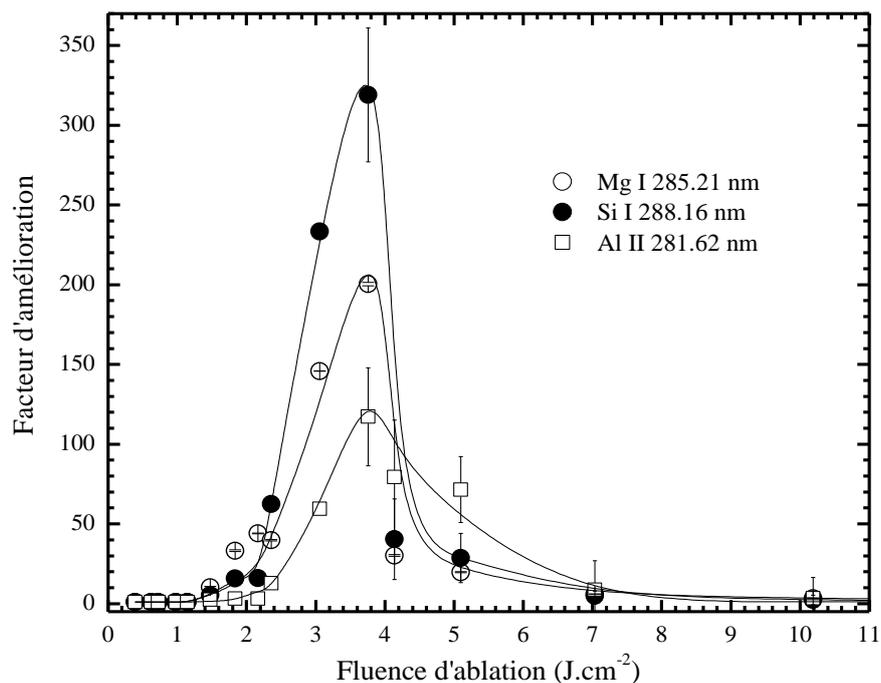


FIGURE 4.6 - Facteur d'amélioration sur le rapport S/B + 1 en fonction de la fluence d'ablation, pour les raies Mg I 285,21 nm ; Si I 288,16 nm et Al II 281,62 nm.

On observe aussi que ces valeurs optimales se produisent pour une même fluence d'ablation à approximativement 3,8 J.cm⁻². Signalons enfin que cette fluence optimale peut toutefois dépendre de la manière dont on définit le facteur d'amélioration. À titre d'exemple, en définissant le facteur d'amélioration par le rapport entre les rapports S/B, au lieu du rapport entre les rapports S/B + 1, la fluence d'ablation optimale correspondrait à approximativement 3,2 J.cm⁻², i.e. la valeur la plus élevée de la fluence d'ablation pour laquelle le rapport S/B en LIBS est nul.

4.4.2 Masse ablatée

- Forme des cratères d'ablation :

En considérant les résultats de la section précédente, une question intéressante se pose : Comment le signal de fluorescence émis par la raie Mg I 285,21 nm est corrélé avec le dommage subi à la surface de l'échantillon ? C'est la question à laquelle nous allons tenter de répondre dans cette section. Nous montrons à la Figure 4.7 les

photographies des cratères d'ablation formés après 1000 tirs laser sur la surface polie d'un échantillon d'alliage d'aluminium contenant 98 % Al. Ces images ont été réalisées à l'aide d'un microscope confocal (modèle Eclipse ME600 de la compagnie Nikon) avec un objectif 10/0,30 (i.e. avec un grandissement de 10, et une ouverture numérique de 0,30) et équipé d'une caméra vidéo couleur 3-CCD (modèle DXC-950P de la compagnie Sony Corp.). Sur toutes les images, hormis la première où il n'y a pas de cratère, les cratères présentent une forme globalement circulaire

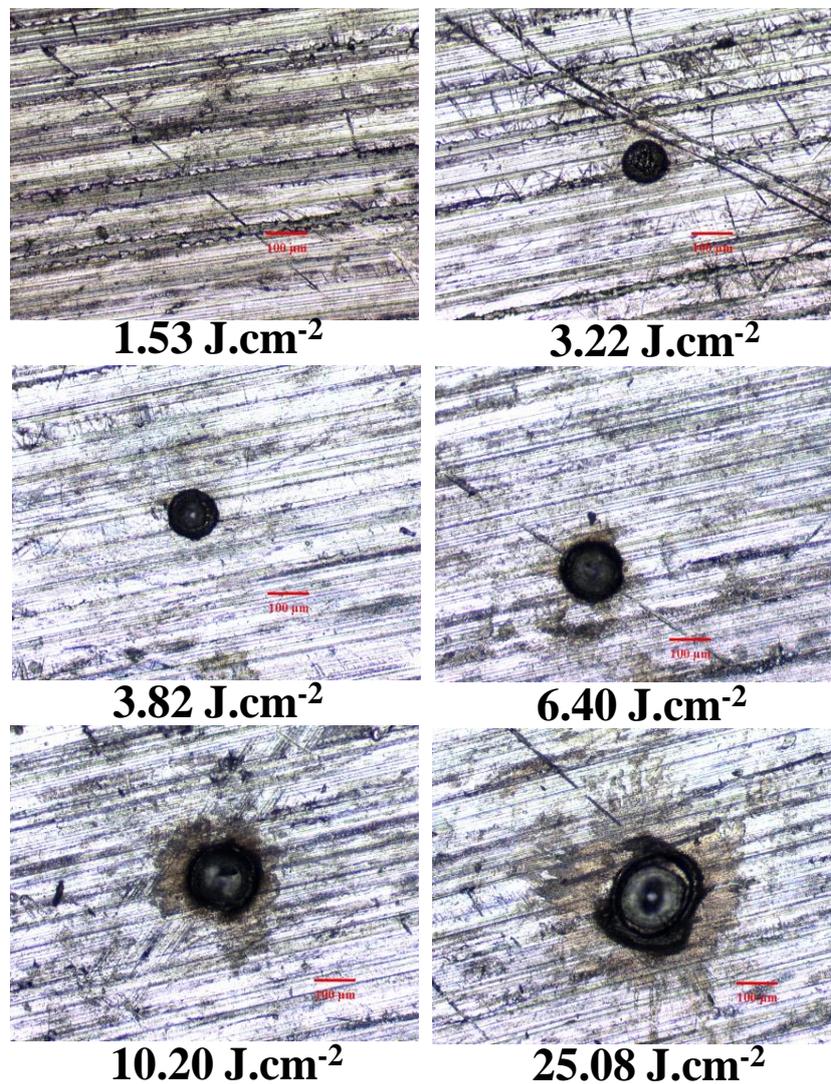


FIGURE 4.7 - Photographie de l'endommagement de la surface de la cible pour différentes fluences d'ablation après 1000 tirs laser au moyen d'impulsions à 1064 nm. La fluence d'excitation est 1,1 J.cm⁻².

On constate tout d'abord que pour une fluence d'ablation de $1,53 \text{ J.cm}^{-2}$, aucun dommage (ou très minime) ne semble s'être produit sur la surface du matériau. À partir de $3,22 \text{ J.cm}^{-2}$, la fluence d'ablation est suffisamment élevée pour qu'on puisse clairement observer un cratère sur la surface du matériau. Notons que cette valeur est inférieure à la fluence seuil pour la détection du magnésium identifié à la Figure 4.5. (En fait, le seuil d'apparition d'un cratère est plutôt de $2,5 \text{ J.cm}^{-2}$, comme discuté plus loin.) À mesure que la fluence s'accroît, jusqu'à atteindre $25,08 \text{ J.cm}^{-2}$, les réactions d'oxydation autour du cratère, favorisées par le renforcement des différentes phases présentes, voir section 2.1.2.2, entraînent un endommagement du matériau plus prononcé et par conséquent un cratère beaucoup plus large. Signalons, avant d'aller plus loin, que la dimension des cratères d'ablation varie notablement pour les fluences entre $3,22$ et $25,08 \text{ J.cm}^{-2}$. Nous avons utilisé tout au long de cette étude un faisceau laser d'ablation d'un diamètre de $100 \mu\text{m}$. Cette valeur a été déterminée en utilisant la procédure décrite dans [123, 124], où le diamètre du faisceau D_0 est relié au diamètre mesuré du cratère D en fonction de l'énergie de l'impulsion laser E suivant l'expression :

$$D^2 = \frac{1}{2} D_0^2 \ln\left(\frac{E}{E^s}\right) \quad (4.6)$$

où E^s est l'énergie de l'impulsion correspondant au seuil d'ablation. On suppose ici que le profil spatial d'intensité du faisceau est gaussien.

- Estimation du volume de matière ablatée :

Les images obtenues par le microscope optique de la Figure 4.7 ne peuvent fournir que des informations qualitatives concernant la quantité de matière ablatée. Pour obtenir le volume des cratères, nous avons fait appel à d'autres instruments de mesure, notamment un dispositif d'imagerie OCT (OCT : « Optical Coherence Tomography »), discuté au chapitre 6. Sur la Figure 4.8 sont représentés les profils 3D de quatre cratères formés par des impulsions laser ayant des fluences de $3,22$; $3,82$,

6,40 et 10,20 J.cm⁻². Nous pouvons constater que les cratères présentent une élévation importante sur les bords et que la hauteur des bords augmente avec la fluence d'ablation. Les profils 3D semblent même montrer que le volume des bords peut atteindre des valeurs supérieures à ceux du cratère pour des faibles fluences, en particulier à 3,22 et 3,82 J.cm⁻². Cela n'est possible que lorsque la masse volumique de ces dépôts de matière est inférieure à celle de l'aluminium (soit 2,7 g.cm⁻³). Dans ce cas, il est probable que la matière redéposée soit très poreuse, avec une présence d'oxydes.

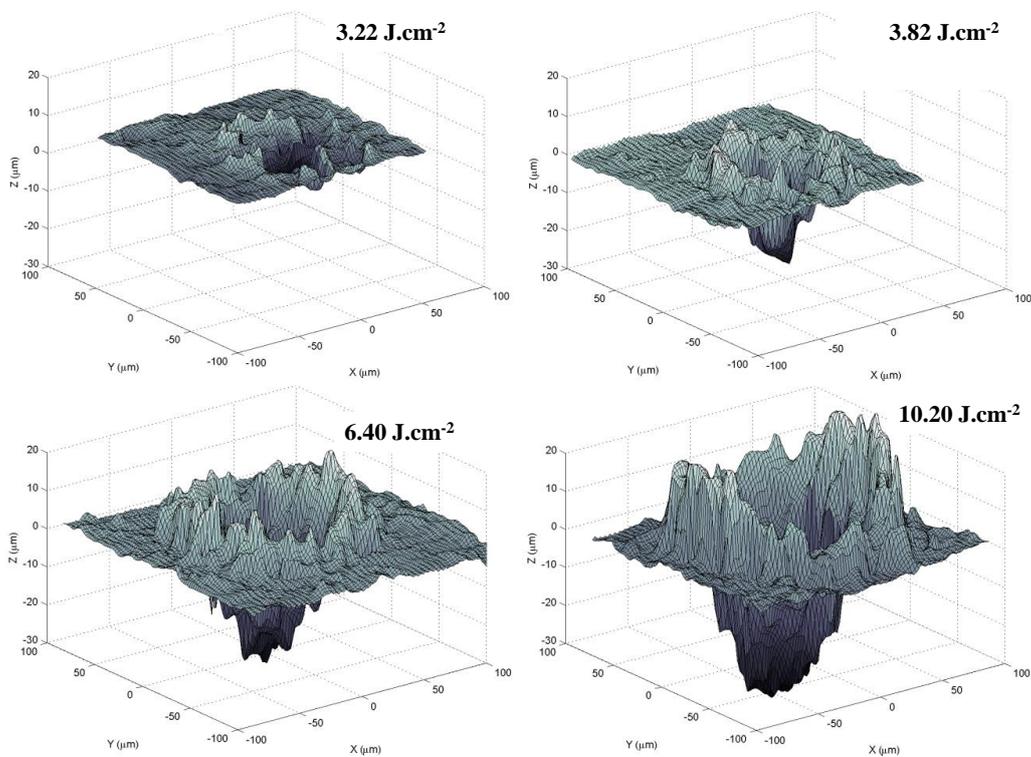


FIGURE 4.8 - Profils 3D des cratères reconstitués à partir de mesures d'imagerie OCT.

Nous présentons sur la Figure 4.9 la masse ablatée par tir en fonction de la fluence d'ablation. Pour ce faire, nous avons supposé ici que la quantité de matière ablatée correspond au volume du cratère, i.e. du trou se trouvant en dessous du plan moyen (i.e. le plan pour lequel, loin du cratère, la moyenne en hauteur de la surface est nulle). Pour simplifier le calcul, ceci revient à supposer que la quantité de matière redéposée dans les cratères soit négligeable. Signalons que nous avons vérifié par

imagerie OCT, pour chaque fluence d'ablation, qu'aucune augmentation significative de la masse ablatée n'a été produite par la seconde impulsion laser à la fluence de 1,1 J.cm⁻².

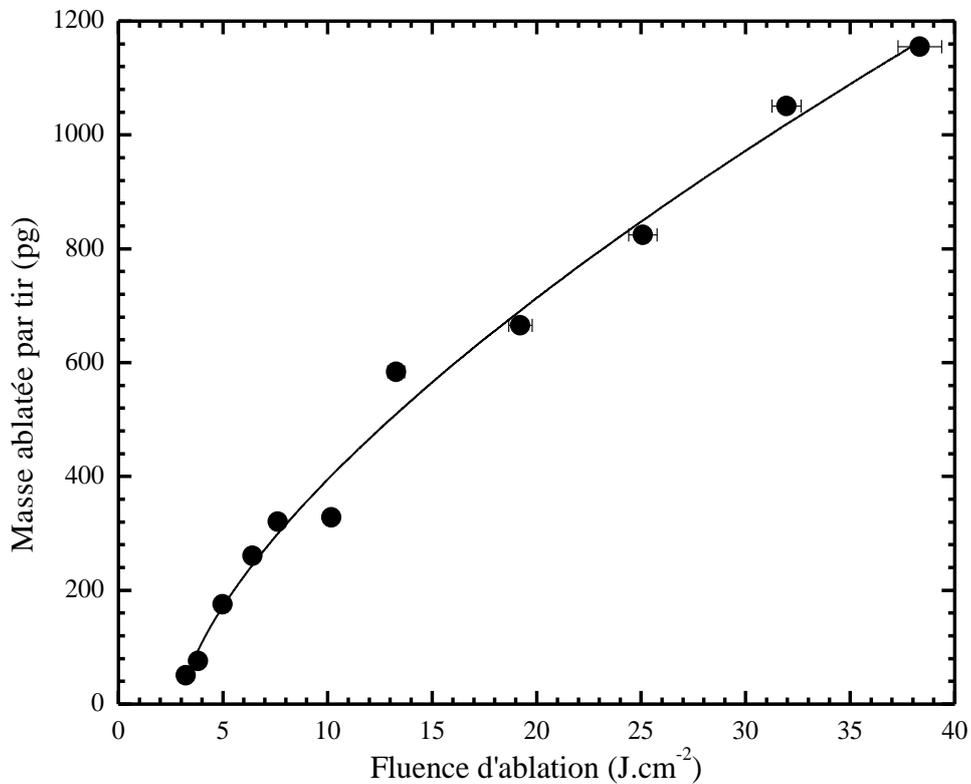


FIGURE 4.9 - Quantité de matière ablatée par tir en fonction de la fluence d'ablation pour des impulsions laser à 1064 nm. La fluence d'excitation est de 1,1 J.cm⁻².

La Figure 4.9 présente un comportement typique de la masse ablatée par tir, ou taux d'ablation, en fonction de la fluence incidente observé en LIBS [125]. On peut constater que le volume de masse ablatée croît rapidement pour des fluences comprises entre environ 3,22 et 10 J.cm⁻², après quoi le volume ablaté augmente continuellement, mais de manière beaucoup plus lente (atteignant environ 1150 pg à 38,32 J.cm⁻²). Notons que si on prolonge la courbe de la Figure 4,9 vers une masse ablatée nulle, on obtient un seuil d'ablation de 2,5 J.cm⁻². Cette valeur est nettement inférieure au seuil de détection du magnésium de 3,8 J.cm⁻² observé sur la Figure 4.5.

- **Corrélation entre le signal et la masse ablatée :**

Les Figures 4.10 illustrent les spectres obtenus en RELIBS (trait fin) comparativement au LIBS (trait gras), entre 281 nm et 291 nm, pour des fluences d'ablation de 1,53 ; 3,82 et 13,88 J.cm⁻². Cet intervalle spectral contient les raies Mg I 285,21 nm, Si I 288,16 nm et Al II 281,62 nm.

Pour une fluence d'ablation de 1,53 J.cm⁻² (a), la Figure 4.10 montre que les raies Mg I 285,21 nm et Si I 288,16 nm sont uniquement observable en RELIBS, bien que pour une telle fluence aucun dommage sur la surface de l'échantillon d'aluminium n'a pu être observée au microscope optique (comme illustré sur la première image de la Figure 4.7). À 3,82 J.cm⁻² (b), le volume ablaté est d'environ 305,2 μm³ par tir, correspondant à une masse ablatée d'environ 75,5 pg par tir, comme l'indique la Figure 4.9. Ceci conduit à l'augmentation de l'intensité des raies Mg I 285,21 nm et Si I 288,16 nm ainsi qu'à l'apparition de la raie ionique Al II 281,62 nm. En revanche, les raies obtenues en LIBS restent difficilement discernables du bruit de fond. Lorsque la fluence d'ablation devient plus élevée, à 13,9 J.cm⁻² (c), les dommages subis sur l'échantillon deviennent importants (la masse ablatée étant d'environ 570 pg par tir). Dans ce cas, le contraste entre les spectres RELIBS et LIBS diminue significativement.

Sur les Figures 4.10b et 4.10c, on observe également que le continuum généré en RELIBS n'est pas significativement plus élevé que celui du LIBS. Nous avons aussi observé sur la Figure 4.10a un comportement similaire, avant que les spectres soient décalés verticalement. Cette observation nous indique que l'impulsion laser d'excitation a relativement peu d'effet sur la température du plasma ainsi que sur la densité électronique.

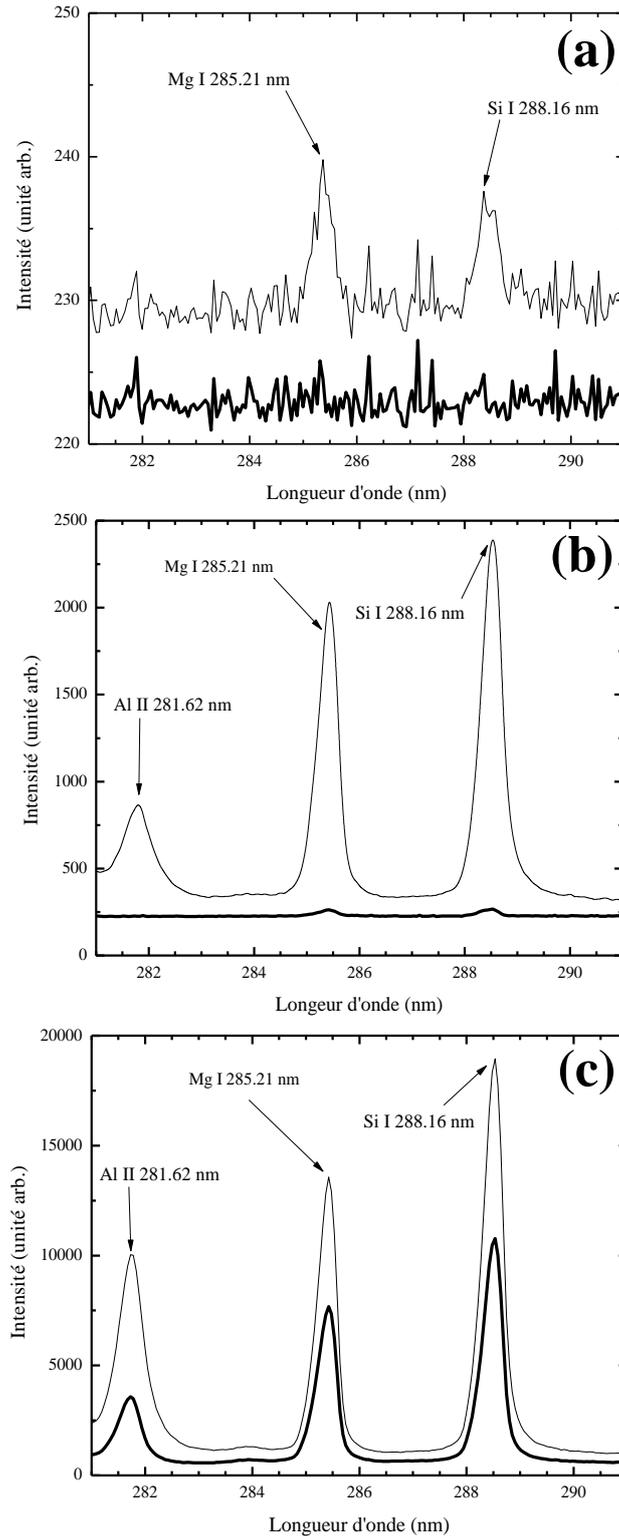


FIGURE 4.10 - Comparaison entre les spectres entre 281 nm et 291 nm, obtenus en RELIBS (trait fin) et en LIBS (trait gras) pour des fluences d'ablation de (a) 1,53 (b) 3,82 et (c) 13,88 $J.cm^{-2}$. La fluence d'excitation étant de 1,1 $J.cm^{-2}$. Le spectre dans (a) a été décalé verticalement pour une meilleure visualisation.

4.5 Analyse quantitative

L'étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux, présentée dans les sections précédentes, nous a permis d'optimiser le rapport S/B pour les raies Mg I 285,21 nm et Si I 288,16 nm. Afin d'évaluer le potentiel analytique de la technique RELIBS comparativement au LIBS, pour l'analyse multi-élémentaire d'alliages d'aluminium, nous présentons dans cette section plusieurs courbes de calibration obtenues sous différentes conditions expérimentales. Chaque courbe a été normalisée par la raie Al I 266,04 nm afin de compenser les effets de matrice⁸ (voir la section 2.1.2.3). Les Figures 4.11a et 4.11b ont été obtenues en LIBS, avec une fluence d'ablation laser de 25,5 J.cm⁻² et sous les conditions d'acquisition de 1 et 15 µs, pour le délai et la fenêtre d'acquisition, respectivement. Dans ces mesures, l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre était de 50 µm. Pour le RELIBS nous avons considéré deux cas : le premier cas, représenté sur les Figures 4.11c et 4.11d, correspond aux conditions optimisées, une fluence d'ablation et d'excitation de 3,8 et 1,1 J.cm⁻², respectivement, tandis que dans le second cas, représenté sur les Figures 4.11e et 4.11f, nous avons utilisé une fluence d'ablation et d'excitation de 25,5 et 2,8 J.cm⁻², respectivement. On observe sur les Figures 4.11 que les courbes de calibration de Si I 288,16 nm montrent un comportement linéaire pour toutes les concentrations utilisées (en prenant compte l'incertitude sur les mesures), les coefficients de corrélation linéaire étant $R^2 = 0,9997$; 0,997 et 0,998 pour les Figures 4.11b, 4.11d, et 4.11f, respectivement. Toutefois, les Figures 4.11 montrent aussi que la courbe de calibration de Mg I 285,21 nm comporte une partie linéaire pour les faibles concentrations (voir l'insert dans les Figures 4.11a, 4.11d, et 4.11e, avec $R^2 = 0,997$; 0,994 et 0,984, respectivement). La saturation observée pour les concentrations plus élevées est due à l'auto-absorption (i.e. l'absorption et la réémission des photons de la raie résonnante Mg I 285,21 nm dans le plasma).

⁸ Le signal émis par l'analyte est fonction de son environnement physico-chimique.

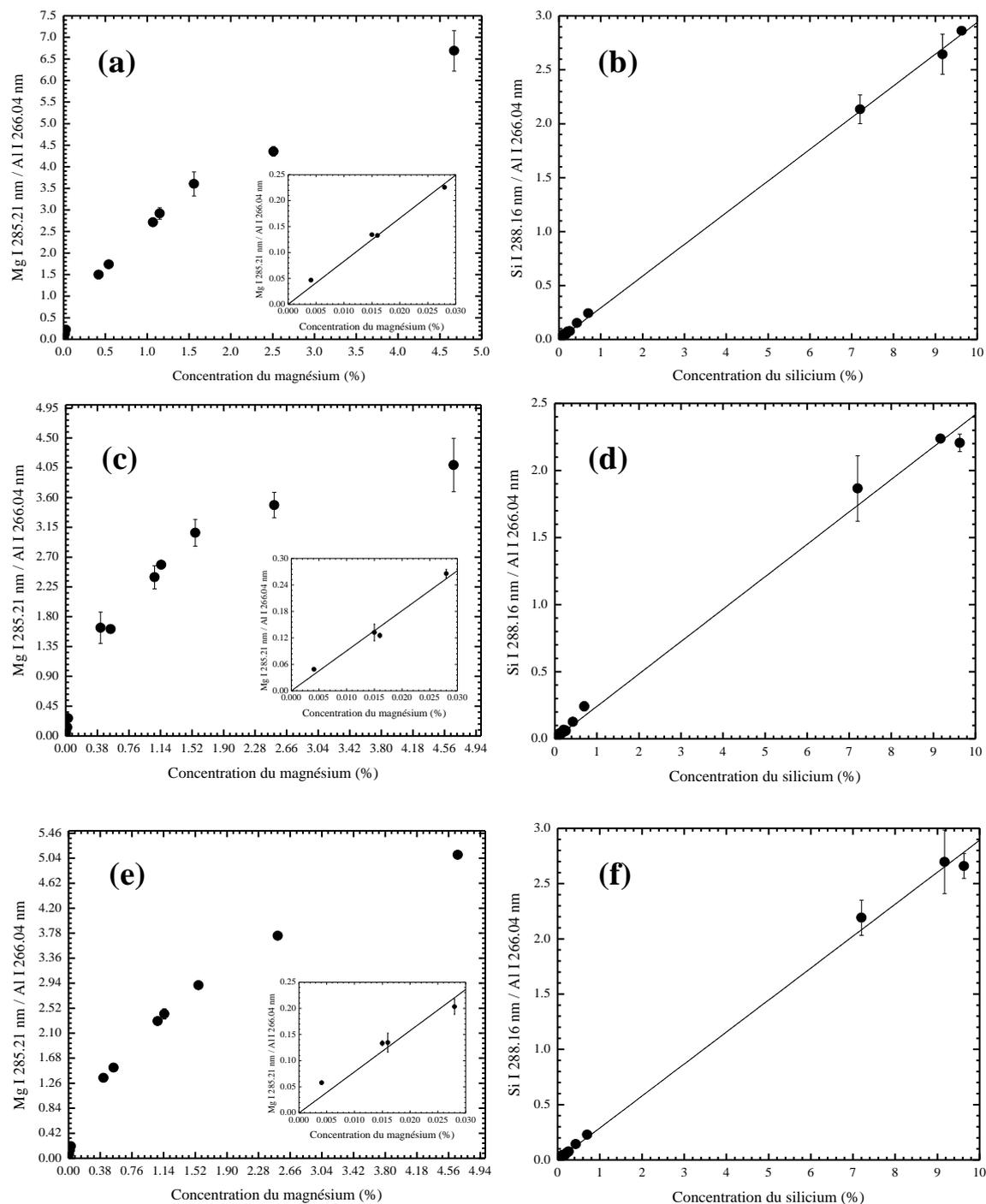


FIGURE 4.11 - Courbes de calibration pour les raies Mg I 285,21 nm et Si I 288,16 nm normalisés par la raie Al I 266,04 nm. (a) et (b) : LIBS avec une fluence d'ablation de $25,5 \text{ J.cm}^{-2}$ (c) et (d) : RELIBS avec une fluence d'ablation de $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$ et d'excitation de $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$; (e) et (f) : RELIBS avec une fluence d'ablation de $25,5$ et d'excitation de $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$. Le délai entre les impulsions laser était de 30 ns.

Ce phénomène, qui dépend de la section efficace d'absorption, devient de plus en plus probable à mesure que la concentration de l'élément détecté augmente. La saturation des courbes de calibration pour le Mg a été rapportée dans la littérature du LIBS. Par exemple, Sabsabi *et al.* [27] ont observé un comportement similaire en établissant une courbe de calibration du magnésium (pour la raie Mg I 285,21 nm) dans des matrices d'aluminium.

À la lumière des observations ci-dessus, signalons que l'auto-absorption ne semble pas être négligeable pour la concentration du magnésium de 0,42 %, utilisée dans l'étude paramétrique présentée dans les sections précédentes. Néanmoins, ce constat ne devrait pas avoir de conséquence significative sur l'optimisation des paramètres expérimentaux, i.e. sur la comparaison entre les techniques RELIBS et LIBS. En effet, nous avons vu que le RELIBS possède une efficacité optimale lorsque la fluence de la seconde impulsion laser d'excitation a une valeur relativement faible (voir section 4.3). Ceci implique que l'auto-absorption du signal émis par la raie Mg I 285,21 nm est principalement déterminée par les propriétés du plasma induites par le laser d'ablation. Par conséquent, lorsqu'on compare la technique RELIBS et la technique LIBS, l'effet de l'auto-absorption est similaire.

Dans le Tableau 4.1 nous présentons les LD relative et absolue associées aux Figures 4.11a à 4.11f. Les LD relatives ont été estimées à partir des droites de régression linéaire ainsi que du critère $3\sigma_B$ de l'IUPAC, tandis que les LD absolues ont été déterminées à partir de l'estimation de la masse ablatée, montrée sur la Figure 4.9. On voit sur cette dernière que la masse ablatée est approximativement de 75,5 et 824,1 pg pour une fluence d'ablation de 3,8 et 25,5 J.cm⁻², respectivement, soit à peu près un facteur 10 entre les masses ablatées. Le Tableau 4.1 indique que pour la fluence d'ablation la plus élevée, i.e. 25,5 J.cm⁻², la LD obtenue en utilisant les deux techniques LIBS et RELIBS (avec une fluence d'excitation de 2,8 J.cm⁻²) est similaire. Notamment, on trouve une LD relative d'environ 6 et 3 ppm pour Mg et 186 et 45 ppm pour Si, en LIBS et RELIBS, respectivement. Toutefois, pour une fluence d'ablation de

3,8 J.cm⁻², on obtient une LD relative de 21 ppm et 1,44 % pour Mg et Si, respectivement, en utilisant la technique RELIBS (avec une fluence d'excitation de 1,1 J.cm⁻²) alors que les valeurs correspondantes en LIBS sont respectivement d'environ 0,42 % et 7,2 %, ce qui représente une amélioration de la LD de près de 200 par rapport au LIBS dans le cas du Mg, et environ 5 dans le cas du Si. Signalons que la LD relative obtenue en LIBS avec une fluence d'ablation de 3,8 J.cm⁻² n'a pas été déterminée précisément à partir d'une courbe de calibration (par manque d'échantillon standard contenant des concentrations de Mg et Si adéquates, i.e. en nombres suffisants étendus sur une large gamme de concentration) mais cette dernière est supérieure à 0,42 % et 7,2 % pour Mg et Si respectivement, puisque le signal d'émission correspondant est très inférieure à $3\sigma_B$.

		Fluence d'ablation (J.cm ⁻²)	
		3.8	25.5
		LD rel. (LD abs.)	LD rel. (LD abs.)
LIBS	Mg	> 0.42 % (> 147 fg)	6 ppm (4 fg)
	Si	> 7.2 % (> 2500 fg)	186 ppm (128 fg)
RELIBS (1.1 J.cm⁻²)	Mg	21 ppm (0.7 fg)	Non déterminée
	Si	1.44 % (50 fg)	
RELIBS (2.8 J.cm⁻²)	Mg	Non déterminée	3 ppm (2 fg)
	Si		45 ppm (31 fg)

TABLEAU 4.1 - Tableau récapitulatif des LD relative et absolue (la LD absolue correspond à la valeur entre parenthèses) obtenu pour les raies Mg I 285,21 nm et Si 288,16 nm, en LIBS et RELIBS avec une fluence d'ablation de 3,8 et 25,5 J.cm⁻². En RELIBS, les fluences d'excitation étaient de 1,1 et 2,8 J.cm⁻².

Le Tableau 4.1 indique aussi que la technique RELIBS optimisée, i.e. avec une fluence d'ablation de 3,8 J.cm⁻² et une fluence d'excitation de 1,1 J.cm⁻², permet d'obtenir une LD absolue de 0,7 et 50 fg, pour Mg et Si, respectivement. En revanche,

on trouve une LD absolue, en LIBS avec une fluence de $25,5 \text{ J.cm}^{-2}$ de 4 fg pour Mg et de 128 fg pour Si. De ceci on conclut que le RELIBS apporte une amélioration de la LD absolue d'un facteur d'environ 5 et 3 pour Mg et Si, respectivement, comparativement au LIBS. Dans les configurations libellées « non déterminée » dans le Tableau 4.1, i.e. RELIBS avec une fluence d'ablation et d'excitation respectivement de $25,5$ et $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$, de $3,8$ et $2,8 \text{ J.cm}^{-2}$: Le premier cas est similaire au LIBS, puisque la fluence d'ablation est très élevée, l'effet de la seconde impulsion à $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$ est négligeable (voir section 4.4.1), le second cas est similaire au RELIBS pour lequel la fluence d'ablation est de $25,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Notons que dans ce dernier cas l'ablation est produite par les deux impulsions laser (discuté à la section 4.3), comme en régime DP-LIBS.

Chapitre 5

Plasma produit par laser combiné à la spectroscopie de fluorescence induite par laser

Ce chapitre présente les résultats de nos travaux de recherche réalisés sur des alliages de cuivre par la technique LIBS-LIF, dans le but d'améliorer les performances analytiques du LIBS appliqué à la détection du plomb. De toute évidence, les signaux analytiques dépendent de nombreux paramètres expérimentaux, dont la fluence des deux lasers, le délai entre les impulsions laser, le délai d'acquisition (t_d), et la fenêtre d'acquisition (t_f). Nous avons expérimentalement observé que le signal de fluorescence était observable après le déclenchement de l'impulsion laser d'excitation, pendant une durée d'environ 10 ns. Cette durée est de l'ordre non seulement de la durée d'impulsion laser d'ablation, i.e. 7 ns, mais aussi de la durée de vie de l'émission de fluorescence $1/A_{ij} \approx 11$ ns, de la raie Pb I 405,78 nm. En conséquence, tout au long de notre étude, le délai d'acquisition a été varié de quelques nanosecondes pour $t_f = 40$ ns de manière à acquérir l'ensemble du signal de fluorescence. En outre, l'optimisation des performances analytiques sera réalisée par l'étude de l'influence des principaux paramètres sur les signaux analytiques. Pour cette étude, nous avons considéré l'échantillon contenant 290 ppm de Pb (voir Tableau 3.7).

Les échantillons contenant 30 et 1100 ppm de plomb ont également été utilisés lors de l'étude de l'influence de la fluence d'excitation.

5.1 Sélectivité spectrale

En premier lieu, nous avons étudié l'évolution du signal d'émission de la raie Pb I 405,78 nm lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation est décalée de 0, i.e. en résonnance, 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 0,80 nm par rapport à la longueur d'onde résonnante à 283,31 nm. Nous avons aussi examiné le signal d'émission de la raie Pb I 405,78 nm lorsqu'uniquement le laser d'ablation est utilisé.

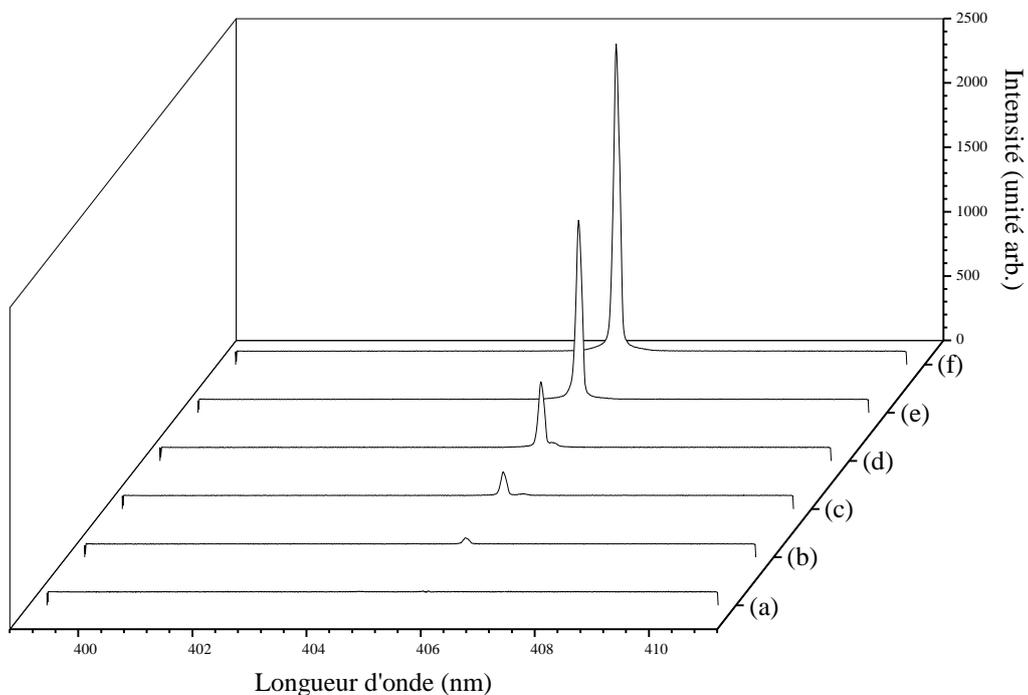


FIGURE 5.1 - Spectres LIBS-LIF, accumulés sur 100 tirs, obtenus pour ; (a) - sans laser d'excitation ; ou avec le laser d'excitation accordé à (b) - 283,22 nm, (c) - 283,24 nm, (d) - 283,28 nm, (e) - 283,30 nm, et (f) - 283,31 nm. La fluence d'ablation est $2,7 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que la fluence d'excitation est 10 mJ.cm^{-2} . Le délai entre les deux impulsions laser $t_{DI} = 8 \text{ }\mu\text{s}$.

La Figure 5.1 illustre la raie d'émission à 405,78 nm obtenue pour différents décalages par rapport à la longueur d'onde résonnante, ainsi qu'en l'absence de laser d'excitation. Le délai entre les deux impulsions laser $t_{DI} = 8 \text{ }\mu\text{s}$. On observe une nette

augmentation du signal de la raie Pb I 405,78 nm lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation s'approche de la raie résonnante du plomb à 283,31 nm (voir Figure 3.10). Sur la Figure 5.1, on observe aussi un faible niveau d'émission du continuum dans tous les cas. Ceci provient du fait qu'après un délai $t_d = 8 \mu\text{s}$, les électrons, qui sont responsables de l'émission du continuum, Bremsstrahlung + recombinaison, se sont en grande partie recombinaison avec les ions. Par ailleurs, le fait que le continuum soit aussi faible en présence du laser d'excitation (cas (b) à (f)) montre que l'impulsion laser d'excitation ne perturbe pas significativement les propriétés du plasma. En d'autres termes, l'absorption de l'impulsion laser est principalement réalisée au travers d'une excitation sélective du niveau fondamental du plomb par le processus d'absorption résonnante, contrairement à l'absorption par Bremsstrahlung inverse qui est vraisemblablement favorisée pour les délais d'acquisition plus courts, i.e. lorsque la densité d'électrons est significative.

Afin d'étudier plus en détail ce phénomène de résonance, nous illustrons sur la Figure 5.2 le rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm mesuré en fonction de la longueur d'onde du laser d'excitation. Celle-ci a été variée autour de la raie d'excitation Pb I 283,31 nm, i.e. entre 283,15 nm et 283,49 nm. On voit clairement que le signal de fluorescence émis par la raie Pb I 405,78 nm augmente à mesure que la longueur d'onde du laser d'excitation approche de la résonance à 283,31 nm. On obtient un profil symétrique ayant une largeur à mi-hauteur d'approximativement 80 pm. Puisque la largeur spectrale à mi-hauteur de l'impulsion laser d'excitation est 4–5 fois inférieure à cette valeur, soit 18 pm, il ne fait pas de doute que la largeur de cette distribution correspond à la largeur du niveau fondamental ou une combinaison du niveau fondamental et excité à 4,38 eV.

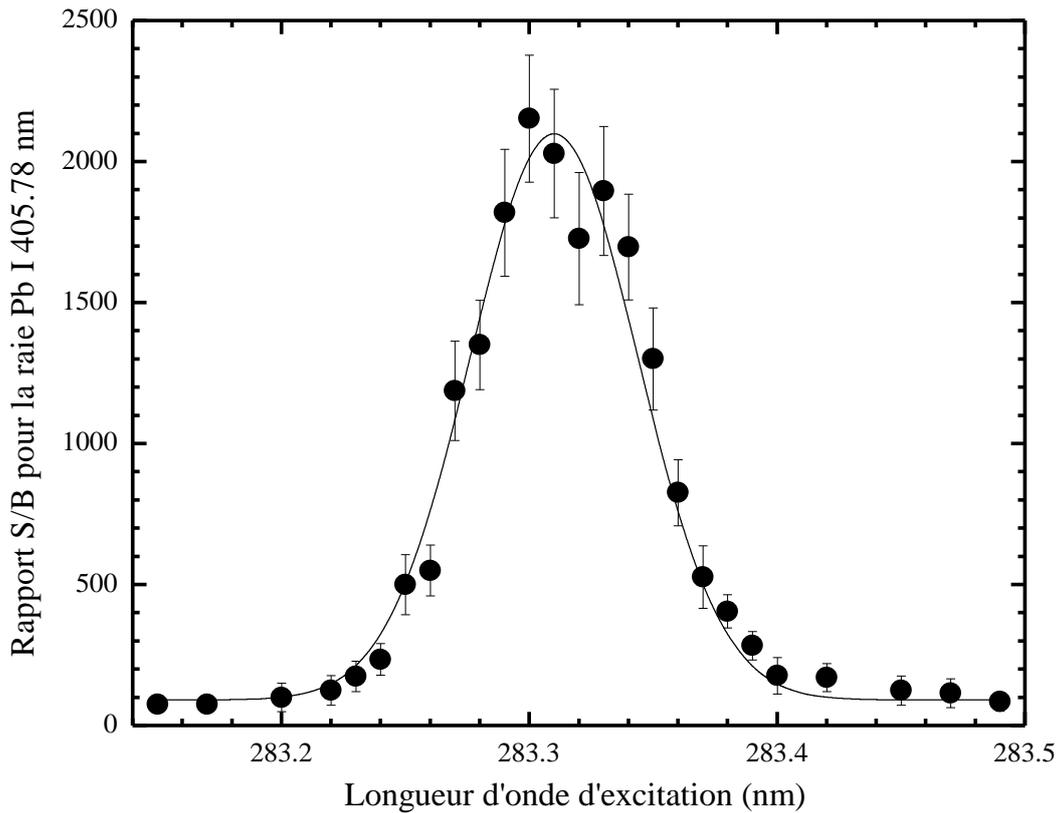


FIGURE 5.2 - Courbe de sélectivité spectrale en LIBS-LIF, pour l'émission du signal de la raie Pb I 405,78 nm. La fluence d'ablation est $2,7 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que la fluence d'excitation est 10 mJ.cm^{-2} . Le délai entre les deux impulsions laser, $t_{DI} = 8 \text{ }\mu\text{s}$.

Dans le cas hypothétique où ces deux niveaux atomiques seraient infiniment étroits, on devrait retrouver la largeur spectrale de l'impulsion laser. Bien que l'élargissement Stark soit généralement la principale cause d'élargissement dans les plasmas produits par laser (voir Chapitre 2), sa contribution à la largeur de la distribution observée sur la Figure 5.2 est probablement minime. En effet, en supposant que la densité électronique du plasma de cuivre après un délai de $5 \text{ }\mu\text{s}$ est similaire à celle mesurée dans l'aluminium [45], on obtient alors $n_e \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Le coefficient d'élargissement Stark de la raie Pb I 405,78 nm étant $W = 7 \times 10^{-3} \text{ nm}$ [126], on obtient donc une largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_{stark} \approx 14 \text{ pm}$ (soit une contribution d'environ 6 % de la largeur à mi-hauteur de 80 pm en ne considérant que l'élargissement par les électrons dans l'expression (2.7)). L'élargissement Doppler est

négligeable pour des températures estimées à quelques milliers de Kelvins [127] (voir expression (2.6)). En fait, la largeur de la distribution observée à la Figure 5.2 est vraisemblablement due à un phénomène d'une autre nature : l'élargissement de saturation, ou « saturation broadening » [128, 129]. Cet élargissement, bien connu en spectroscopie, trouve son origine dans la saturation optique du niveau excité. L'impulsion laser OPO transfère un nombre élevé d'atomes de plomb du fondamental vers le niveau excité, ce qui conduit à un nombre d'atomes dans le niveau fondamental négligeable ou similaire devant celui du niveau excité. L'élargissement de saturation apparaît lorsque la saturation du niveau excité diminue l'absorption près de la résonance (i.e. au voisinage de la longueur d'onde centrale de la raie laser) tandis que loin de la résonance, i.e. sur les ailes de la raie laser, l'absorption est peu modifiée.

L'élargissement de saturation a été étudié théoriquement par Omenetto *et al.* [128] dans le cas simple d'un système à 2 niveaux (des résultats similaires peuvent être obtenus pour un système à 3 niveaux) en supposant que le profil de la distribution est une Lorentzienne. L'expression obtenue est la suivante :

$$\Delta\lambda_{1/2} = \Delta\lambda_{Laser} \sqrt{1 + \frac{F_{exc}}{F_{exc}^{sat}}} \quad (5.1)$$

où F_{exc} est la fluence du laser d'excitation et F_{exc}^{sat} est la fluence de saturation. En considérant une fluence de saturation $F_{exc}^{sat} = 0,25 \text{ mJ.cm}^{-2}$ (voir section 5.3) on trouve que le rapport F_{exc} / F_{exc}^{sat} est d'environ 40, sous nos conditions expérimentales. Ceci donne une largeur à mi-hauteur d'approximativement 90 pm, ce qui est similaire à celle de la distribution mesurée sur la Figure 5.2.

5.2 Dépendance du signal de fluorescence sur la fluence d'ablation et le délai entre les impulsions laser

5.2.1 Délai entre les impulsions laser

Nous présentons sur la Figure 5.3 le rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction du délai entre les deux impulsions. Les mesures ont été effectuées pour plusieurs valeurs de fluences d'ablation et pour une fluence d'excitation fixe.

On observe d'une manière générale que, pour toutes les fluences du laser d'ablation, le rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm commence par augmenter à mesure que le délai entre les impulsions laser augmente. Puis, il atteint une valeur maximale, dépendamment de la fluence d'ablation utilisée, et enfin décroît vers zéro. Ce comportement a été observé par plusieurs auteurs, bien que sous différentes conditions expérimentales [83, 93, 95, 98] et il peut s'expliquer de la façon suivante : Pour de courts délais, soit quelques microsecondes suivant l'ablation de l'échantillon, la température du plasma est relativement élevée (quelques eV) si bien que les atomes de plomb sont principalement dans des états excités ou ionisés. Peu d'atomes sont donc disponibles dans le niveau fondamental 3P_0 . En conséquence, l'impulsion laser d'excitation n'est que légèrement absorbée par le plasma. À mesure que le délai entre les deux impulsions laser augmente, la température du plasma diminue en raison de l'expansion du plasma et du refroidissement radiatif. Il s'ensuit une diminution des processus collisionnels, par exemple d'excitation et d'ionisation de sorte que la densité d'atomes de plomb dans le niveau fondamental augmente.

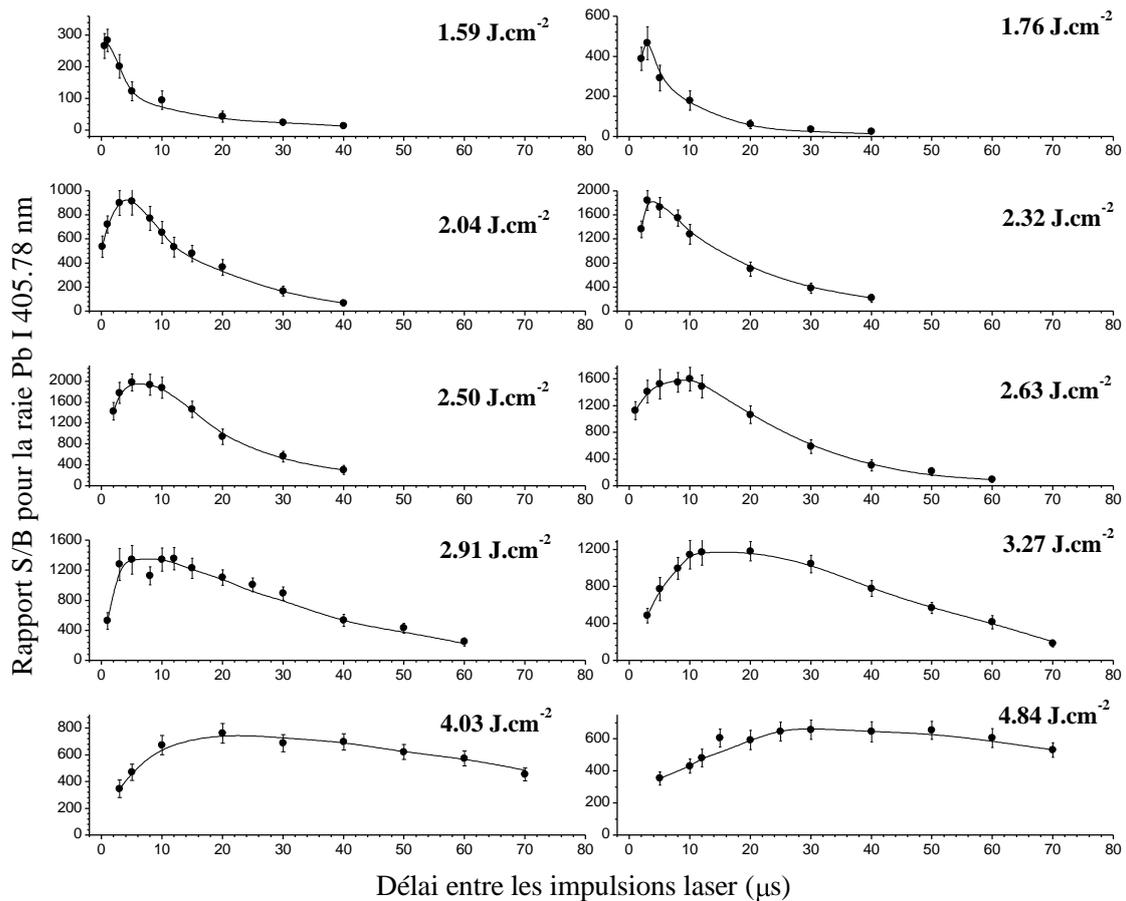


FIGURE 5.3 - Rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction du délai entre les deux impulsions laser. Les fluences d'ablation sont 1,59 ; 1,76 ; 2,04 ; 2,32 ; 2,50 ; 2,63 ; 2,91 ; 3,27 ; 4,03 et 4,84 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, tandis que la fluence du laser d'excitation est maintenue à 10 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Dès lors, l'efficacité de l'absorption de l'impulsion laser d'excitation augmente, conduisant à une augmentation du rapport S/B pour la raie Pb I 405,78. Toutefois, lorsque le délai devient très large, de l'ordre de la dizaine de microsecondes, le plasma, en phase d'extinction, a un volume de plus en plus élevé. Si bien que moins d'atomes de plomb sont vraisemblablement interceptés par le faisceau laser d'excitation, ce qui conduit à une forte diminution du signal tel qu'observé sur la Figure 5.3. Les valeurs maximum observées sur les courbes de la Figure 5.3 apparaissent pour un délai entre les impulsions d'autant plus élevées que la fluence laser est grande, comme on peut le voir plus clairement sur la Figure 5.4, où nous avons représenté le délai entre les impulsions laser pour lequel le maximum de signal est

observé en fonction de la fluence d'ablation. On observe que le délai optimum augmente lentement pour les faibles et les hautes fluences d'ablation et que sa croissance est maximum entre environ 2,5 et 4 J.cm⁻². En effet, le délai optimum passe d'une valeur d'environ 7 μs pour une fluence d'environ 2,5 J.cm⁻² à environ 35 μs pour une fluence d'environ 4 J.cm⁻². Lorsque la fluence d'ablation atteint des valeurs plus élevées que 4 J.cm⁻², le délai optimum semble saturer bien que trop peu de mesures aient été prises à haute fluence pour l'affirmer.

Notons que sur la Figure 5.4 nous avons également représenté une courbe de régression exprimée par la fonction logistique de forme $\frac{42.5}{1 + \exp 1.8 F_{abl} - 3.4}$ où F_{abl} est la fluence d'ablation.

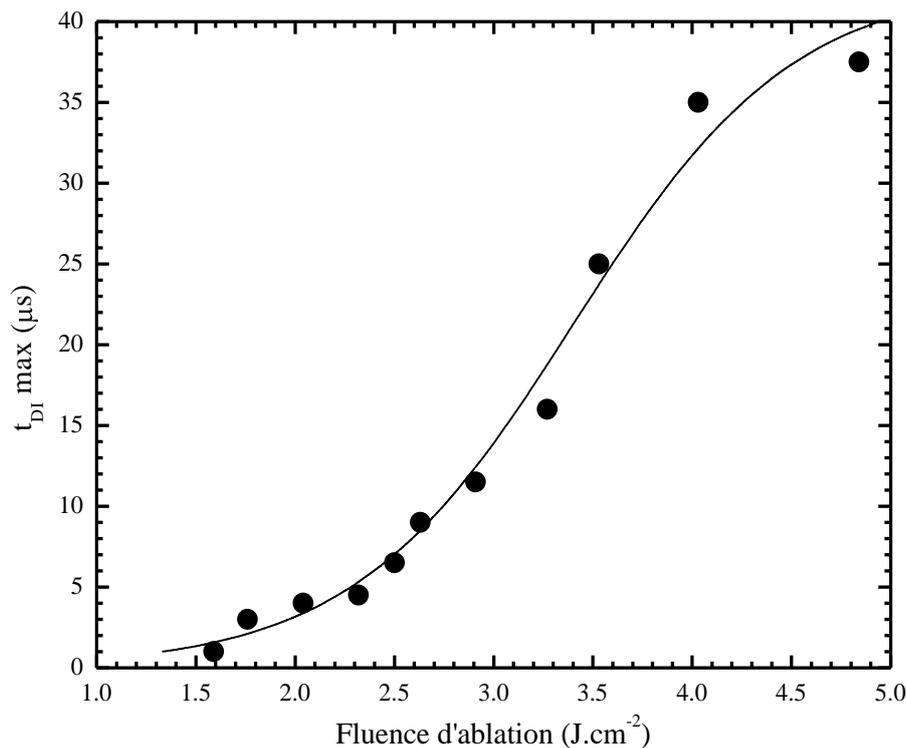


FIGURE 5.4 - Valeurs maximums du délai entre les impulsions laser mesurées à différentes fluences d'ablation. Le trait plein représente la courbe de régression.

5.2.2 Fluence d'ablation

De manière à étudier la dépendance du signal de fluorescence sur la fluence d'ablation, nous avons maintenu le délai entre les impulsions laser à quatre valeurs. La Figure 5.5 montre, le rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction de la fluence laser d'ablation pour des délais entre les impulsions laser de 5 ; 10 ; 20 et 30 μs .

Sur la Figure 5.5, on observe tout d'abord que le rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm atteint un maximum pour une valeur de la fluence d'ablation qui dépend du délai entre les impulsions. Effectivement, le rapport S/B tend vers zéro pour les faibles et les hautes fluences. Pour $t_{DI} = 5 \mu\text{s}$, la fluence d'ablation maximale est d'environ $2,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Par contre, lorsque $t_{DI} = 30 \mu\text{s}$, la fluence maximale est atteinte pour une valeur d'environ $3,3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cabalín et Laserna [18] ont mesuré une fluence d'ablation seuil du cuivre d'environ $1,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une impulsion laser de 7 ns opérant à 1064 nm. Lorsque la fluence d'ablation est à peine au-dessus de cette valeur, la quantité de matière ablatée, et donc le nombre d'atomes de plomb qui peuvent être excités par le laser, est très faible, de même que le signal de fluorescence émis. Au fur et à mesure que la fluence d'ablation augmente, la quantité de matière ablatée augmente, ainsi que le nombre d'atomes de plomb pour l'absorption résonnante, conduisant à une augmentation du signal de fluorescence. Toutefois, la température du plasma s'accroît avec la fluence du laser d'ablation, de sorte que les taux d'excitation et d'ionisation deviennent plus élevés et moins d'atomes de plomb deviennent disponibles dans le niveau fondamental, ce qui explique la décroissance du signal pour les fluences élevées. Le déplacement du maximum du signal de fluorescence vers les plus hautes fluences d'ablation à mesure que le délai entre les impulsions augmente s'explique par le fait que le temps nécessaire pour que les atomes de plomb repeuplent le niveau fondamental s'accroît avec la fluence d'ablation.

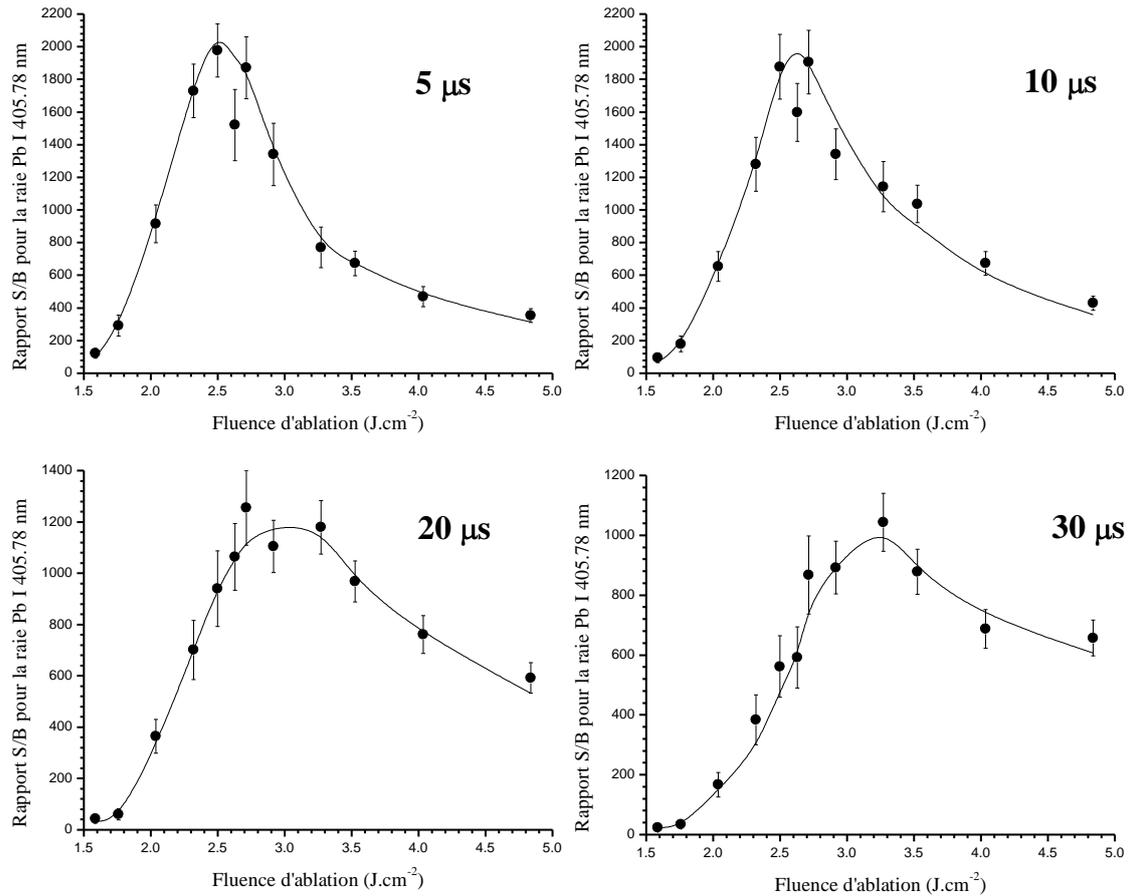


FIGURE 5.5 - Rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction de la fluence d'ablation pour des délais entre les deux impulsions $t_{DI} = 5 ; 10 ; 20$ et $30 \mu\text{s}$.

5.3 Fluence d'excitation : courbes de saturation

Il est également important de connaître le paramètre de saturation pour atteindre le régime de saturation optique afin d'optimiser la fluence laser d'excitation. Les courbes de saturation de la raie de Pb I 405,78 nm pour différentes concentrations de plomb dans la cible en fonction de la fluence laser d'excitation sont illustrées sur la Figure 5.6. La Figure 5.6 montre, d'une part une dépendance linéaire pour de faibles fluences d'excitation, i.e. moins de $0,1 \text{ mJ.cm}^{-2}$. Cette dépendance linéaire s'explique par le fait que le nombre d'atomes de plomb transféré du fondamental vers le niveau supérieur $^3\text{P}_1^0$ est directement proportionnel au nombre de photons absorbés par ces mêmes atomes dans le niveau fondamental. D'autre part, la Figure 5.6 montre

clairement une saturation à des fluences élevées, correspondant au régime de saturation optique.

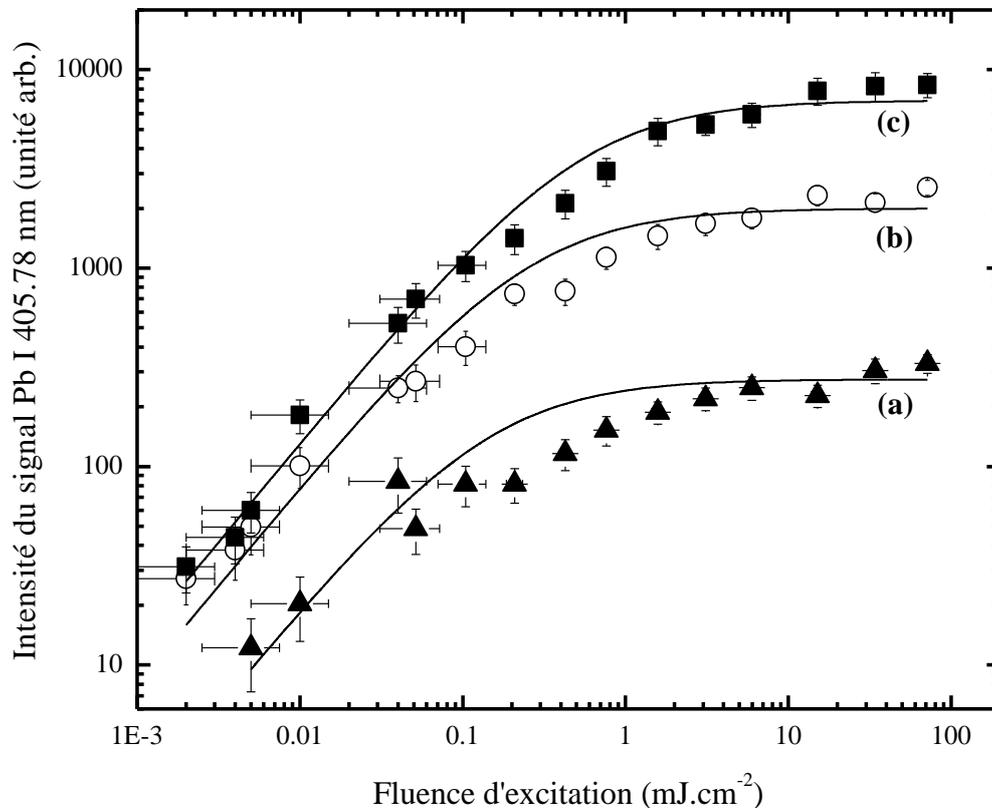


FIGURE 5.6 - Courbe de saturation (en échelle log-log) pour la raie Pb I 405,78 nm. À titre de comparaison, les résultats sont montrés pour les concentrations de plomb de (a) 30 (b) 290, et (c) 1100 ppm. Les expériences ont été menées sous la fluence laser d'ablation de $2,7 \text{ J.cm}^{-2}$, et un délai entre les impulsions laser de $8 \mu\text{s}$. Les courbes théoriques en trait plein résultent de l'expression (5.2).

Des courbes de saturation similaires ont été observées par différents auteurs lors d'expériences LIF [92, 96, 130-133]. Dans nos conditions, la saturation optique apparaît lorsque la fluence laser d'excitation devient supérieure à environ $0,1\text{--}0,5 \text{ mJ.cm}^{-2}$, selon la concentration utilisée. L'intensité du signal de fluorescence est alors indépendante de la fluence laser incidente. L'un des avantages de se placer dans ce régime de saturation est non seulement que les mesures sont peu affectées par les variations de la fluence laser d'excitation, mais aussi que l'intensité du signal de

fluorescence est optimale, ce qui procure un meilleur rapport S/B. On observe également sur la Figure 5.6 que l'incertitude sur les mesures diminue à mesure que l'on se rapproche de la saturation optique.

Il est possible de modéliser la courbe de saturation en calculant la population du niveau supérieur en fonction de la fluence d'excitation [131, 134–143]. En supposant qu'un régime stationnaire prévaut, i.e. que la durée de l'impulsion laser est notablement plus longue que la durée de vie du niveau supérieur. L'intensité du signal de fluorescence en fonction de la fluence d'excitation est alors donnée par l'expression suivante :

$$I_F = (I_F)^{\max} \left(\frac{1}{1 + \frac{F_{exc}^{sat}}{F_{exc}}} \right) \quad (5.2)$$

où, I_F l'intensité du signal de fluorescence, $(I_F)^{\max}$ l'intensité du signal de fluorescence à la saturation, et F_{exc}^{sat} le paramètre de saturation ou fluence de saturation. Dans le cadre de ce modèle, le paramètre de saturation est défini comme l'intensité du signal de fluorescence correspondant à 50 % de sa valeur de saturation [141].

Les courbes théoriques représentées en trait plein sur la Figure 5.6 ont été obtenues de l'expression (5.2) au moyen d'un fit du paramètre F_{exc}^{sat} dans chaque cas. Les valeurs obtenues sont $F_{exc}^{sat} = 0,14 ; 0,25$ et $0,53 \text{ mJ.cm}^{-2}$, pour les courbes (a), (b), et (c), respectivement. En principe, ces paramètres de saturation peuvent être directement obtenus en résolvant les équations de taux pour un système à 3 niveaux (sans collisions F_{exc}^{sat} est une fonction des paramètres atomiques). En effet, le schéma d'excitation-fluorescence de l'atome de plomb, illustré sur la Figure 3.10, peut être considéré en première approximation comme un système à 3 niveaux, dans lequel le fondamental 3P_0 correspond au niveau 1, le niveau 3P_1 correspond au niveau 2, et

enfin le niveau métastable 3P_2 au niveau 3. L'expression du paramètre de saturation, est alors donnée par :

$$F_{exc}^{sat} = \left(\frac{g_1}{g_1 + g_2} \right) \left(\frac{8\pi h \lambda^3}{Y} \right) = 4.16 \times 10^{-5} \left(\frac{\lambda^3}{Y} \right) \quad (5.3)$$

Où g_p est le poids statistique du niveau p ($p = 1, 2$) et Y est le rendement quantique de fluorescence, donné par,

$$Y = \frac{A_{21}}{A_{21} + A_{23} + k_{21} + k_{23}} \quad (5.4)$$

dans cette expression les A_{ij} sont des coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée et k_{ij} le taux collisionnel pour la transition $i \rightarrow j$. Ainsi, $A_{23} + k_{23}$ réfère à la somme des taux de relaxation radiatifs et non radiatifs, du niveau ${}^3P_1^o$ vers le niveau 3P_2 . Cependant, il est difficile d'estimer avec précision le rendement quantique de fluorescence (défini comme la probabilité pour laquelle un photon absorbé est réémis, par rapport à l'ensemble des voies de désexcitation) puisque celle-ci nécessite la connaissance directe des valeurs des taux collisionnels de désexcitation relatives dans nos conditions expérimentales. Or ces valeurs sont extrêmement difficiles à mesurer ou à calculer.

Bien que la correspondance entre les courbes théoriques et les mesures expérimentales soit satisfaisante, plusieurs facteurs induisent un décalage entre le calcul et l'expérience. En particulier, l'expression (5.2) est applicable uniquement lorsque la condition du régime stationnaire [142] est satisfaite. Pour cela, il faut que le produit $(A_{23} + k_{23}) \times \tau$, où $A_{23} + k_{23}$ est l'inverse de la durée de vie du niveau de fluorescence, ${}^3P_1^o$, et τ est la durée de l'impulsion laser, soit significativement supérieur à 1. En supposant, faute d'une meilleure approximation, que k_{23} soit du même ordre que A_{23} ($\approx 0,89 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$), on trouve que $(A_{23} + k_{23}) \times \tau$ vaut seulement environ 1,6. En outre, mentionnons que d'autres effets, qui entraînent des écarts par rapport aux modèles théoriques, ont été discutés dans [137, 142], tels que par

exemple : l'inhomogénéité spatiale, temporelle ou spectrale du faisceau laser d'excitation, et l'opacité du plasma.

La Figure 5.6 montre que le rapport des intensités du signal de fluorescence à la saturation $(I_F)^{\max}$ entre les différentes courbes expérimentales semble correspondre au rapport des concentrations de plomb contenu dans chaque échantillon. Par exemple, on trouve un rapport d'intensité entre (b) et (a) d'environ 8,1, comparativement à un rapport de concentration de 9, tandis qu'ils sont d'environ 3,4 et 3,8 entre (c) et (b), respectivement. Cependant, les courbes (b) et (c) deviennent difficilement discernables, en considérant l'incertitude sur les mesures, aux faibles fluences, i.e. en régime linéaire. Pour expliquer ce phénomène, considérons la relation d'inégalité (5.5) ci-dessous, qui exprime la condition d'un plasma optiquement mince [144] :

$$\frac{\sigma_{12} \times N_{Pb}}{S} \leq 1 \quad (5.5)$$

où σ_{12} est la section efficace d'absorption d'un photon par un atome de plomb, N_{Pb} est le nombre d'atomes de plomb (niveau fondamental) dans le plasma, et S l'aire du plasma (pour simplifier, on suppose que le plasma d'ablation est entièrement et uniformément radié par le faisceau laser d'excitation).

Afin de vérifier l'inégalité (5.5) nous devons estimer les paramètres S , σ_{12} et N_{Pb} . S est généralement de l'ordre du mm^2 , quelques microsecondes suivant l'initiation du plasma [45]. D'autre part, la section efficace d'absorption d'un photon est donnée par l'expression suivante [144] :

$$\sigma_{12} = \frac{\lambda_{12}^4}{4\pi^2 c} \frac{g_2}{g_1} \frac{A_{21}}{\Delta\lambda_{1/2}} \quad (5.6)$$

où $\Delta\lambda_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la raie d'excitation, i.e. Pb I 283,31 nm. Supposant que la raie est essentiellement élargie par effet Stark, i.e. 14 pm

(l'élargissement de saturation peut être négligé ici dans le régime linéaire) la section efficace d'absorption peut-être estimée à approximativement $6,76 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$.

Afin de déterminer N_{pb} , des mesures de profondeur d'ablation ont été effectuées par interférométrie optique à faible cohérence (IFC). L'imagerie par IFC est une technique permettant d'obtenir des images en une dimension de l'échantillon par la mesure du profil en profondeur de la réflectance lumineuse. L'échantillon est placé dans le bras de mesure d'un interféromètre de Michelson, voir Figure 5.7. La distribution en profondeur de la réflectivité de l'échantillon est déterminée par la combinaison au niveau du détecteur entre le faisceau réfléchi par le miroir de référence en translation et le faisceau issu des différentes interfaces constituant la surface de l'échantillon. En modifiant la longueur du bras référence, un profil en profondeur est obtenu en fonction de la différence entre les longueurs des deux bras ou en fonction du retard temporel entre l'impulsion issue du bras référence en translation et les différentes impulsions réfléchies par les interfaces du bras échantillon [145].

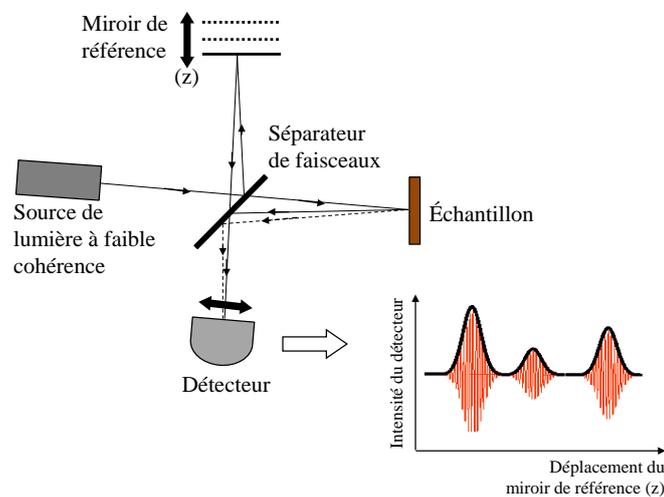


FIGURE 5.7 - Schéma de principe de la technique d'interférométrie optique à faible cohérence.

Pour une fluence laser de $2,4 \text{ J.cm}^{-2}$, la profondeur ablatée moyenne par tir a été estimée à environ 30 nm. 5000 tirs laser successifs ont été effectués pour la mesure de la profondeur d'ablation. Connaissant la profondeur d'ablation et le diamètre

du cratère formé, il est possible de remonter au volume⁹ et donc à la masse ablatée par tir laser. Par conséquent, pour un cratère d'ablation de diamètre 2 mm, on obtient une masse ablatée approximativement de 0,8 µg par tir laser. Finalement, on peut estimer que le nombre d'atomes de plomb est d'environ 10^{11} pour l'échantillon avec une concentration de 30 ppm, d'où le produit $\sigma_{12} \times N_{pb} \approx 0,68 \text{ mm}^2$. En supposant que $S \approx 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ [45], la relation d'inégalité (5.5) est alors satisfaite, lorsque la concentration de plomb utilisée est de 30 ppm (a). Il n'en reste pas moins que pour les échantillons (b) et (c), la relation (4.5) n'est pas vérifiée puisque le produit $\sigma_{12} \times N_{pb}$ est d'environ 5 et 15 mm^2 , respectivement. Dans le cas d'un milieu optiquement mince (cas (a)), le signal est proportionnel à la concentration des atomes de plomb. Tandis que dans le cas d'un plasma optiquement épais (cas (b) et (c)) il n'en est plus de même. En régime d'absorption linéaire, lorsque la fluence d'excitation est faible, le faisceau laser d'excitation (à 283,31 nm) est fortement atténué dans le plasma, ce qui fait que l'intensité du signal de fluorescence n'est plus proportionnelle à la concentration de plomb contenue dans chacun des échantillons (b) et (c), comme l'illustre la Figure 5.6. En revanche, dans le régime de saturation, la fluence laser d'excitation devient suffisamment élevée pour exciter un très grand nombre d'atomes de plomb, l'intensité du signal de fluorescence devient donc proportionnelle à la concentration de plomb.

5.4 Analyse quantitative

Jusqu'ici, notre discussion a porté principalement sur les caractéristiques et la compréhension des processus physiques impliqués en LIBS-LIF, tant au niveau de l'ablation que du mécanisme d'excitation sélective. Puisque la présente étude porte ultimement sur l'amélioration des performances analytiques du LIBS, dans cette section nous avons donc établi une courbe de calibration LIBS-LIF en utilisant les

⁹ Le cuivre a une masse volumique de $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$

paramètres optimaux discutés dans les sections précédentes, et comparé cette courbe de calibration avec celle obtenue par LIBS conventionnel, en utilisant le même montage expérimental. À cette fin, nous avons utilisé une série d'échantillons dont les concentrations de plomb sont données dans le Tableau 3.7. Les Figures 5.8 et 5.9 montrent respectivement les courbes de calibration, obtenues en LIBS conventionnel (dont les paramètres expérimentaux ont été préalablement optimisés) et en LIBS-LIF.

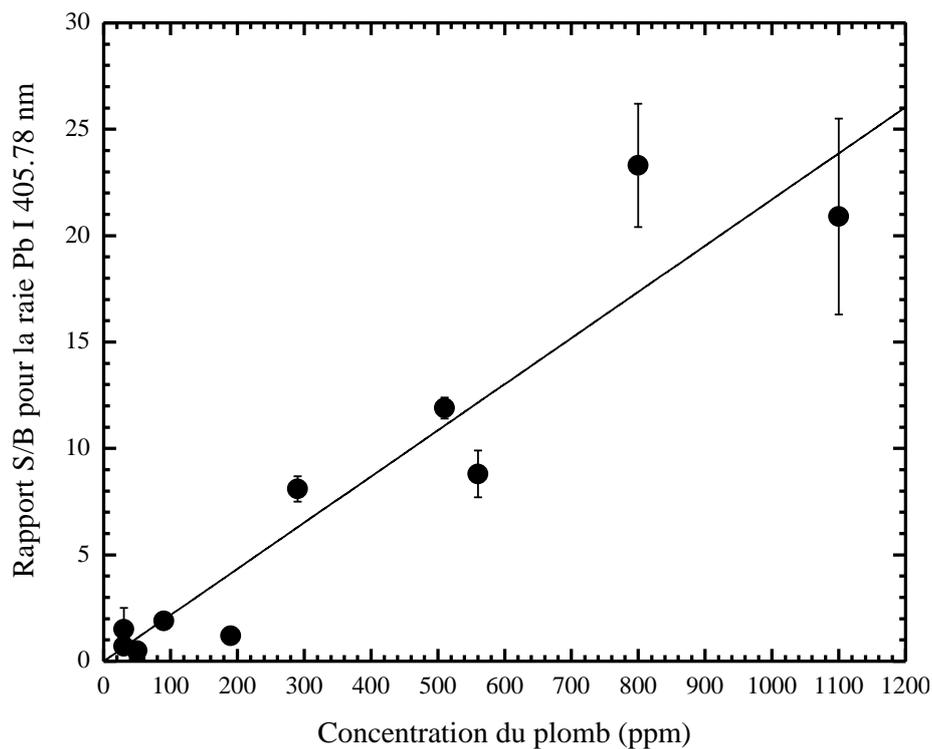


FIGURE 5.8 - Courbe de calibration pour la raie Pb I 405,78 nm obtenue en LIBS (accumulé sur 100 tirs) pour une fluence laser de 41 J.cm^{-2} . Le délai ainsi que la fenêtre d'acquisition optimale étant de $0,8 \mu\text{s}$ et $15 \mu\text{s}$, respectivement. Mentionnant que lors de ces mesures, l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre était de $50 \mu\text{m}$.

On observe en premier lieu sur la Figure 5.8 que la droite de régression, caractérisée par un coefficient de corrélation linéaire, $R^2 = 0,911$, affiche une linéarité de mauvaise qualité. Ce résultat, peut être dû aussi bien à un échantillonnage insuffisant des mesures (ce qui devient critique lorsque la surface de l'échantillon est contaminée), qu'aux effets de matrice (tel que l'interférence spectrale avec la raie Cu I

406,26 nm). Toutefois, à partir de la droite de régression, nous pouvons estimer une LD relative du plomb d'approximativement 200 ppm. Notre analyse par LIBS-LIF nous a permis d'obtenir la courbe de calibration illustrée sur la Figure 5.9.

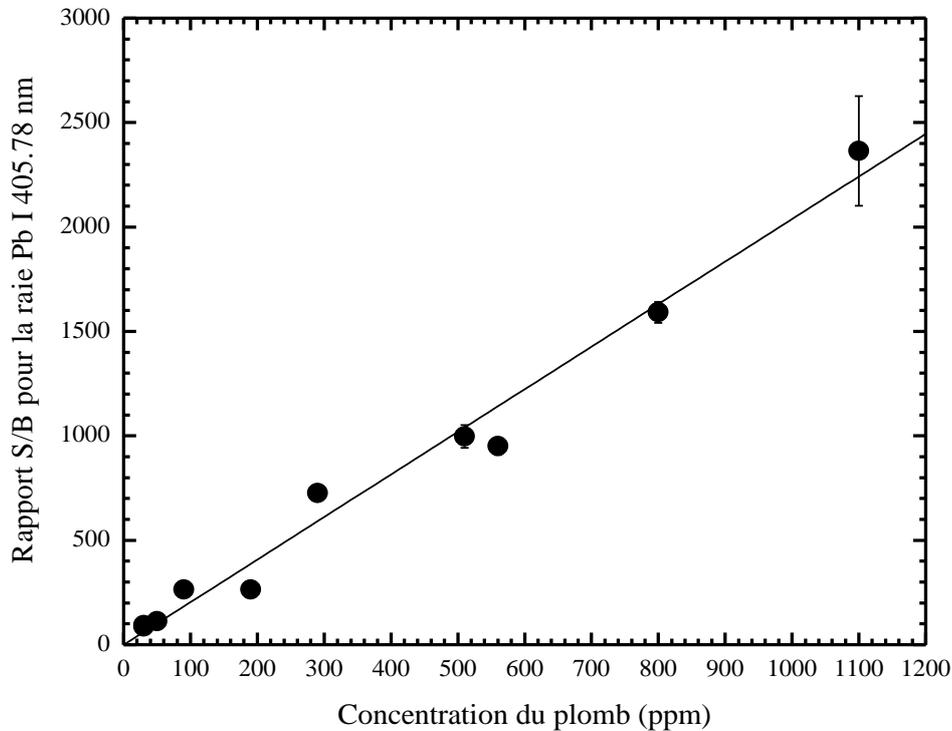


FIGURE 5.9 - Courbe de calibration pour la raie Pb I 405,78 nm obtenue en LIBS-LIF (accumulée sur 100 tirs). Les fluences laser d'ablation et d'excitation utilisées sont de $2,7 \text{ J cm}^{-2}$, et 10 mJ.cm^{-2} . Le délai optimal entre les deux impulsions laser étant de $8 \mu\text{s}$.

Contrairement, à la Figure 5.8, on observe une amélioration de la linéarité puisque le coefficient de corrélation est maintenant $R^2 = 0,981$. Bien que l'augmentation du coefficient de corrélation ne dénote pas une amélioration spectaculaire de la linéarité, il a été toutefois démontré que dans la plupart des cas la technique LIBS-LIF permet d'obtenir une très bonne linéarité, sur une gamme de concentrations de plusieurs ordres de grandeur. À titre d'exemple, une linéarité a été observée sur près de quatre ordres de grandeur pour la détection du cobalt dans du graphite [87] et similairement pour la détection du plomb dans une matrice de cuivre [88]. En se basant sur le critère $3\sigma_B$ de l'IUPAC, on peut estimer une LD relative

d'approximativement 0,2 ppm ou 200 ppb soit une amélioration de près de 3 ordres de grandeur comparativement au LIBS. On peut en déduire également une estimation de la LD relative sur un seul tir laser d'environ 2 ppm.

Par ailleurs, lorsqu'on utilise l'expression (2.10), on trouve une LD d'environ 0,7 ppm, laquelle est comparable à celle déterminée à l'aide de la droite de régression. Ces valeurs sont similaires à celles rapportées, par Snyder *et al.* [86], et Gornushkin *et al.* [88], pour la détection de Pb dans une matrice de cuivre par LIBS-LIF. Les premiers ont obtenu une LD relative de 0,5 ppm en accumulant sur plus de 50 tirs laser, tandis que dans [88] une LD relative de 72 ng.g⁻¹ ou, 72 ppb a été obtenue sur plus de 2000 tirs. À titre d'indication, rappelons que l'augmentation du nombre de tirs mène directement à une meilleure précision de la valeur de la LD relative (i.e. la précision sur la détermination de la valeur du σ_B s'améliore à mesure de l'augmentation du nombre de mesures), puisque celle-ci est inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre de tir. Dans la section précédente, nous avons mentionné que la quantité de matière ablatée était d'environ 0,8 µg/tir, pour une fluence d'ablation d'environ 2,4–2,7 J.cm⁻². À partir de la LD relative estimée sur un tir laser, on d'obtient une LD absolue d'approximativement 1,2 pg. Pour simplifier le calcul, nous avons supposé que tous les atomes de plomb vaporisés contribuent à produire le signal de fluorescence émis par la raie Pb I 405,78 nm (ce qui est de toute évidence une surestimation).

Chapitre 6

Étude expérimentale de la technique

« Resonant LIBS »

Dans le but de mener une exploration de la technique « Resonant LIBS » ou RLIBS, nous avons utilisé des alliages de cuivre pour la détection du plomb à l'état de trace. Pour cette étude expérimentale, nous avons fait le choix d'une fenêtre d'acquisition, $t_f = 100$ ns. Ce choix a été privilégié afin d'obtenir un compromis, permettant l'optimisation du rapport S/B, entre la durée de vie de l'émission de fluorescence, qui est de l'ordre de 11 ns, et la durée de vie du plasma qui dépend de la fluence laser. En effet, comme nous le verrons au cours de ce chapitre, pour des faibles fluences, le plasma absorbe une grande partie de la radiation laser essentiellement par le processus d'absorption résonnante des atomes de plomb, i.e. l'absorption de photons lors d'une transition électronique spécifique. Il s'ensuit que le signal d'émission du plasma est de l'ordre de la durée de vie de l'émission de fluorescence du plomb. Toutefois, pour des fluences élevées, d'autres processus tels que l'ionisation et le transfert d'énergie collisionnel permettent d'augmenter la durée de vie du plasma, jusqu'à la centaine de nanosecondes, voire la dizaine de microsecondes, dépendamment de la fluence utilisée. Or le meilleur rapport S/B est généralement obtenu lorsque la fenêtre temporelle est de l'ordre de la durée de vie du plasma.

Dans ce chapitre nous allons aborder en premier lieu une étude sur la dépendance du rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm sur les principaux paramètres

expérimentaux, plus particulièrement le délai d'acquisition ainsi que la fluence laser. Pour ce dernier paramètre, nous avons effectué les mesures lorsque la longueur d'onde du laser est résonnante et non-résonnante avec la raie d'excitation Pb I 283,31 nm. L'échantillon contenant 1100 ppm de plomb a été utilisé tout au long de ce travail. Toutefois, pour comparaison, nous avons également utilisé les échantillons contenant 190 et 510 ppm de plomb pour l'étude de la fluence laser. En outre, comme nous cherchons à améliorer la LD du plomb, nous avons donc établi une courbe de calibration pour la raie de fluorescence Pb I 405,78 nm. Finalement, les LD relative et absolue ont été estimées puis comparées à celles obtenues par la technique LIBS conventionnelle. Dans cette dernière partie, nous étudierons également l'effet de la fluence laser sur les dommages subis à la surface de l'échantillon.

6.1 Sélectivité spectrale

La Figure 6.1 représente les spectres de la raie Pb I 405,78 nm lorsque le laser est en résonnance avec la raie Pb I 283,31 nm et hors résonnance à 281,00 nm. À l'instar de la technique LIBS-LIF, on observe une forte augmentation du signal émis par la raie Pb I 405,78 nm, lorsque la longueur d'onde du laser correspond à la longueur d'onde de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$, à 283,31 nm. Lorsque la longueur d'onde du laser est non-résonnante, un très faible signal d'émission est alors observé. La Figure 6.2, illustre le rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction de la longueur d'onde du laser pour des fluences laser de (a) 1,4 et (b) 3,5 J.cm⁻². Ces mesures sont les premières démontrant la sélectivité spectrale de la technique RLIBS. Avant d'effectuer ces mesures, nous nous sommes assuré que l'OPO maintenait le spot laser à la même position lorsque la longueur d'onde du laser varie entre 281,00 et 286,00 nm.

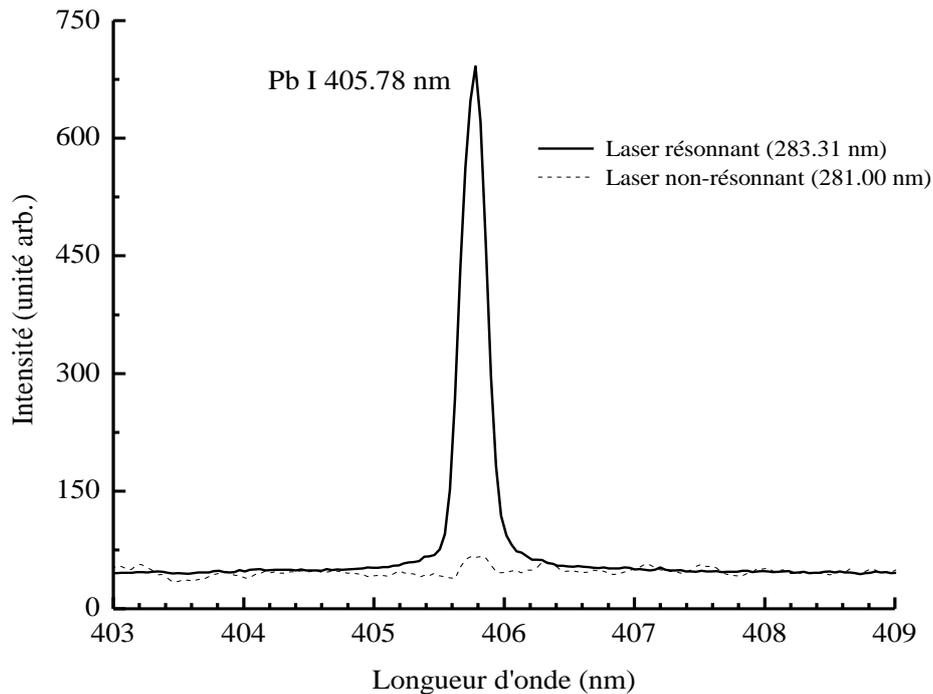


FIGURE 6.1 - Spectres RLIBS obtenus pour des longueurs d'onde d'excitation de 283,31 nm (en résonnance) et 281,00 nm (hors résonnance). La fluence laser est $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, tandis que le délai d'acquisition $t_d = 5 \text{ ns}$.

Pour ce faire, les images des cratères d'ablation acquises par le microscope optique confocal ont été comparées. Nous nous sommes aussi assurés que la largeur à mi-hauteur de l'impulsion laser restait constante, soit approximativement 40 pm, dans cette gamme spectrale. On observe sur la Figure 6.2 que le rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm est maximal (pour les deux fluences laser) lorsque la longueur d'onde du laser est accordée sur la raie Pb I 283,31 nm. On peut également observer que le profil spectral est quelque peu asymétrique. La largeur du profil paraît beaucoup plus grande pour les longueurs d'onde les plus élevées. Aussi, on s'aperçoit que pour une fluence laser plus élevée à $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$, cet effet semble être plus prononcé par rapport à une plus faible fluence ($1,4 \text{ J.cm}^{-2}$). L'origine de cet effet d'asymétrie n'a pas été encore clarifiée et demanderait une étude beaucoup plus spécifique.

D'autre part, notons que contrairement à la Figure 6.2a, on voit que sur la Figure 6.2b, le rapport S/B n'est pas nul dans les ailes de la distribution. Ce constat nous indique que le signal de fluorescence émis par la raie Pb I 405,78 nm est observable même lorsque la longueur d'onde du laser est hors résonance. On peut présumer que pour les fluences plus élevées, l'excitation de la raie Pb I 405,78 nm peut s'effectuer par des processus collisionnels (principalement par des collisions électron-atome) à l'intérieur du plasma. On estime la largeur à mi-hauteur à approximativement 130 pm pour la fluence de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ et d'approximativement 295 pm pour la fluence de $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Ces deux valeurs sont significativement plus élevées, environ un facteur 3–7, que la largeur de l'impulsion laser. À titre de comparaison, rappelons que la largeur à mi-hauteur du profil symétrique, de la courbe de sélectivité spectrale en LIBS-LIF était d'approximativement de 80 pm, soit 4 fois plus élevée que la largeur à mi-hauteur de l'impulsion laser. Ce résultat a été expliqué en termes de l'élargissement par saturation. Cependant, étant donné que la technique RLBS consiste à utiliser une seule impulsion laser pour simultanément ablater l'échantillon et exciter les atomes de plomb contenus dans le plasma d'ablation, il devient donc assez difficile d'estimer avec précision la contribution des deux élargissements.

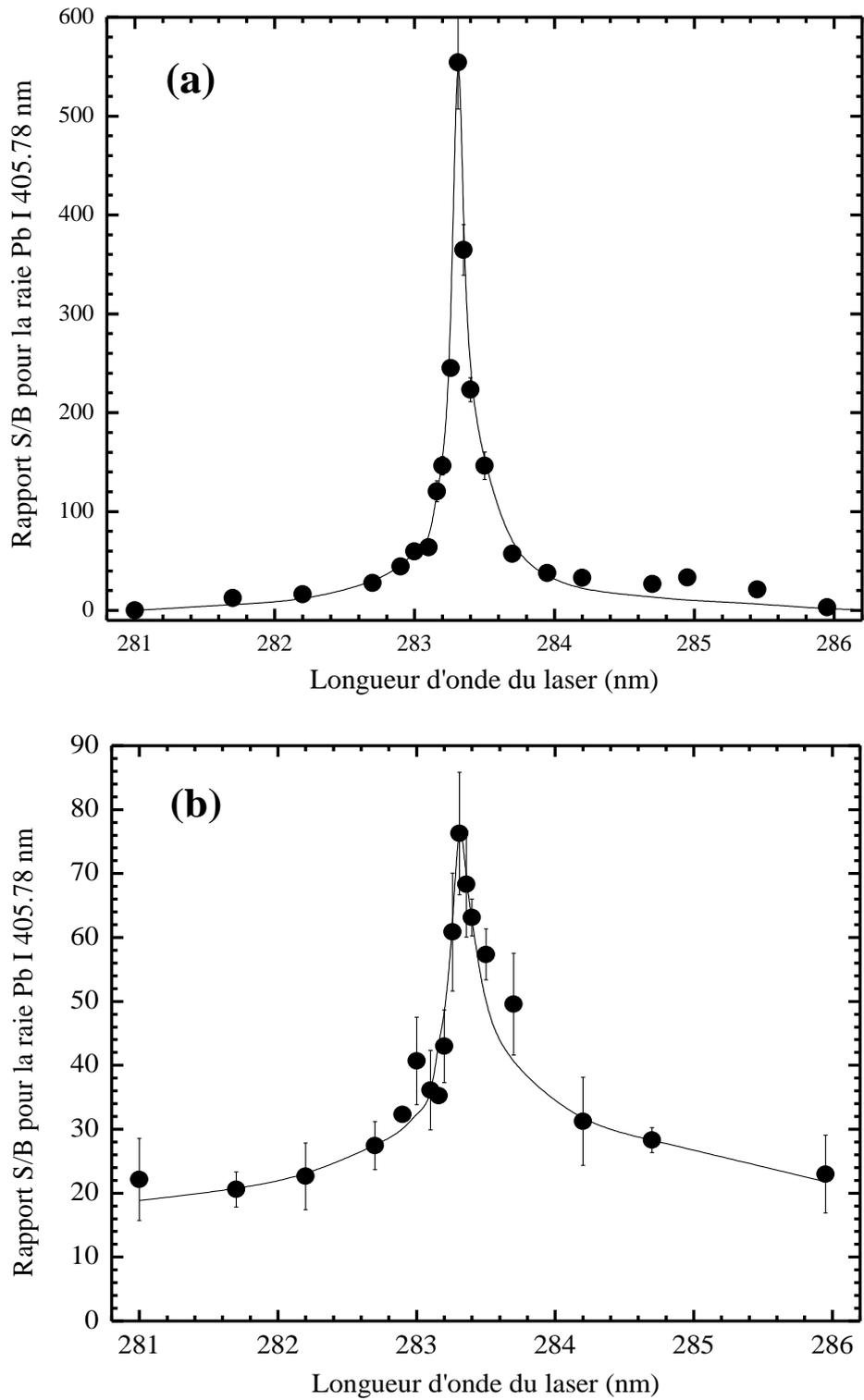


FIGURE 6.2 - Courbe de sélectivité spectrale pour l'émission du signal de la raie Pb I 405,78 nm.

La fluence laser est de (a) $1,4$ et (b) $3,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, tandis que le délai d'acquisition $t_d = 5 \text{ ns}$.

6.2 Optimisation du délai d'acquisition

Sur la Figure 6.3, nous présentons le spectre RLIBS, pour la raie Pb I 405,78 nm intégrée dans le temps en fonction du délai d'acquisition, i.e. le délai précédant la mesure du signal de fluorescence. Signalons que $t_d = 0$ ns, correspond à l'instant pour lequel l'impulsion laser est déclenchée. Ce temps a été déterminé par l'observation directe de l'impulsion laser avec le spectromètre.

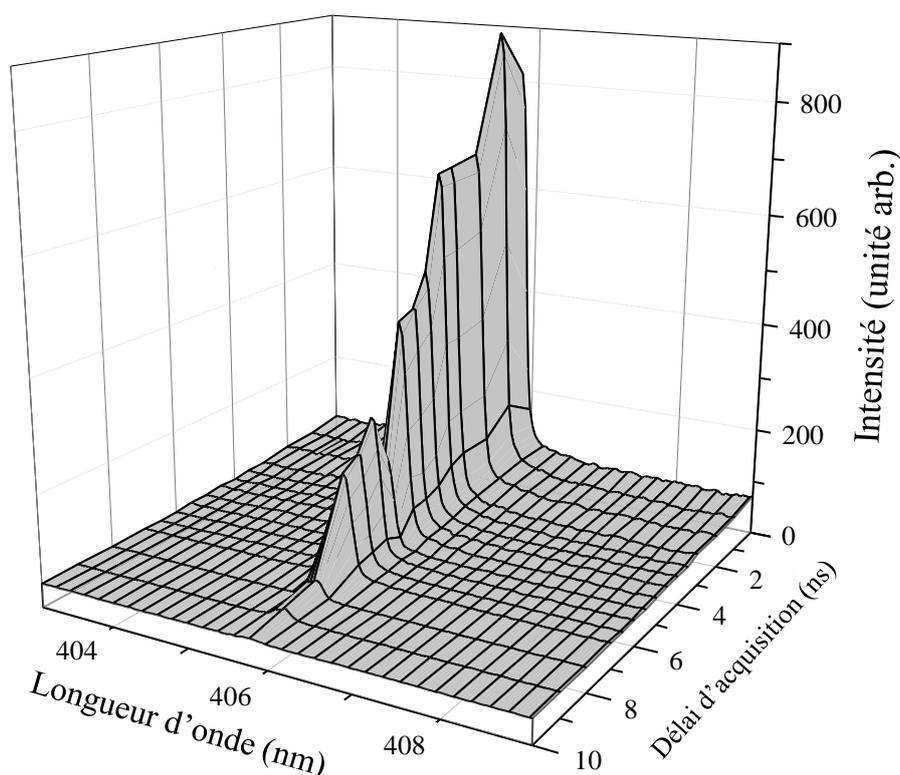


FIGURE 6.3 - Spectres RLIBS intégrés dans le temps en fonction de délai d'acquisition. La fluence laser était de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Chaque spectre est le résultat de l'accumulation de 500 tirs laser.

Le faible niveau du continuum observé sur la Figure 6.3 indique une faible température et une faible densité électronique. À mesure que le délai d'acquisition augmente, le signal émis par la raie Pb I 405,78 nm diminue sur une échelle de temps de l'ordre de $1/A_{ij} \approx 11$ ns, puisque tous les atomes de plomb se sont désexcités par émission spontanée. Ce comportement est typiquement similaire à celui observé en LIBS, i.e. pour des fluences beaucoup plus élevées (de l'ordre de quelques dizaines de

$\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) à la différence que l'échelle de temps est de l'ordre de la dizaine de microsecondes due notamment aux collisions électron-atome. En raison du comportement transitoire observé sur la Figure 6.3, il apparaît évident que le délai d'acquisition est un paramètre critique dans l'optimisation du rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm, particulièrement à des fins analytiques. C'est la raison pour laquelle, comme nous le montrons sur la Figure 6.4, le rapport S/B a été mesuré en fonction du délai d'acquisition. Pour comparaison, les mesures ont été effectuées pour des fluences de $1,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $3,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

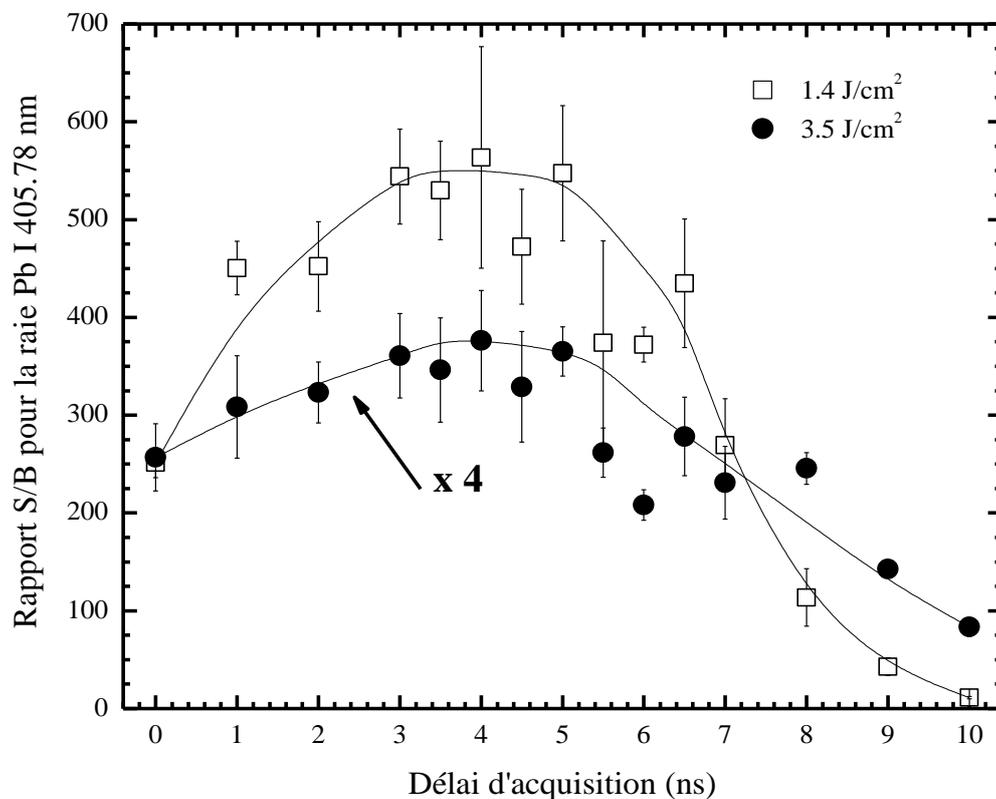


FIGURE 6.4 - Rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction du délai d'acquisition. Les mesures ont été effectuées pour des fluences laser de $1,4$ et $3,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les résultats obtenus avec la fluence de $3,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont été multipliés par 4 pour faciliter la comparaison avec ceux obtenus à $1,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La Figure 6.4 montre que, pour une fluence laser de $1,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, le rapport S/B atteint un maximum lorsque le délai d'acquisition est compris entre 3 et 5 ns. Au-delà

de 5 ns, le rapport S/B diminue de façon continue jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro à environ 10 ns. Lorsque la fluence laser devient plus élevée, i.e. à $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$, le rapport S/B affiche qualitativement un comportement similaire, hormis le fait que ses valeurs sont considérablement inférieures aux valeurs obtenues avec la fluence de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Bien que l'intensité du signal produit à $3,5 \text{ J.cm}^{-2}$ soit plus élevée, la fluence de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ génère toutefois un bruit de fond beaucoup plus faible, si bien que le rapport S/B est plus élevé. En outre, pour que l'absorption résonnante soit efficace, il est primordial que le niveau fondamental des atomes de plomb soit densément peuplé, notamment pendant la durée de l'impulsion laser. Toutefois, lorsque la fluence augmente, il s'ensuit une importante déplétion du niveau fondamental en raison de la température plus élevée. Par ailleurs, l'augmentation de la densité d'électrons libres favorise l'absorption de la radiation laser par Bremsstrahlung inverse. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la section suivante.

Il est important de noter que le délai d'acquisition optimal (3–5 ns) est seulement valide lorsque la fluence laser est de l'ordre de quelques J.cm^{-2} , quelle que soit la concentration de plomb contenue dans l'échantillon. Dans une gamme de fluences inférieures à 4 J.cm^{-2} , nous avons donc utilisé un délai d'acquisition de 5 ns, pour la suite des expériences. Cependant, il convient de souligner que pour des fluences supérieures à 4 J.cm^{-2} , les conditions d'acquisition temporelle (délai : $t_d = 5 \text{ ns}$, fenêtre : $t_f = 100 \text{ ns}$) ne sont plus valides pour acquérir l'ensemble du signal de fluorescence émis par la raie de fluorescence Pb I 405,78 nm. Pour de telles fluences, il devient nécessaire d'augmenter le délai et la fenêtre d'acquisition de manière à s'affranchir de la présence de l'intense émission du continuum dans les premiers instants. Néanmoins, dans ce qui suit, nous montrerons que la technique RLBS requiert une fluence laser considérablement inférieure à 4 J.cm^{-2} .

6.3 Effet de la fluence laser

Sur les Figures 6.5a à 6.5c, nous présentons en échelle logarithmique le rapport S/B, incrémenté de 1, pour la raie Pb I 405,78 nm en fonction de la fluence laser. Pour comparaison, nous avons réalisé les mesures à l'aide de 3 échantillons contenant 90 (a), 560 (b) et 1100 (c) ppm de plomb. Ces mesures ont été effectuées avec la longueur d'onde du laser accordée à 283,31 nm (en résonnance) ou à 281,00 nm (hors résonnance).

On observe tout d'abord sur la Figure 6.5a que, lorsque le laser est non-résonnant, le rapport S/B est nul quelle que soit la fluence laser utilisée. En fait, comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, la LD relative en LIBS est d'environ 200 ppm pour cette raie de plomb (405,78 nm). Par conséquent, le signal émis à partir de l'échantillon contenant 90 ppm de plomb considéré dans la Figure 6.5a n'est pas détectable. En revanche, les Figures 6.5b et 6.5c montrent que le rapport S/B est nul seulement pour les fluences inférieures à $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$. En effet, pour de telles fluences, la quantité de matière ablatée est probablement insuffisante pour produire un signal détectable. Lorsque la fluence laser atteint $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, le rapport S/B augmente de manière significative à mesure que la fluence laser augmente. Ceci indique une augmentation de la quantité de matière ablatée. Toutefois, on observe que lorsque la fluence laser atteint la valeur de $4,6 \text{ J.cm}^{-2}$, les rapports S/B en résonnance et hors résonnance se rejoignent et diminuent de manière significative. Cette diminution est essentiellement due à une forte augmentation du bruit de fond, bien que le signal d'émission soit plus élevé en raison notamment de l'augmentation de la température ainsi que de l'ablation. Lorsque la longueur d'onde du laser est accordée à la résonnance, on peut distinguer 4 régions sur les Figures 6.5a à 6.5c. Dans la première région, correspondant aux très faibles fluences laser, le rapport S/B est nul. En fait, il est probable que pour des valeurs de fluence aussi basses, l'ablation soit trop faible (voire absente) pour induire un signal de fluorescence observable. Dans la 2e région, le rapport S/B augmente jusqu'à atteindre un maximum vers $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Dans cette

région qui débute à une fluence seuil de $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$ pour l'échantillon contenant 90 ppm de plomb (Figure 6.5a), le rapport S/B augmente fortement avec la fluence, en raison notamment de l'augmentation du nombre d'atomes de plomb dans le niveau fondamental, lesquels peuvent être ensuite excités par l'impulsion laser résonnante. Cependant, pour les concentrations de 560 ppm et 1100 ppm (Figures 6.5b et 6.5c) cette valeur seuil devient approximativement $0,35 \text{ J.cm}^{-2}$ et $0,25 \text{ J.cm}^{-2}$ respectivement. Ces fluences seuils (obtenues en résonnance) sont environs 3 à 6 fois inférieures par rapport à la fluence de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ obtenue hors résonnance. Ces résultats suggèrent que l'ablation de la cible se produit en réalité à de très faibles fluences, bien en dessous de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, mais que la matière ablatée devient détectable seulement lorsque l'impulsion laser est résonnante. On observe de surcroît que la fluence seuil de détection en résonnance augmente à mesure que la concentration de plomb contenue dans l'échantillon diminue. Cette augmentation du seuil de détection est probablement due à la nécessité d'augmenter le nombre d'atomes de plomb ablatés de manière à obtenir un signal de fluorescence détectable.

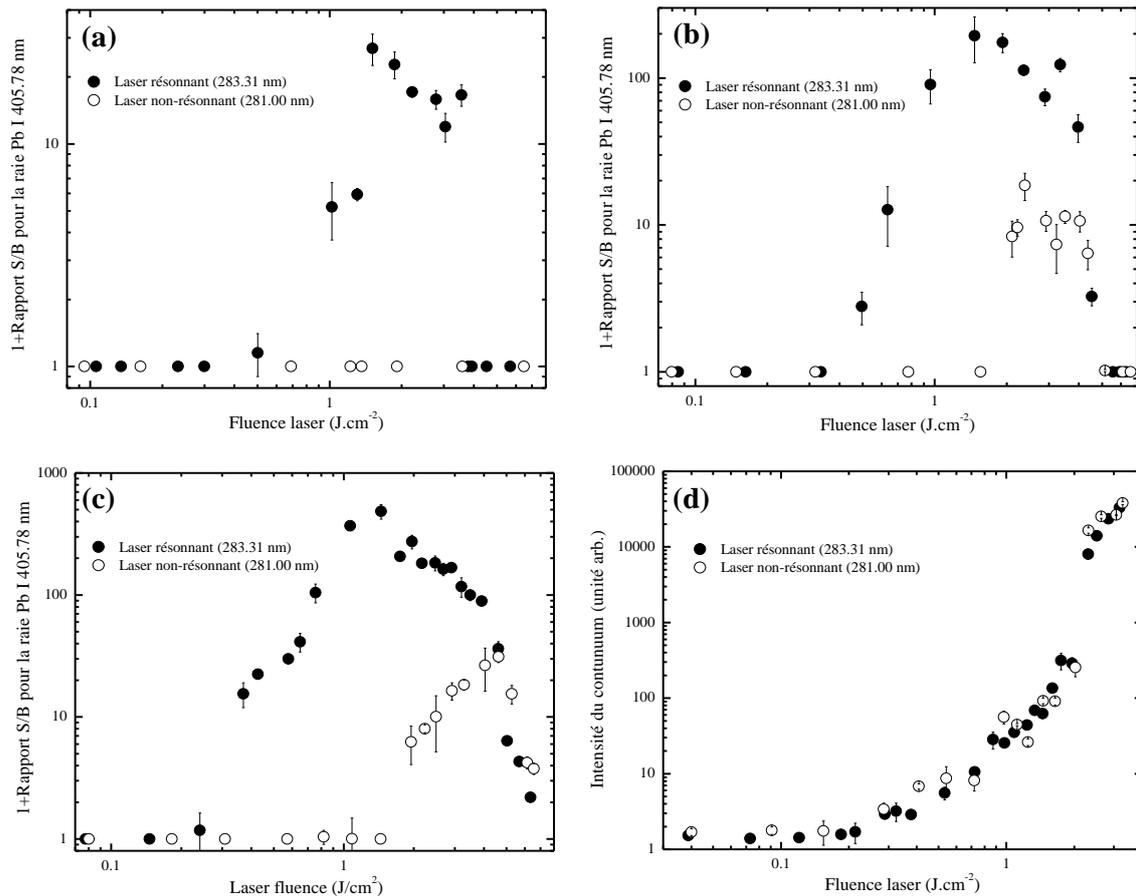


FIGURE 6.5 - Rapport S/B+1 pour la raie Pb I 405,78 nm, en fonction de la fluence laser. Les mesures ont été réalisées avec la longueur d'onde du laser en résonance (283,31 nm) et hors résonance (281,00 nm) sur des échantillons contenant 90 (a), 560 (b) et 1100 (c) ppm de plomb. L'évolution de l'intensité du continuum en fonction de la fluence laser, mesurée pour l'échantillon contenant 1100 ppm de plomb est représentée dans (d). Le délai t_d était de 5 ns.

Lorsque la fluence laser devient supérieure à $1,4 J \cdot cm^{-2}$, on peut voir sur les Figures 6.5a à 6.5c que le rapport S/B décroît considérablement, à cause notamment de l'augmentation de la température et de la densité électronique, qui entraînent la déplétion du niveau fondamental. Il s'ensuit donc une diminution de l'efficacité de l'absorption résonnante de la radiation laser. Ainsi, la fluence laser de $1,4 J \cdot cm^{-2}$ apparaît comme la fluence optimale pour la détection du signal émis par la raie Pb I 405,78 nm. Ceci est mis en évidence sur la Figure 6.6 qui représente le facteur d'amélioration, définie comme le rapport entre le rapport S/B + 1 obtenu en résonance et celui obtenu hors résonance. On voit que pour une fluence laser d'environ

1,4 J.cm⁻², le facteur d'amélioration atteint une valeur maximale d'environ 192 et 485, respectivement pour des concentrations de plomb de 560 et 1100 ppm. Notons enfin que la différence des valeurs du rapport S/B + 1 obtenues en résonance et hors résonance, tel qu'on peut l'observer dans la 3e région, i.e. de 1,4 à 4,6 J.cm⁻², indique que l'absorption résonnante est toujours active dans la matière ablatée. Toutefois, lorsque la fluence laser devient beaucoup plus grande que 4,6 J.cm⁻² (4e région) les rapports S/B + 1 obtenus en résonance et hors résonance deviennent pratiquement identiques. Ce résultat suggère que dans cette 4e région, l'absorption de l'énergie laser se produit essentiellement par Bremsstrahlung inverse au lieu de l'absorption résonnante. La Figure 6.5d démontre clairement une augmentation du continuum dans cette région à mesure que la fluence laser augmente, indiquant des changements importants dans les caractéristiques du plasma.

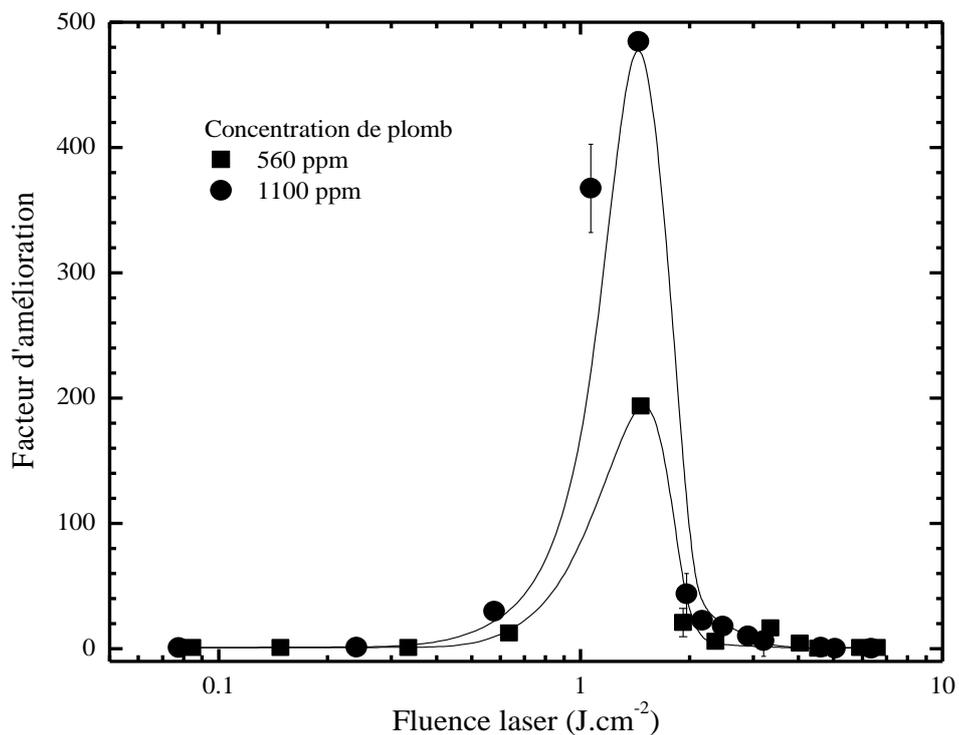


FIGURE 6.6 - Facteur d'amélioration sur le rapport S/B en fonction de la fluence d'ablation pour les échantillons contenant 560 et 1100 ppm de plomb.

Les variations du continuum et des raies en fonction de la fluence sont illustrées plus clairement sur la Figure 6.7 qui montre le spectre d'émission obtenu pour une fluence laser de 1,4 ; 3,5 et 4,6 J.cm⁻².

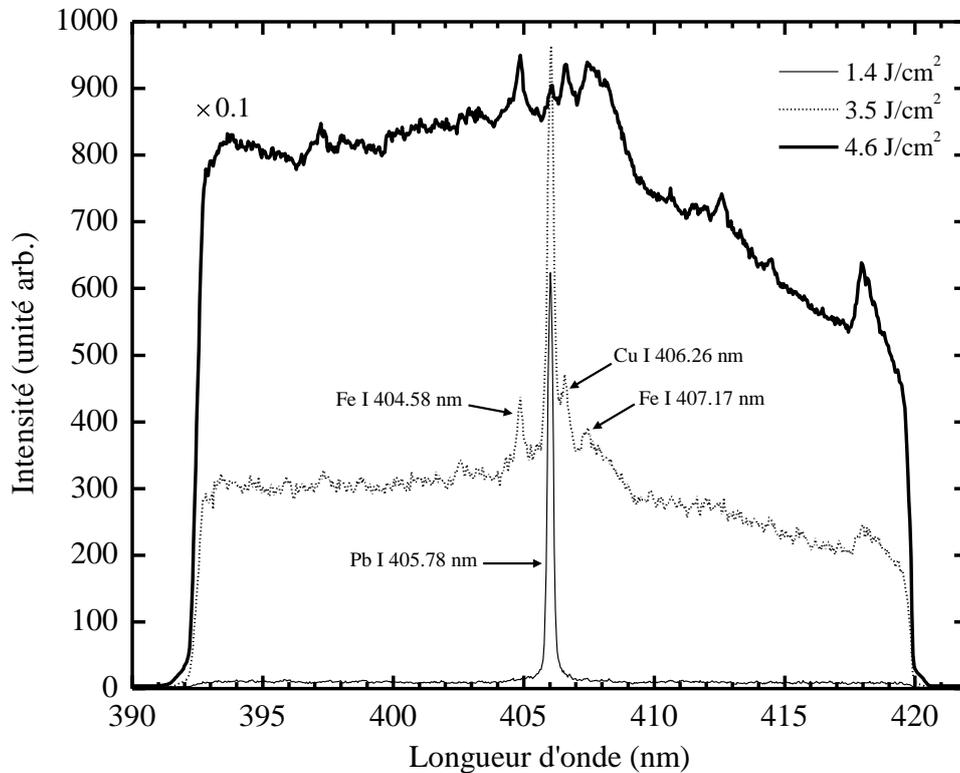


FIGURE 6.7 - Spectres RLIFS obtenus pour des fluences laser de 1,4 ; 3,5 et 4,6 J.cm⁻². Le délai d'acquisition étant $t_d = 5$ ns. Les résultats sont présentés pour l'échantillon contenant 1100 ppm de plomb. Chaque spectre résulte de l'accumulation de 500 tirs laser. Notons que le spectre obtenu à 4,6 J.cm⁻² a été divisé par 10 pour faciliter la visualisation des résultats

Pour une fluence de 1,4 J.cm⁻², la Figure 6.7 montre que seul le signal émis par la raie Pb I 405,78 nm est observable, mais aussi que l'intensité d'émission du continuum est très faible. Ceci suggère que les atomes neutres constituent une fraction importante des espèces vaporisées à la surface de l'échantillon et donc que l'absorption résonnante est efficace. Pour la fluence laser de 3,5 J.cm⁻², certaines raies d'éléments composant l'échantillon, qui ne sont pas visibles à 1,4 J.cm⁻², deviennent détectables, en particulier Cu I 406,26 nm et Fe I à 404,58 et 407,17 nm. Ceci s'explique par le fait que, pour des fluences élevées, les processus d'excitation

collisionnels tels qu'électron-atome deviennent importants. On note dans ce cas un continuum beaucoup plus intense que pour $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$.

Finalement, pour une fluence de $4,6 \text{ J.cm}^{-2}$, le laser génère d'intenses raies spectrales, mais aussi une très forte émission du continuum du plasma, qui est par ailleurs associé à la recombinaison électrons-ions ainsi qu'à l'émission Bremsstrahlung des électrons. L'intense émission du continuum observée dans ce cas suggère une augmentation significative de la densité électronique et donc de la température du plasma, ce qui implique une faible population d'atomes de plomb dans le niveau fondamental.

6.4 Dommages sur la cible

De manière à corréler les résultats obtenus dans la section précédente avec les dommages subis à la surface de l'échantillon contenant 1100 ppm de plomb, nous présentons dans cette section des mesures de quantité de matière ablatée en fonction de la fluence laser pour une longueur d'onde en résonance (283,31 nm). Les mesures ont été effectuées sur la surface polie d'un échantillon contenant 81,12 % de cuivre. Sur la colonne de droite, la Figure 6.8 présente 3 images optiques de la surface de l'échantillon, obtenues après 1000 tirs laser, pour des fluences de 0,4 (a), 1,4 (b) et 3,7 (c) J.cm^{-2} . Ces images ont été produites au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) (modèle S-4700 de la compagnie Hitachi). Le MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode balayant la surface de l'échantillon à analyser et la détection de signaux provenant de l'interaction électron-matière. Les électrons incidents pénètrent profondément dans le matériau et constitue un volume d'interaction (ou poire de diffusion), dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons (rétrodiffusés et secondaires) et les rayons X émis (et qui atteignent la surface de l'échantillon) sont utilisés pour former des images. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la

terre. Sur la colonne de gauche, la Figure 6.8 présente les profils tridimensionnels (3D) des cratères d'ablation reconstruits à partir de mesures par profilométrie basé sur la technique de tomographie optique de cohérence (OCT). Notons en passant que l'OCT est basée sur une technique d'interférométrie qui implique l'utilisation de sources de faible cohérence temporelle. Elle est en fait l'extension de la technique d'imagerie IFC, mentionnée au chapitre précédent. L'OCT a l'avantage de permettre un balayage bidimensionnel de l'échantillon par l'addition d'un dispositif déplaçant latéralement l'échantillon ou en balayant le faisceau lumineux. On peut obtenir ainsi à une image 3D de la surface des échantillons.

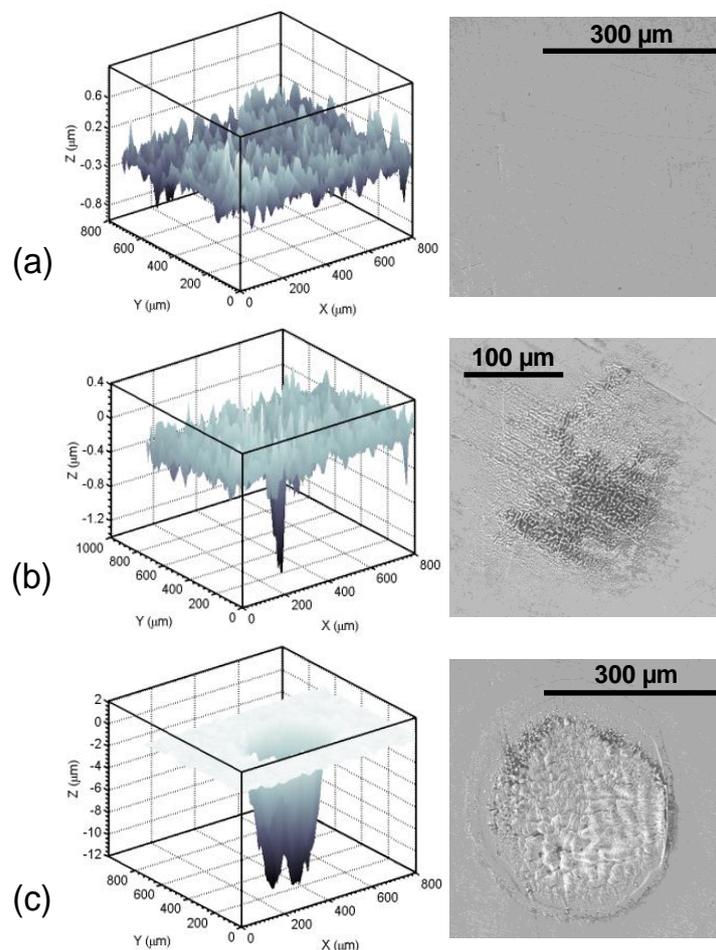


FIGURE 6.8 - Images 3D obtenues par OCT (colonne de gauche) et images MEB (colonne de droite) des cratères d'ablation sur un échantillon de cuivre, contenant 81,12 % Cu, pour des fluences laser de 0,4 (a), 1,4 (b) et 3,7 (c) $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. La longueur d'onde est en résonance à 283,31 nm. Chaque cratère résulte de 1000 tirs laser.

La Figure 6.8 permet de distinguer clairement l'évolution du dommage subi à la surface de l'échantillon à mesure que la fluence laser augmente. On observe notamment que pour la plus faible fluence de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$, aucun dommage n'apparaît à la surface de la cible. Par conséquent, le profil 3D ne montre que la rugosité normale de la surface du matériau (i.e. les cavités et les aspérités, dont la hauteur est estimée à environ $0,1 \text{ }\mu\text{m}$, réparties également de part et d'autre d'un plan moyen). Sur la Figure 6.8b, correspondant à une fluence laser de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ on constate clairement une altération de la surface de la cible et un cratère très étroit ($\approx 80 \text{ }\mu\text{m}$) de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m}$ de profondeur apparaît sur la reconstruction 3D. Pour la fluence de $3,7 \text{ J.cm}^{-2}$, la fusion du matériau devient importante, comme le révèlent les structures ondulées sur les images MEB. De plus, contrairement au profil 3D obtenu à $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, la Figure 6.8c révèle un cratère très large ($\approx 300 \text{ }\mu\text{m}$) et profond d'une dizaine de microns, confirmant ainsi une intense phase d'ablation.

À partir de la reconstruction 3D des cratères d'ablation, on peut estimer la quantité de matière ablatée par tir en fonction de la fluence laser. Nous avons supposé que la quantité de matière ablatée correspond au volume du cratère, tel que discuté dans le chapitre 4. Le résultat est illustré à la Figure 6.9.

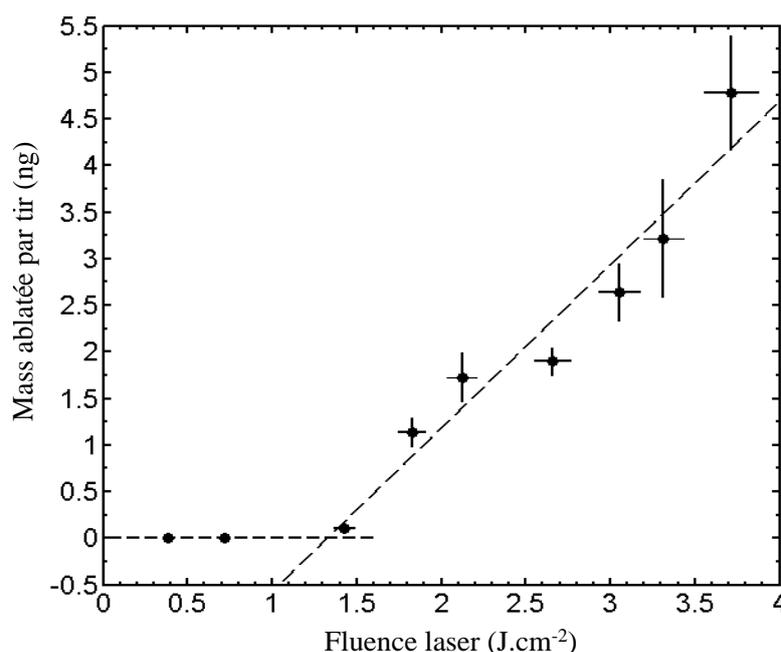


FIGURE 6.9 - Quantité de matière ablatée par tir en fonction de la fluence d'ablation.

On observe que pour des fluences inférieures à $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, la masse ablatée est très faible alors qu'elle augmente de façon linéaire lorsque la fluence laser devient supérieure à $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$. En fait, pour les mesures effectuées aux fluences de $0,4$ et $0,7 \text{ J.cm}^{-2}$, le dommage induit par le laser sur la surface de l'échantillon est indiscernable de la rugosité de surface. Ce résultat peut paraître surprenant, compte tenu du fait que nous avons observé un signal émis par la raie Pb I $405,78 \text{ nm}$ pour une fluence laser aussi faible que $0,25 \text{ J.cm}^{-2}$ (voir Figure 6.5c) pour l'échantillon contenant 1100 ppm de plomb. Il est toutefois probable que des dommages très minimes (inférieurs à la rugosité de surface) soient induits à la surface de l'échantillon, bien que la Figure 6.9 ne montre aucun endommagement du matériau. En somme, la Figure 6.9 montre un seuil d'ablation du cuivre de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Cette valeur correspond à la fois à la fluence seuil à partir de laquelle le signal émis par la raie Pb I $405,78 \text{ nm}$ devient détectable, lorsque le laser est non-résonnant (voir Figures 6.5b et 6.5c) et d'autre part à la fluence seuil pour laquelle on observe un dommage sur la surface de l'échantillon (voir Figure 6.8). Cette valeur de la fluence seuil s'avère assez proche de celle déterminée par Lorusso *et al.* [146] sur un échantillon de cuivre à l'aide d'un laser à excimère KrF fonctionnant à 248 nm (qui est proche de notre longueur d'onde de $283,31 \text{ nm}$) et de durée d'impulsion de 23 ns . En mesurant la profondeur des cratères d'ablation en fonction de la fluence laser au moyen de la technique de profilométrie de surface à stylet Dektak¹⁰, ces auteurs ont obtenu un seuil d'ablation de $3,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Toutefois, en considérant que le seuil d'ablation F^s suit une loi de la forme $F^s \propto \tau^{1/2}$, où τ est la durée d'impulsion [20, 147, 148], on obtient un seuil d'ablation du cuivre d'environ $1,6 \text{ J.cm}^{-2}$, pour une durée d'impulsion laser de 5 ns (conformément à la durée d'impulsion du laser utilisé pendant nos expériences). Ainsi, la valeur du seuil d'ablation du cuivre déterminée à partir de la Figure 6.9 est en bon accord avec celle estimée dans [146].

¹⁰ Cette technique consiste à balayer la surface de l'échantillon par une fine pointe généralement en diamant de forme sphérique. Chaque déplacement vertical de la pointe est par la suite amplifié puis analysé.

Notons encore une fois que lorsque l'impulsion laser est résonnante, celle-ci est en mesure de révéler l'ablation se produisant à des valeurs beaucoup plus faibles que $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, comme le montrent les Figures 6.5a à 6.5c. Signalons ici que nous avons également effectué des mesures de masse ablatée lorsque l'impulsion laser est non-résonnante. Toutefois, aucune modification de la masse ablatée n'a été observée, comparativement aux mesures montrées sur la Figure 6.9 (i.e. pour un laser résonnant). Ce constat indique que lorsqu'on excite un élément à l'état de trace (comme c'est le cas ici) l'effet de l'absorption résonnante n'induit nullement un changement sur la quantité de matière ablatée. Par contre, Cleveland *et al.* [101] ont montré que le nombre de tirs nécessaires pour percer un film mince d'oxyde de chrome était sensiblement plus faible lorsque le laser était syntonisé sur la raie Cr I 320,92 nm (donc un élément majeur (68 %)). Cet effet résonnant disparaissait à haute fluence. Ces auteurs ont par la suite tenté d'interpréter ce comportement en termes d'interaction plasma-surface, particulièrement la désorption des atomes de chrome induite par la radiation laser résonnante. La principale différence par rapport au cas étudié ici est que nous excitons des atomes de plomb dont la concentration est très faible (0,11 %), ce qui a un effet négligeable sur l'ablation.

6.5 Analyse quantitative

Dans cette section, nous évaluons les performances analytiques de la technique RLIBS en comparaison du LIBS-LIF et du LIBS pour la détection du plomb dans des alliages de cuivre. La Figure 6.10 représente la courbe de calibration du plomb obtenue par RLIBS. Ces mesures ont été réalisées avec 6 échantillons d'alliages de cuivre (voir Tableau 3.7) sous les conditions optimales du rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm discutées dans les sections précédentes. On peut voir que les mesures de la Figure 6.10 affichent un comportement linéaire sur l'ensemble des concentrations de plomb considérées dans ces expériences. La courbe de régression linéaire est par ailleurs caractérisée par un coefficient de corrélation linéaire $R^2 =$

0,985. Signalons toutefois que le décalage de certains points sur la Figure 6.10 par rapport à la courbe de régression (comme pour la concentration de 195 ppm), peut être directement attribué à la qualité des standards d'alliages de cuivre, car des écarts similaires sont observés par exemple sur les Figures 5.8 et 5.9.

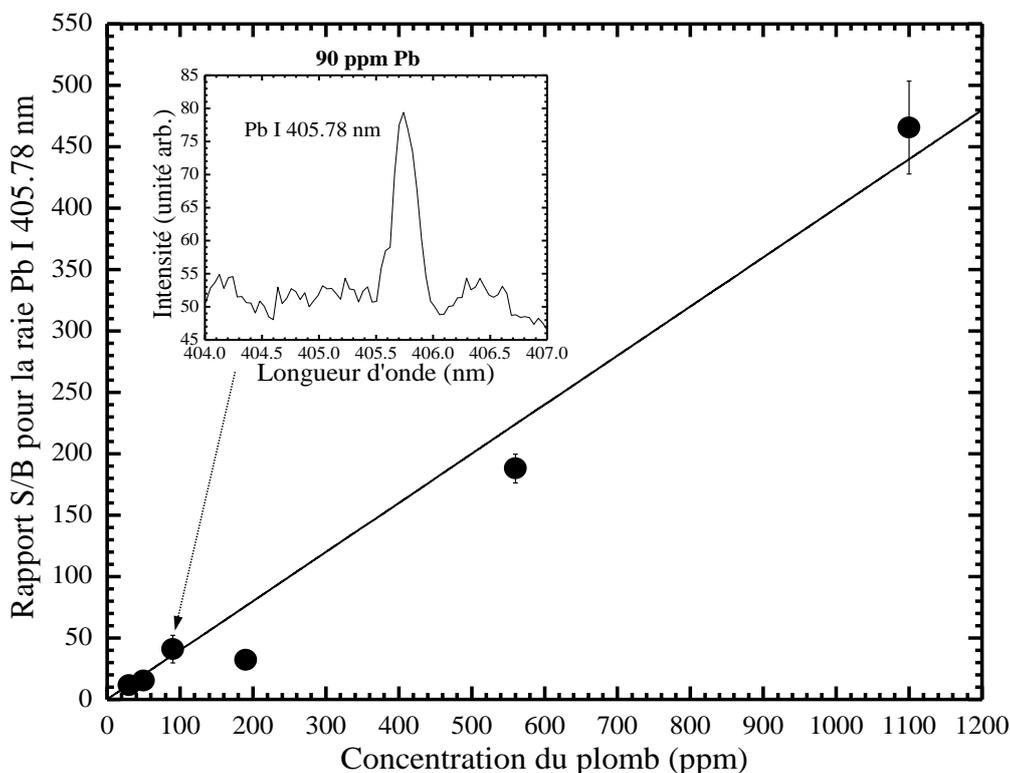


FIGURE 6.10 - Courbe de calibration pour la raie Pb I 405,78 nm obtenue en RLIBS (accumulée sur 500 tirs). La fluence laser est de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, et le délai d'acquisition est de 5 ns. Le médaillon illustre le spectre RLIBS (entre 404 et 407 nm) obtenu avec l'échantillon contenant 90 ppm de plomb.

Néanmoins, la Figure 6.10 affiche une bonne linéarité sur l'ensemble des échantillons utilisés, ce qui indique que non seulement l'auto-absorption est négligeable, mais aussi que la stœchiométrie du plomb dans la vapeur d'ablation est représentative de la concentration de plomb contenue dans l'échantillon considéré. Par conséquent, la Figure 6.10 démontre que la technique RLIBS est un outil analytique approprié pour effectuer une analyse élémentaire quantitative. Dans [100] les auteurs sont arrivés à une conclusion similaire. Dans leurs expériences ils ont montré une

courbe de calibration linéaire pour la raie W I 522,47 nm. Rappelons que contrairement à notre étude, cette raie était excitée par collisions et non directement par pompage optique, comme dans notre étude. Enfin, en se basant sur le critère de l'IUPAC, l'estimation de la LD relative à partir de la droite de régression linéaire de la Figure 6.10 donne une valeur approximative de 8 ppm. D'autre part, notons qu'en considérant la plus faible concentration de plomb de nos échantillons (30 ppm) dans l'expression (2.10), on obtient une valeur d'environ 10 ppm. À titre de comparaison, dans le chapitre 5 nous avons démontré en LIBS-LIF une LD relative d'environ 200 ppb accumulées sur 100 tirs (ce qui est équivalent à 90 ppb sur 500 tirs d'accumulation) et en LIBS environ 200 ppm (soit environ 90 ppm sur 500 tirs d'accumulation). Par conséquent, bien que la LD relative obtenue en LIBS-LIF soit meilleure, on observe une amélioration de la LD relative d'un facteur approximativement 11 en RLIBS comparativement au LIBS. Il est cependant important de souligner une importante caractéristique du RLIBS, démontrée par les Figures 6.5 et 6.6 : le rapport S/B pour la raie Pb I 405,78 nm atteint une valeur maximale lorsque la fluence du laser est légèrement au-dessus du seuil d'ablation, i.e. $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Ce résultat indique que la technique RLIBS peut être particulièrement appropriée pour une analyse élémentaire peu destructrice. À cet égard, il est intéressant de déterminer la LD absolue, comme nous l'avons fait pour le LIBS-LIF dans le chapitre 5.

En utilisant les résultats illustrés sur la Figure 6.9, pour une fluence de $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ on obtient approximativement une masse ablatée de 100 pg, ce qui correspond à une LD absolue d'environ 0,8 fg. À titre de comparaison, nous avons déterminé la LD relative et absolue à différentes fluences laser supérieures au seuil d'ablation. Ces estimations ont été effectuées directement à partir de l'expression (2.10), en utilisant l'échantillon contenant 90 ppm de plomb ainsi les résultats illustrés sur la Figure 6.9. Sur la Figure 6.11, nous présentons l'évolution de la LD relative et absolue (estimée sur 500 tirs laser) en fonction de la fluence du laser. On observe sur la Figure 6.11, que les LD relative et absolue augmentent avec fluence du laser. L'interprétation de ce

résultat est qu'au fur et mesure qu'on augmente la fluence du laser le niveau fondamental des atomes de plomb est de moins en moins peuplé et l'absorption résonnante est conséquemment de moins en moins efficace. Par conséquent, les valeurs de la LD aussi bien relative qu'absolue devraient tendre vers des valeurs comparables à celles obtenues en LIBS (pour des fluences élevées). On constate également sur la Figure 6.11 que la LD absolue a tendance à augmenter beaucoup plus rapidement que la LD relative. Effectivement, entre 1,5 et 3 J.cm⁻², la LD relative augmente seulement d'environ un facteur 2, tandis que l'augmentation de la LD absolue est d'environ un facteur 30.

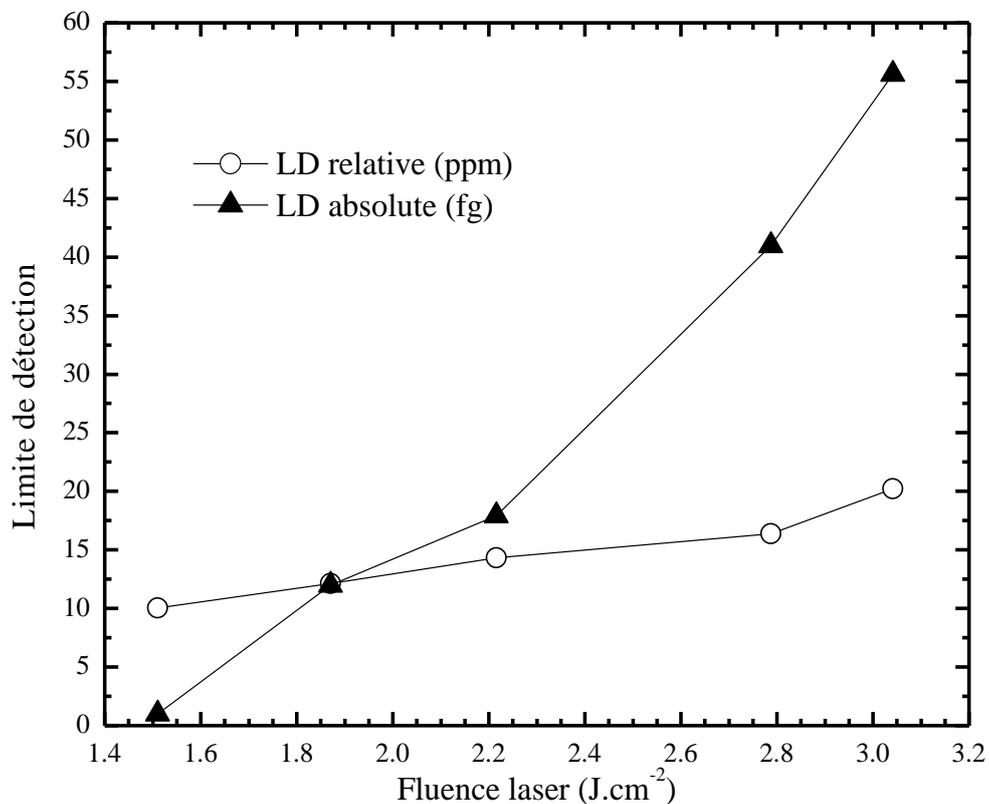


FIGURE 6.11 - Évolution de la LD relative et absolue en fonction de la fluence laser. Ces valeurs ont été déterminées à partir du rapport S/B obtenu avec l'échantillon contenant 90 ppm.

La LD relative est essentiellement liée à l'efficacité du processus d'absorption résonnante, donc à la fluence du laser (voir Figure 6.6). Rappelons que la LD absolue, donnée par l'expression (2.11), est proportionnelle à la masse ablatée. La Figure 6.9

montre pourquoi la LD absolue augmente beaucoup plus vite que la LD relative. En effet, la masse ablatée passe d'environ 100 pg à 1,5 J.cm⁻², à environ 2,75 ng à 3 J.cm⁻², soit une augmentation d'un ordre de grandeur. La Figure 6.11 montre une LD relative et absolue d'approximativement 10 ppm et 1 fg, respectivement, pour la fluence de 1,4 J.cm⁻². En somme, la Figure 6.11 démontre clairement que la meilleure LD (tant relative qu'absolue) apparaît lorsque la fluence du laser est proche du seuil d'ablation du cuivre.

Chapitre 7

Conclusions générales

La spectroscopie de plasma produit par laser, communément appelé LIBS, a de nombreuses applications. En particulier, par l'analyse du spectre de raies d'émission du plasma produit, il est possible de déterminer la composition élémentaire de la surface ablatée : chaque élément chimique possédant une « signature » spectrale bien connue et tabulée. Dès lors, on conçoit que cette technique d'analyse s'étend à tous types de matériaux à condition que la fluence laser soit suffisante pour créer un plasma. En revanche, faire du LIBS un outil d'analyse quantitative est une tâche complexe, du fait notamment du caractère transitoire inhérent aux phénomènes physiques mis en jeu, mais aussi du fait de l'interaction du plasma avec l'atmosphère environnante, qui donne lieu à une cinétique chimique complexe. Pour autant, la technique LIBS appliquée à la caractérisation de matériaux a fait l'objet de nombreux travaux de recherche, et a même conduit à la commercialisation de dispositifs. Mais la performance de ces instruments a encore besoin d'être améliorée afin de garantir à l'opérateur des mesures quantitatives précises et reproductibles, comparativement à d'autres techniques d'analyse élémentaire. Découlant de ce constat, nous avons montré dans le chapitre 2 que bon nombre d'approches ont été développées ces dernières années pour améliorer la technique LIBS. Le principal but de ces différentes approches a été d'améliorer la limite de détection des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Par un examen détaillé de la littérature, nous avons montré que bon nombre de ces travaux se sont orientés notamment vers des approches basées sur l'utilisation de deux impulsions laser dont la plus populaire a été la technique dite DP-

LIBS, où la longueur d'onde des deux lasers est choisie d'une manière arbitraire. Ces travaux ont consisté à créer un plasma à l'aide d'un premier laser, puis d'envoyer une deuxième impulsion laser dans le plasma créé afin d'accroître la température du plasma, ce qui permet l'augmentation du signal d'émission. Plusieurs travaux de recherche ont permis d'optimiser le délai entre les deux impulsions laser ainsi que les paramètres des lasers (longueur d'onde, durée d'impulsion et fluence), sans pour autant améliorer la limite de détection de façon significative.

Dans notre projet d'étude, nos efforts se sont plutôt portés sur des approches basées sur l'utilisation d'une deuxième impulsion laser à excitation spectrale sélective, soit le RELIBS et le LIBS-LIF et sur l'utilisation d'une seule impulsion laser accordable, soit le RLIBS. Nous avons, dans le cadre de ce travail de thèse, contribué à établir une compréhension plus approfondie de ces techniques. Plus spécifiquement, notre étude a permis d'évaluer la performance de ces approches grâce à une étude détaillée de l'influence des différents paramètres expérimentaux et leurs rôles sur les résultats analytiques. Un aspect important de nos travaux est que nous avons mis clairement en évidence le rôle crucial de l'ablation (en termes de fluence) sur les performances analytiques. Nous avons montré en particulier que les plus faibles valeurs de la LD relative et absolue sont obtenues pour une fluence laser proche du seuil d'ablation du matériau. Par conséquent, bien que la technique LIBS-LIF donne les meilleures performances analytiques, les techniques RELIBS et RLIBS semblent être toutefois des candidats idéaux pour les applications où les dommages subis à la surface de l'échantillon doivent être réduits au minimum. La technique RLIBS présente l'avantage de nécessiter qu'une seule impulsion laser, ce qui simplifie sa mise en œuvre et réduit son coût.

Dans le chapitre 4, nous avons présenté notre étude sur la technique RELIBS appliquée à une détection simultanée du magnésium et du silicium dans des matrices d'aluminium. Cette étude paramétrique, jamais réalisée auparavant, a conduit à l'optimisation du rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 ; atteinte pour une fluence laser

d'excitation « non ablativ » d'environ $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$ et pour une fluence d'ablation de $3,8 \text{ J.cm}^{-2}$ (soit environ 3 fois le seuil d'ablation de l'aluminium de $1,01 \text{ J.cm}^{-2}$), correspondant à un délai entre les impulsions laser d'environ 30 ns. Le délai d'acquisition correspondant est de 40 ns tandis que la fenêtre d'acquisition est de 3 μs . Nous avons démontré pour la première fois la sélectivité spectrale du RELIBS. Nous avons notamment observé que le rapport S/B pour la raie Mg I 285,21 nm présente clairement deux maximums lorsque la longueur d'onde d'excitation correspond au doublet du niveau fondamental de l'atome d'aluminium à 394,40 nm et 396,15 nm. De plus, nos résultats ont montré que l'absorption résonnante est optimale lorsque la fluence d'ablation est relativement proche du seuil d'ablation de l'aluminium. Par exemple, en comparant les signaux de fluorescence obtenue en RELIBS à ceux obtenus avec ou sans l'impulsion laser d'excitation à la résonance ou hors résonance, nous avons observé qu'à mesure que la fluence d'ablation augmente, l'effet de l'impulsion d'excitation résonnante devient de moins en moins efficace, principalement due à l'augmentation de la température du plasma et de la densité électronique lesquelles diminuent la population d'atomes d'aluminium dans le niveau fondamental. Enfin, en termes de performance analytique, bien que notre étude montre que la LD relative obtenue en RELIBS soit comparable au LIBS, une amélioration de la LD absolue par un facteur 5 pour Mg (0,7 fg) et 3 pour Si (50 fg), par rapport au LIBS conventionnel (soit 4 fg et 128 fg, respectivement) a été démontré. Ce résultat est en accord avec les conclusions des travaux du groupe de Cheung i.e., le principal avantage du RELIBS comparativement à la LIBS se révèle lorsque l'analyse doit être nécessairement réalisée avec une très faible quantité de matière ablatée.

Par la suite, dans le chapitre 5, nous avons présenté pour la première fois une étude détaillée de l'influence des paramètres expérimentaux dans la technique LIBS combinée avec à la technique de fluorescence induite par laser, LIBS-LIF. À titre d'illustration nous avons fait le choix de la détection des traces de plomb contenues dans des matrices de cuivre. En utilisant un échantillon contenant 290 ppm de plomb,

nous avons identifié un optimum associé aux paramètres expérimentaux, i.e. les fluences d'ablation et d'excitation et le délai entre les deux impulsions. Nous avons expérimentalement démontré qu'avec une fluence d'ablation de $2,7 \text{ J.cm}^{-2}$, une fluence d'excitation de quelques dizaines de mJ.cm^{-2} et un délai entre les impulsions laser compris entre 5 et 8 μs , le signal de fluorescence émis par la raie Pb I 405,78 nm est maximisé. De cette étude, il apparaît que les principales quantités à considérer sont : (i) l'efficacité de l'ablation, en termes de quantité de matière ablatée (ii) la température du plasma (iii) la fluence d'excitation, et (iv) le volume d'interaction entre le plasma d'ablation et l'impulsion laser d'excitation. Dans le cadre d'une analyse quantitative, une courbe de calibration pour le plomb a été produite. Nous avons estimé une LD relative de 200 ppb sur une accumulation de 100 tirs laser, correspondant à une amélioration de 3 ordres de grandeur par rapport au LIBS conventionnel. Cette valeur est à ce jour parmi les meilleurs rapportée dans la littérature dans le contexte de l'analyse des alliages de cuivre.

Enfin, à partir du même schéma LIF (« Stokes direct-line fluorescence ») que celui utilisé en LIBS-LIF, pour la détection des traces de plomb dans les alliages de cuivre, nous avons présenté dans le chapitre 6 nos travaux de recherche portant sur l'étude expérimentale de la technique RLIBS. Ces travaux sont une première dans la littérature RLIBS, tant dans la compréhension des processus physiques que dans l'optimisation du signal RLIBS. En effet, cette étude est la première démontrant clairement :

- (a) la sélectivité spectrale de la technique RLIBS,
- (b) que le rapport S/B est maximal lorsque la fluence laser est proche du seuil d'ablation, à environ $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$ dans nos conditions, correspondant à un délai d'acquisition d'environ 5 ns pour une fenêtre d'acquisition de 100 ns,
- (c) que pour des fluences laser plus élevées, l'absorption résonnante devient de moins en moins importante puisque le nombre d'atomes de plomb dans le niveau fondamental diminue, en raison de l'augmentation de la température et

de la densité électronique et, l'absorption par Bremsstrahlung inverse devient prédominante,

- (d) que lorsque le laser est résonnant, le signal émis par les atomes de Pb est détectable pour une fluence aussi faible que $0,25 \text{ J.cm}^{-2}$, bien qu'aucun dommage n'a été observé sur la cible. Nous supposons toutefois que l'ablation a lieu dans deux régimes distincts. Pour des fluences inférieures à $1,4 \text{ J.cm}^{-2}$, la vapeur produite est faiblement ionisée et le signal émis par Pb est uniquement détectable lorsque laser est accordé à la résonance, tandis que pour des fluences plus élevées, la matière est éjectée en plus grandes quantités sous forme de plasma dans lequel seul un nombre relativement faible d'atomes de plomb dans le niveau fondamental peut être excité.

À partir de l'identification des conditions optimales du RLIBS, nous avons estimé une LD relative d'environ 8 ppm, accumulée sur 500 tirs laser, soit une amélioration d'un ordre de grandeur par rapport au LIBS sous des conditions typiques d'analyse. Ce résultat constitue une première dans la détection de Pb dans des alliages de cuivre par RLIBS. L'estimation de la LD absolue donne environ 0,8 fg, soulignant ainsi un atout majeur du RLIBS, i.e. le caractère peu destructif de l'analyse par rapport au LIBS conventionnel.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse, publiés dans des revues internationales constituent une contribution, d'une part vers une meilleure compréhension des méthodes d'analyse élémentaire basées sur des impulsions laser à excitation sélective, et d'autre part vers un meilleur contrôle des paramètres expérimentaux pour une analyse spectrochimique précise.

D'une manière générale, le LIBS offre déjà une alternative avantageuse par rapport aux autres techniques analytiques (ces techniques requièrent de dissoudre préalablement le matériau avant d'effectuer l'analyse). Le prélèvement d'échantillon à des fins d'analyse n'excède généralement pas quelques microgrammes. Cependant,

dans certaines applications telles que l'analyse d'œuvres d'art, d'artefacts, de bijoux précieux ou de dispositifs microélectroniques, quelques microgrammes de matière ablatée peuvent être excessifs. Nous avons montré que contrairement à l'approche RELIBS, l'approche RLIBS offre à la fois une meilleure LD relative et absolue par rapport au LIBS conventionnel. C'est pourquoi, il serait intéressant d'étendre le RLIBS pour une analyse multi-élémentaire, dans le cas où un atome de l'élément de matrice serait excité, et effectuer une comparaison avec l'approche RELIBS.

Enfin, à partir des conclusions générales tirées de ces travaux de recherche, il serait également intéressant d'appliquer ces approches pour la détection d'autres éléments traces dans plusieurs matrices dont les caractéristiques physico-chimiques sont différentes.

Références bibliographiques

- [1] F. Brech, L. Cross, *Appl. Spectrosc.*, 1962, **16**, 59.
- [2] J. Debras-Guedon, N. Liodec, *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **257**, 3336.
- [3] E. F. Runge, R. W. Minck, F. R. Bryan, *Spectrochim. Acta*, 1964, **20**, 733.
- [4] T. R. Loree, L. J. Radziemski, *J. Plasma Chem. Plasma Proc.*, 1981, **1**, 271.
- [5] T. R. Loree, L. J. Radziemski, *J. Plasma Chem. Plasma Proc.*, 1981, **1**, 281.
- [6] L. J. Radziemski, D. A. Cremers, T. R. Loree, *Spectrochim. Acta part B*, 1983, **38**, 349.
- [7] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 1252.
- [8] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. R. Loree, *Appl. Spectrosc.*, 1984, **38**, 721.
- [9] J. R. Wachter, D. A. Cremers, *Appl. Spectrosc.*, 1987, **41**, 1042.
- [10] A. E. Pichahchy, D. A. Cremers, M. J. Ferris, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, **52**, 25.
- [11] C. Aragon, J. A. Aguilera, J. Campos, *Appl. Spectrosc.*, 1993, **47**, 606.
- [12] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, **60**, 1014.
- [13] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans, J. Wright, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 821.
- [14] A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, M. J. Ferris, *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 331.
- [15] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2006, Chichester, England; Hoboken, NJ, Éd. John Wiley & Sons.

- [16] A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, 2006, Cambridge, Éd. Cambridge University Press.
- [17] J. M. Vadillo, J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta Part B*, 2004, **59**, 161.
- [18] L. M. Cabalin, J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, **53**, 723.
- [19] P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, T. J. Glynn, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **233**, 275.
- [20] S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot, M. Sabsabi, *Phys. Rev. E*, 2002, **66**, 066415.
- [21] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben and A. Tünnermann, *Appl. Phys.*, 1996, **63**, 109; A.
- [22] Q. Lu, S. S. Mao, X. Mao, R. E. Russo, *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 083301.
- [23] A. Bogaerts, Z. Chena, R. Gijbels, A. Vertes, *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, **58**, 1867.
- [24] S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, M. Chaker, B. Le Drogoff, O. Barthélemy, J. Margot, M. Sabsabi, *Phys. Plasmas*, 2004, **11**, 2182.
- [25] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, 1964, New York, Éd. McGraw-Hill, Tableau 4-6, page 519.
- [26] K. Danzer, L. A. Currie, IUPAC. *Guideline for calibration in analytical chemistry*, *Pure Appl. Chem.*, 1998, **70**, 993.
- [27] M. Sabsabi, P. Cielo, *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**, 499.
- [28] IUPAC, *General aspects of trace analytical methods – IV. Recommendations for nomenclature, standard procedures and reporting of experimental data for surface analysis techniques*, 1979, **51**, 2243.
- [29] N. Omenetto, G. A. Petrucci, P. Cavalli, J. D. Winefordner, *J. Anal. Chem.*, 1996, **355**, 878.
- [30] IUPAC, 1997, 3rd Edition, *Compendium of analytical nomenclature: Definitive rules*.

- [31] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, N. Omenetto, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1061.
- [32] D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Trends Anal. Chem.*, 1998, **17**, 453.
- [33] P. Fichet, M. Tabarant, B. Salle, C. Gauthier, 2006, *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**, 338.
- [34] K. Meissner, T. Lippert, A. Wokaun, D. Guenther, 2004, *Thin Solid Films*, **453**, 316.
- [35] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, D. Pappas, O. I. Matveev, B. W. Smith, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1161.
- [36] B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, Y. von Kaenel, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 987.
- [37] P. Stavropoulos, C. Palagas, G.N. Angelopoulos, D.N. Papamantellos, S. Couris, *Spectrochim. Acta Part B*, 2004, **59**, 1885.
- [38] C. Liu, X. L. Mao, S. S. Mao, X. Zeng, R. Greif, R. E. Russo, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 379.
- [39] A. Semerok, C. Chaléard, V. Detalle, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Sallé, P. Palianov, M. Perdrix, G. Petite. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **138**, 311.
- [40] B. Sallé, O. Gobert, P. Meynadier, M. Perdrix, G. Petite, A. Semerok, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, S381.
- [41] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. T. Tikhonchuk, *Phys. Plasmas*, 2002, **9**, 949.
- [42] B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston, O. Barthélemy, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2004, **13**, 223.
- [43] W. F. Ho, C. W. Ng, N. H. Cheung. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**, 87.

- [44] R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. S. Mao, *Talanta*, 2002, **57**, 425.
- [45] O. Barthélemy, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, B. Le Drogoff, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, **60**, 905.
- [46] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroeder, K. L. Kompa, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 2964.
- [47] V. Margetic, K. Niemax, R. Hergenröder, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 1003.
- [48] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, and G. Cristoforetti, *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, **57**, 1115.
- [49] Y. T. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem, Y-Y Teng, J. Sneddon, *J. of Appl. Spectrosc.*, 1992, **46**, 436.
- [50] J. A. Aguilera, C. Aragón, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, S475.
- [51] S. Yalcin, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1295.
- [52] E. H. Piepmeier, H. V. Malmstadt, *Anal. Chem.*, 1969, **41**, 700.
- [53] R. H. Scott, A. Strasheim, *Spectrochim. Acta Part B*, 1970, **25**, 311.
- [54] K. Takaharu, S. Hiroya, S. Koichi, M. Katsusuke, Japanese Patent JP62-85847, 1987.
- [55] J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax, *Appl. Spectrosc.*, 1991, **45**, 1419.
- [56] L. St-Onge, M. Sabsabi, P. Cielo, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, **53**, 407.
- [57] S. M. Angel, D. N. Stratis, K. I. Eland, T. Lai, M. A. Berg, D. M. Gold, *J. Anal. Chem.*, 2001, **369**, 320.
- [58] D. N. Stratis, K. E. Eland, S. M. Angel, *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 1719.
- [59] V. Hohreiter, D.W. Hahn, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, **60**, 968.
- [60] D.N. Stratis, K.L. Eland, S.M. Angel, *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 1270.
- [61] D.N. Stratis, K.L. Eland, S.M. Angel, *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**, 1297.
- [62] V. I. Babushok, F. C. De Lucia Jr., J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek, *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, **61**, 999.

- [63] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, J. Phys., D: Appl. Phys., 1995, **28**, 2181.
- [64] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi, Spectrochim. Acta Part B, 2002, **57**, 121.
- [65] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, S. Pershin, Spectrochim. Acta Part B, 2002, **57**, 1167.
- [66] S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, Anal. Chem., 1996, **1968**, 2981.
- [67] M. Sabsabi, P. Cielo, L. St-Onge, US Patent 6 008 897, 1999.
- [68] J. Scaffidi, J. Pender, W. Pearman, S. R. Goode, B. W. Colston, J. C. Carter, S. M. Angel, Appl. Opt., 2003, **42**, 6099.
- [69] J. Scaffidi, W. Pearman, J.C. Carter, B.W. Colston Jr., S.M. Angel, Appl. Opt., 2004, **43**, 6492.
- [70] J. Scaffidi, W. Pearman, J.C. Carter, S.M. Angel, Appl. Spectrosc., 2006, **60**, 65.
- [71] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, Spectrochim. Acta Part B, 2004, **59**, 975.
- [72] P.A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, Spectrochim. Acta Part B, 2005, **60**, 1392.
- [73] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, Spectrochim. Acta Part B, 2005, **60**, 265.
- [74] S. Y. Chan and N. H. Cheung, Anal. Chem., 2000, **72**, 2087.
- [75] J. D. Wu and N. H. Cheung, Appl. Spectrosc., 2001, **55**, 366.
- [76] S. L. Lui and N. H. Cheung, Appl. Phys. Lett., 2002, **81**, 5114.
- [77] S. L. Lui and N. H. Cheung, Spectrochim. Acta, Part B, 2003, **58**, 1613.
- [78] S. L. Lui and N. H. Cheung, Anal. Chem., 2005, **77**, 2617.
- [79] W. L. Yip and N. H. Cheung, Spectrochim. Acta, Part B, 2009, **64**, 315.
- [80] R. M. Measures, N. Drewell, H.S. Kwong, Phys. Rev. A, 1977, **16**, 1093.
- [81] R. M. Measures, H. S. Kwong, Appl. Opt., 1979, **18**, 281.
- [82] H. S. Kwong, R. M. Measures, Anal. Chem., 1979, **51**, 428.
- [83] W. Sdorra, A. Quentmeier, K. Niemax, Mikrochim. Acta, 1989, **vol. II**, 201.

- [84] A. Quentmeier, W. Sdorra, K. Niemax, *Spectrochim. Acta Part B*, 1990, **45**, 537.
- [85] K. Niemax, W. Sdorra, *Appl. Opt.*, 1990, **29**, 5000.
- [86] S. C. Snyder, J. D. Grandy, J. K. Partin, *Proceedings of the ICALEO'98*, 1998, **Section C**, 254.
- [87] I.B. Gornushkin, J. E. Kim, B. W. Smith, S. A. Baker, J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**, 1055.
- [88] I. B. Gornushkin, S. A. Baker, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, **52**, 1653.
- [89] F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk, C. Becker, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 933.
- [90] H. H. Telle, D. C. S. Beddows, G. W. Morris, O. Samek, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 947.
- [91] X. K. Shen, Y. F. Lu, *Appl. Opt.*, 2008, **47**, 1810.
- [92] H. Kondo, N. Hamada, K. Wagatsuma, *Spectrochim Acta Part B*, 2009, **64**, 884.
- [93] M. Nakane, A. Kuwako, K. Nishizawa, H. Kimura, C. Konagai, T. Okamura, *Proceedings of SPIE*, 2000, **3935**, 122.
- [94] S. Koch, W. Garen, W. Neu, R. Reuter, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**, 312.
- [95] Y. Godwal, S. L. Lui, M. T. Taschuk, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62**, 1443.
- [96] B.W. Smith, A. Quentmeier, M. Bolshov, K. Niemax, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 943.
- [97] B. W. Smith, I. B. Gornuskin, L. A. King, J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, **53**, 1131.
- [98] R. E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, G. A. Petrucci, P. Cavalli, M. Omenetto, *Anal. Chem. Acta*, 1997, **346**, 37.
- [99] O. Samek, M. Liska, J. Kaiser and V. Krzyzanek, *Proceedings of SPIE*, 1998, **3570**, 263.
- [100] D. Cleveland, R. G. Michel, *Microchem. J.*, 2010, **95**, 120.

- [101] D. Cleveland, P. Stchur, X. Hou, K. X. Yang, J. Zhou, R. G. Michel, *Appl. Spectrosc.*, 2005, **59**, 1427.
- [102] S.T. Dai, J. Jin, W. Lu, R. T. An, L.L. Tai, D. Y. Chen, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, 167.
- [103] C. G. Gill, M. Allen, J. E. Anderson, T. N. Taylor, P. B. Kelly, N. S. Nogar, *Appl. Opt.*, 1996, **35**, 2069.
- [104] K. Watanabe, T. Iguchi, *J. Nuc. Sc. and Tech.*, 2002, 39, **4**, 312.
- [105] D. Cleveland, P. Stchur, R. G. Michel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 745.
- [106] F. R. Verdun, G. Krier, J-F.Muller, *An. Chem.*, 1987, **59**, 1383.
- [107] R. G. Michel, *Proceedings of the 6th Symposium on Laser Spectroscopy, KAERI (South Korea)*, 1998, **6**, 33.
- [108] G. I. Pangilinan, T. P. Russell, *J. Chem. Phys.*, 1999, **2**, 111.
- [109] I. S. Borthwick, K. W. D.Ledingham, R. P. Singhal, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1992, **41**, 1259.
- [110] K. W. D. Leddingham, I. S. Borthwick, R. P. Singhal, *Surf. Interface Anal.*, 1992, **18**, 576.
- [111] C. G. Gill, A. W. Garrett, P. H. Hemberger, N. S. Nogar, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, **51**, 851.
- [112] C. G. Gill, A. W. Garrett, P. H. Hemberger, N. S. Nogar, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1996, **7**, 664.
- [113] G. C. Eiden, J. E. Anderson, N. S. Nogar, *Microchem. J.*, 1994, **50**, 289.
- [114] L. K. Wang, W. D. Ledingham, C. J. McLean, *Appl. Phys. B*, 1992, **54**, 71.
- [115] F. Aubriet, L. Vernex-Losset, B. Maunit, G. Krier, J-F. Muller, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, **219**, 717.
- [116] T. M. Allen, P. B. Kelly, J. E. Anderson, T. N. Taylor, N. S. Nogar, *Appl. Phys. A*, 1995, **61**, 221.
- [117] M. Jing, J. Xuehan, C. Zhifeng, *Optica Applicata*, 2008, **38**, 405.

- [118] K. Watanebe, K. Hattori, J. Kawarabayashi, T. Iguchi, *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, **58**, 1163.
- [119] K. Watanabe, T. Iguchi, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, S845.
- [120] J. C. J. McLean, H. Marsh, *Rapid Communication, Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Proc.*, 1990, **96**, R1.
- [121] X. Hou, P. Stchur, K. X. Yang, R. G. Michel, *Trends Anal. Chem.*, 1998, **17**, 532.
- [122] P. Stchur, K. X. Yang, X. Hou, T. Sun, R. G. Michel, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 1565.
- [123] J. M. Liu, *Opt. Lett.*, 1982, **7**, 196.
- [124] J. E. Decker, W. Xiong, F. Yergeau, S. L. Chin, *Appl. Opt.*, 1992, **31**, 1912.
- [125] I. Vladiou, M. Stafe, C. Negutu, I. M. Popescu, *J. Int. Optoelectron. Adv. Mat.*, 2008, **10**, 3177.
- [126] A. Alonso-Medina, *Spectrochim. Acta Part B*, 2008, **63**, 598.
- [127] I. B. Gornushkin, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 1207.
- [128] N. Omenetto, J. Bower, J. Bradshaw, C.A. Van Dijk, J.D. Winefordner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1980, **24**, 147.
- [129] M. J. Goeckner, J. Goree, T. E. Sheridan, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **64**, 996.
- [130] D. J. Swart, M. Ezer, H. L. Pacquette, J. B. Simeonsson, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 1324.
- [131] N. Taylor, N. Omenetto, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2008, **109**, 2561.
- [132] P. Ljung, E. Nyström, J. Enger, P. Ljungberg, O. Axner, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, **52**, 675.
- [133] J. B. Simeonsson, M. Ezer, H. L. Pacquette, S. L. Preston, D. J. Swart, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, **52**, 1955.

- [134] M. A. Bolshov, A. V. Zybin, V. G. Koloshikov, K. N. Koshelev, *Spectrochim. Acta Part B*, 1977, **32**, 279.
- [135] D. R. Olivares, G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta Part B*, 1978, **33**, 79.
- [136] J. W. Daily, *Appl. Opt.*, 1978, **17**, 225.
- [137] R. A. Van Calcar, M. J. M. Van De Ven, B. K. Van Uiter, K. J. Biewenga, T.J. Hollander, C. TH. J. Alkemade, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1979, **21**, 11.
- [138] G. Zizak, J. D. Bradshaw, J. D. Winefordner, *Appl. Opt.*, 1980, **19**, 3631.
- [139] M. A. Bolshov, A. V. Zybin, I. I. Smirenkina, *Spectrochim. Acta Part B*, 1981, **36**, 1143.
- [140] D. R. Olivares, G. M. Hiefje, *Spectrochim. Acta Part B*, 1981, **36**, 1059.
- [141] N. Omenetto, C. A. Van Dijk, J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B*, 1982, **37**, 703.
- [142] C. TH. J. Alkemade, *Spectrochim. Acta Part B*, 1985, **40**, 1331.
- [143] O. Axner, P. Ljungberg, *Spectrochim. Acta Rev.*, 1993, **15**, 181.
- [144] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, *Spectrophysics: Principles and Applications*, 1999, Berlin; Heidelberg; New York, Éd. Springer-Verlag.
- [145] M. L. Dufour, G. Lamouche, V. Detalle, B. Gauthier, P. Sammut, *Insight*, 2005, **47**, 216.
- [146] A. Lorusso, V. Nassisi, A. Buccolieri, G. Buccolieri, A. Castellano, L. S. Leo, M. DiGiulio, L. Torrisi, F. Caridi, A. Borrielli, *Rad. Eff. Def. Sol.*, 2008, **163**, 325.
- [147] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tünnermann, *Appl. Phys. A*, 1996, **63**, 109.
- [148] L. Moenke-Blankenburg, *Laser Microanalysis*, 1989, New York, Éd. Wiley.
- [149] J. D. Winefordner, T. J. Vicker, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 161.
- [150] J. D. Winefordner, R. A. Staab, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 165.
- [151] L. M. Fraser, J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1693.

- [152] A. Marunkov, N. Chekalin, J. Enger, O. Axner, *Spectrochim. Acta Part B*, 1994, **49**, 1385.
- [153] N. Omenetto, J.-M. Mermet, G. C. Turk, D. S. Moore, IUPAC recommendations 1996 : Laser-based atomic spectroscopy: Proposal for a new notation.
- [154] N. Omenetto, J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, 1972, **26**, 555.
- [155] S. Tang, T. B. Krasieva, Z. Chen, G. Tempea, B. J. Tromberg, *J. Biomed. Opt.*, 2006, **11**, 020501.
- [156] L. F. DiMauro, Richard, A. Gottscho, Terry A. Miller, *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**, 2007.
- [157] J. Amorim, G. Baravian, *Opt. Commun.*, 2001, **192**, 277.
- [158] J. Amorim, G. Baravian, J. Jolly, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, **33**, R51.

Annexes

Annexe A

Brève description de la technique de fluorescence atomique induite par Laser

Introduction

La spectroscopie de fluorescence induite par laser, introduite pour la première fois dès 1964 [149–151] offre un large domaine d'applications, aussi bien dans le domaine de la physico-chimie que dans celui des sciences du vivant et de la microscopie. Elle est utilisée pour identifier des composés et mesurer des concentrations absolues ou relatives d'atomes et de molécules. Elle permet de déterminer localement la température et la vitesse d'un ensemble de particules. Cette technique offre également la possibilité d'étudier des processus collisionnels tels que les réactions chimiques, les transferts d'énergie par impact électronique ou la photodissociation, de mesurer le temps de vie radiatif d'un état quantique. En spectroscopie atomique laser-plasma, elle est principalement employée comme technique d'analyse quantitative [130, 132, 133, 152].

Principe

Le schéma de principe de la spectroscopie de fluorescence induite par laser est illustré sur la Figure A.1.

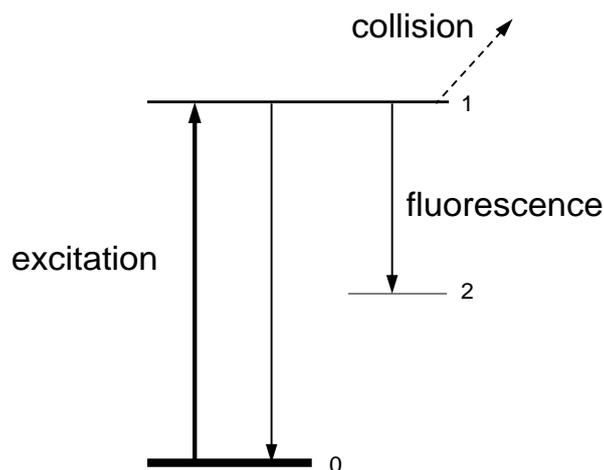


FIGURE A.1 - Schéma de principe en spectroscopie de fluorescence induite par laser

Le principe consiste à exciter une espèce (atomique¹¹) vaporisée dans une flamme, un atomiseur électrothermique, un four graphite, une torche à plasma, ou encore un plasma produit par laser (grâce à un laser accordable) généralement dans le visible ou l'ultraviolet proche. Mentionnons que dans certaines applications, l'état excité peut être peuplé de différentes façons, par l'utilisation de décharges électriques par exemple. Ensuite, une fois excitée, l'espèce étudiée relaxe par fluorescence. Les photons provenant de cette fluorescence sont alors détectés à l'aide d'un système de collection optique. Le niveau 1 peut également se désexciter sous l'impact des collisions avec les particules environnantes que sont les atomes, les molécules et les électrons. Le temps caractéristique de décroissances (sans collisions) est égal au temps de vie radiative de l'espèce étudiée dans son niveau d'état excité. Lorsque la longueur d'onde d'excitation correspond à une transition possible, l'espèce étudiée sera excitée et un signal dû à la fluorescence sera détecté. Dans le cas contraire (lorsque la longueur d'onde d'excitation ne correspond à aucune transition possible) aucun signal ne sera détecté. Toutefois, un traitement rigoureux du processus de fluorescence induite par laser nécessite de se placer dans le cadre de la mécanique quantique ou d'utiliser le formalisme des équations différentielles de Bloch.

¹¹ Dans la littérature, on trouve toujours l'ancien terme LEAFS (« Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry ») lorsque les espèces excitées sont uniquement des atomes.

Néanmoins, dans le cas limite de faible énergie laser, une approche classique ou semi-classique basée sur des équations de taux des populations des niveaux est possible et donne une bonne prédiction des résultats expérimentaux [129, 132–141].

Schémas d'excitation-fluorescence

Il existe plusieurs manières d'induire des transitions atomiques dans un schéma d'excitation-fluorescence en spectroscopie LIF [153, 154]. Le choix d'un schéma LIF en particulier est principalement dicté par la structure atomique de l'élément considéré, les coefficients d'Einstein, les caractéristiques instrumentales (i.e. les longueurs d'onde disponibles du laser d'excitation, ou la sensibilité spectrale du système de détection optique), les risques d'interférences spectrales avec la raie laser, et enfin les caractéristiques du plasma (sa température par exemple). On distingue notamment 2 catégories de schéma LIF. (1) D'une part un schéma résonnant, pour lequel la longueur d'onde du laser d'excitation est similaire à la longueur d'onde de la fluorescence. Bien qu'un schéma LIF appartenant à cette catégorie permette d'obtenir un signal de fluorescence de forte intensité, ce schéma souffre d'une interférence spectrale avec la radiation laser diffusée dans le spectromètre et nécessite donc un ajustement expérimental pour soustraire la contribution du laser. En effet, les deux sources de rayonnement peuvent être distinguées par le fait que la lumière diffusée conserve la polarisation linéaire du rayonnement laser, tandis que la fluorescence est non polarisée. (2) Et d'autre part un schéma non-résonnant, pour lequel les longueurs d'onde sont différentes. Ces schémas offrent une meilleure sensibilité (i.e. un plus haut rapport signal sur bruit) en permettant notamment de fortement atténuer à l'aide d'un filtre la lumière diffusée par le laser. On distingue ensuite plusieurs types de schémas LIF. Par exemple, sur la Figure A.2, sont répertoriés les principaux schémas d'excitation-fluorescence : « resonance fluorescence », dans lequel les mêmes niveaux supérieur et inférieur sont impliqués dans les transitions d'excitation et de fluorescence (voir les Figures A.2-1 et A.2-2); « direct line fluorescence », dans lequel seuls les

niveaux supérieurs des transitions sont similaires (voir les Figures A.2-3, A.2-4, A.2-9 et A.2-10); « stepwise line fluorescence », dans lequel différents niveaux supérieurs sont impliqués dans les transitions d'excitation et de fluorescence (voir les Figures A.2-5, A.2-6 à A.2-8, A.2-11 et A.2-12). Lorsque la longueur d'onde de la transition de fluorescence est plus élevée que celle de la transition d'excitation, ce type de schéma est nommé Stokes (Figures A.2-3 à A.2-5). Dans le cas contraire, lorsque la longueur d'onde de la transition d'excitation est plus élevée, ce type de schéma est nommé anti-Stokes (Figures A.2-6, A.2-9 à A.2-12). De plus, lorsque seuls les niveaux excités sont impliqués dans chacune des transitions, le nom du schéma est précédé du préfixe « excited » (Figures A.2-2, A.2-4, A.2-6, A.2-8, A.2-10 et A.2-12). Et enfin lorsque l'excitation radiative est précédée ou est suivie d'une excitation collisionnelle, on utilise alors le préfixe « thermally assisted » (Figures A.2-7 et A.2-8).

Cependant, notons que lorsque le seuil d'excitation (énergie du premier état radiatif) est important (i.e. supérieur à 6 eV) ce qui est le cas pour la plupart des atomes légers (H, N, O) la longueur d'onde d'excitation laser impose l'emploi de photons VUV (i.e. inférieure à 200 nm) ce qui est plus complexe à utiliser. En effet, comme ces photons sont fortement absorbés par l'air, ils nécessitent un transport sous atmosphère d'azote. On utilise alors la technique TALIF [155-158] (« Two-photon Absorption Laser-induced Fluorescence ») associée à un schéma d'excitation à 2 photons dont les longueurs d'onde restent supérieures à 200 nm.

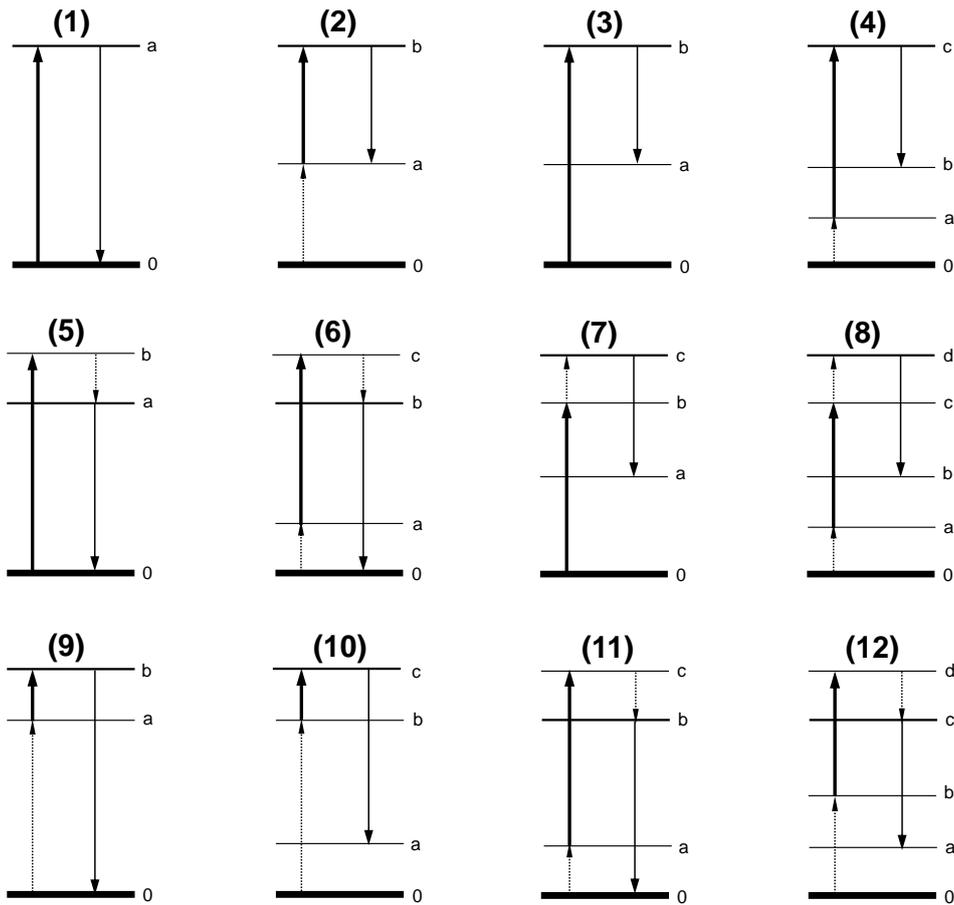


FIGURE A.2 - Les principaux schémas d'excitation-fluorescence en LIF (les flèches en trait gras représentent les transitions d'excitation, les flèches en trait fin les transitions de fluorescence et celles en pointillées les excitations ou désexcitations collisionnelles). L'état fondamental étant représenté par le niveau 0. (1) résonance fluorescence; (2) excited state resonance fluorescence; (3) Stokes direct line fluorescence; (4) excited state Stokes direct line fluorescence; (5) Stokes stepwise line fluorescence; (6) excited state Stokes stepwise line fluorescence; (7) thermally assisted (Stokes ou anti-Stokes) stepwise line fluorescence; (8) excited state thermally assisted (Stokes ou anti-Stokes) stepwise line fluorescence; (9) anti-Stokes direct line fluorescence; (10) excited state anti-Stokes direct line fluorescence; (11) anti-Stokes stepwise line fluorescence; (12) excited state anti-Stokes stepwise line fluorescence.

Annexe B

Proceedings de conférences et articles de journaux avec comité de relecture

- [1] **C. Goueguel**, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi et F. Vidal, *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, 2008, **7099**, 709927.
- [2] F. Vidal, M. Chaker, **C. Goueguel**, S. Laville, H. Loudyi, K. Rifai et M. Sabsabi, *AIP Conference Proceedings*, 2008, **1047**, 25.
- [3] S. Laville, **C. Goueguel**, H. Loudyi, F. Vidal, M. Chaker et M. Sabsabi, Laser-induced fluorescence detection of lead atoms in a laser-induced plasma: An experimental analytical optimization study, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**, 347.
- [4] F. Vidal, S. Laville, **C. Goueguel**, H. Loudyi, K. Rifai, M. Chaker et M. Sabsabi, A simple model of laser-induced fluorescence under arbitrary optical thickness conditions at the excitation wavelength, *Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2010, **111**, 2528.
- [5] **C. Goueguel**, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker et M. Sabsabi, Resonant laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of lead traces in copper alloy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, **26**, 2452.
- [6] **C. Goueguel**, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi, M. Chaker, Investigation of resonance enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, **25**, 635.

L'INRS ne détient pas les droits pour diffuser les articles cités plus haut.