



DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



Caractérisation du plasma LIBS : réflexions, bonnes pratiques et conséquences analytiques

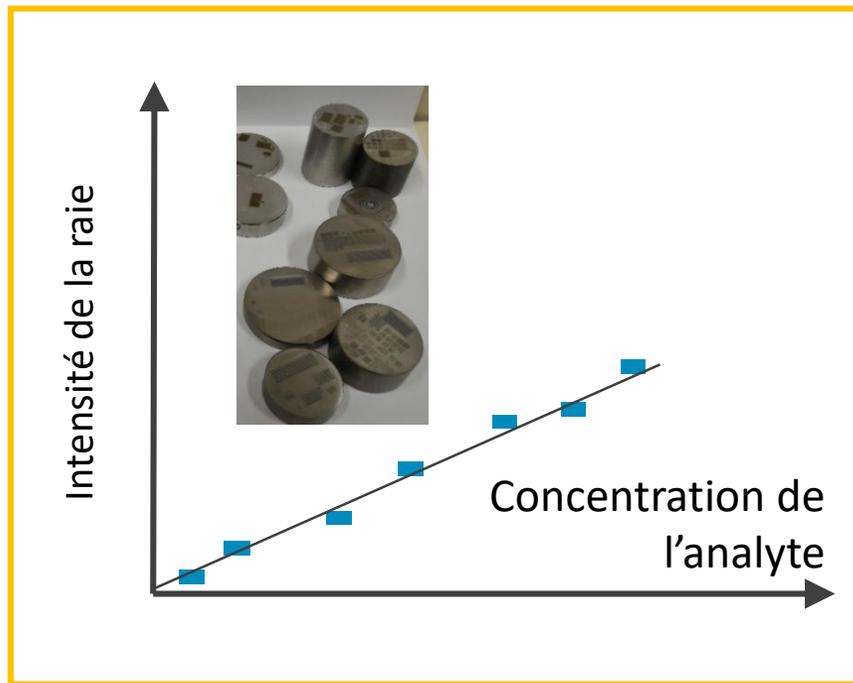
E. Rollin¹, J. Picard³, O. Musset², G. Legay³, J.-B. Sirven¹

¹ CEA, Direction des Energies, Département de Physico-Chimie

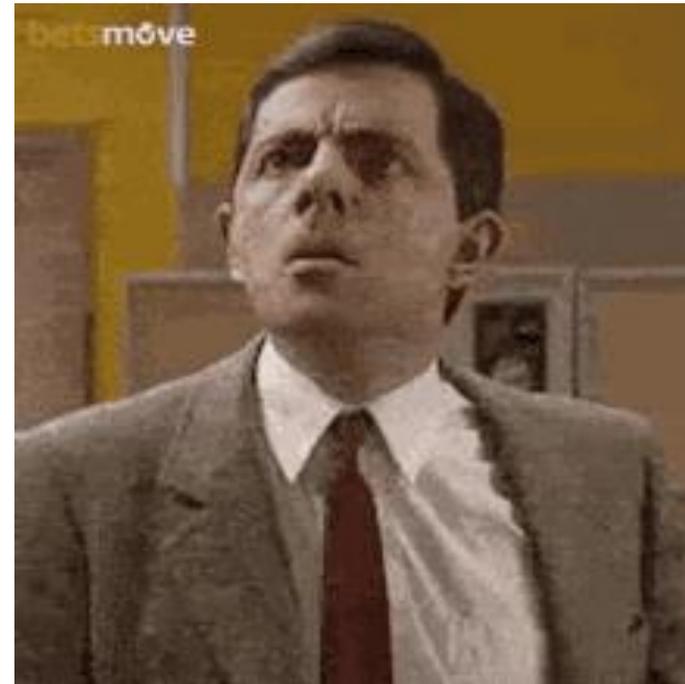
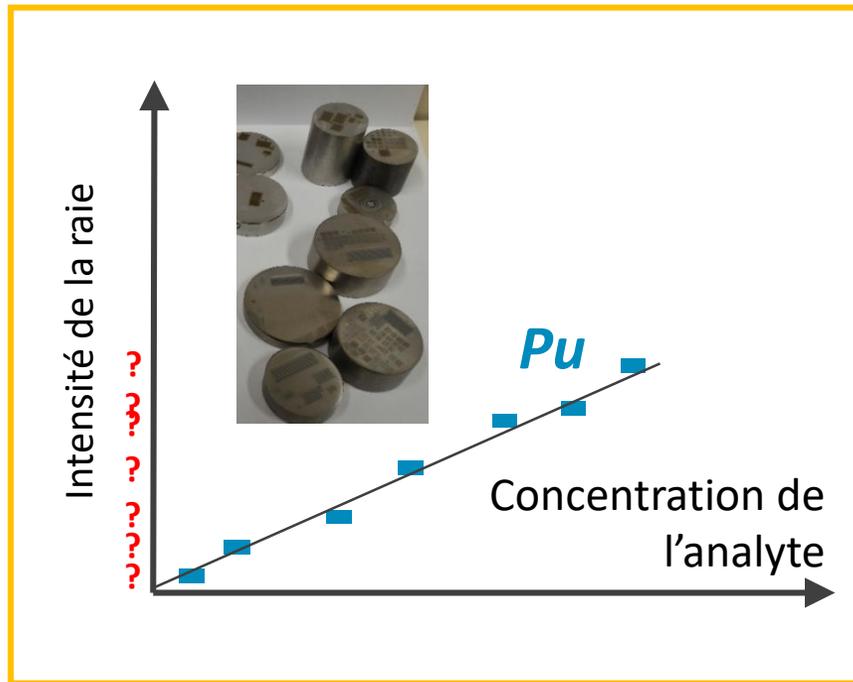
² Université Bourgogne Franche Comté, Laboratoire
Interdisciplinaire Carnot Bourgogne

³ CEA Valduc

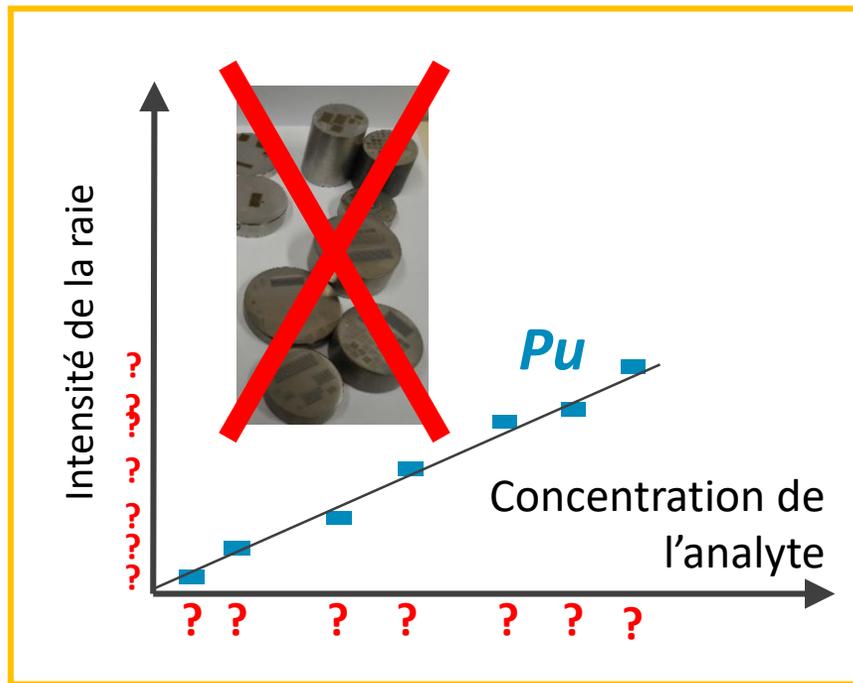
Quantifier des éléments mineurs ou traces dans une matrice métallique : too easy ?



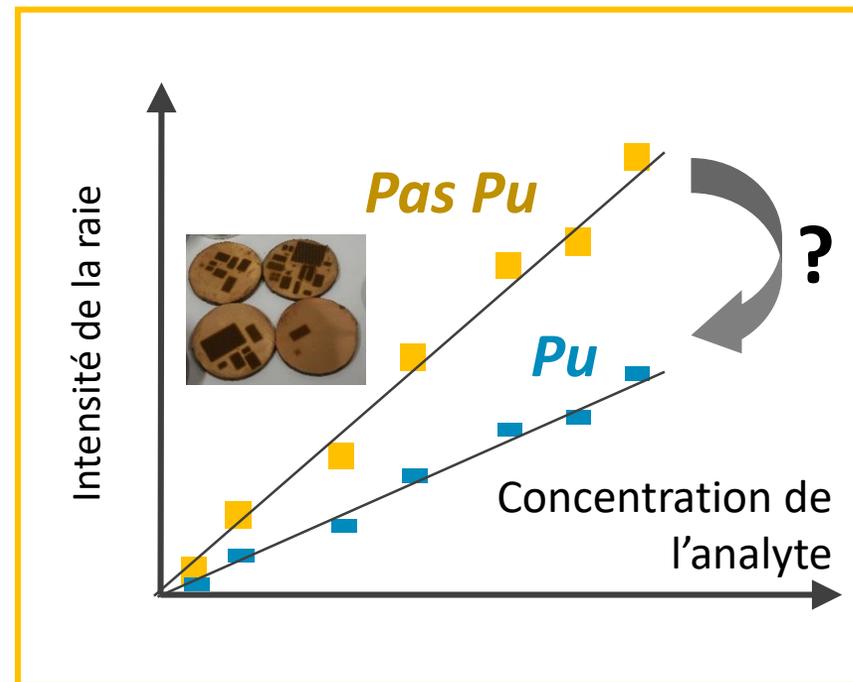
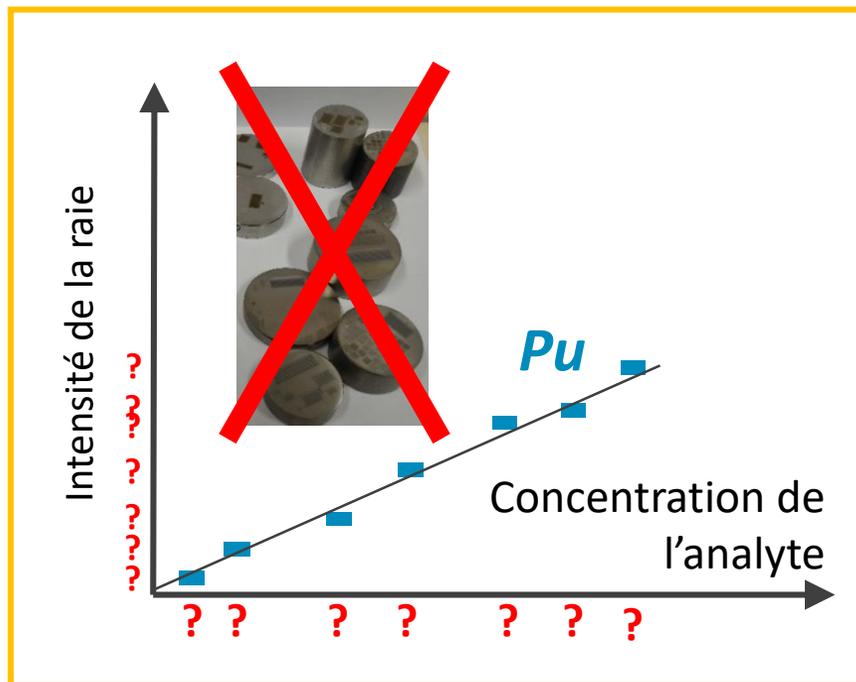
Quantifier des éléments mineurs ou traces dans une matrice métallique : too easy ?



Quantifier des éléments mineurs ou traces dans une matrice métallique : too easy ?

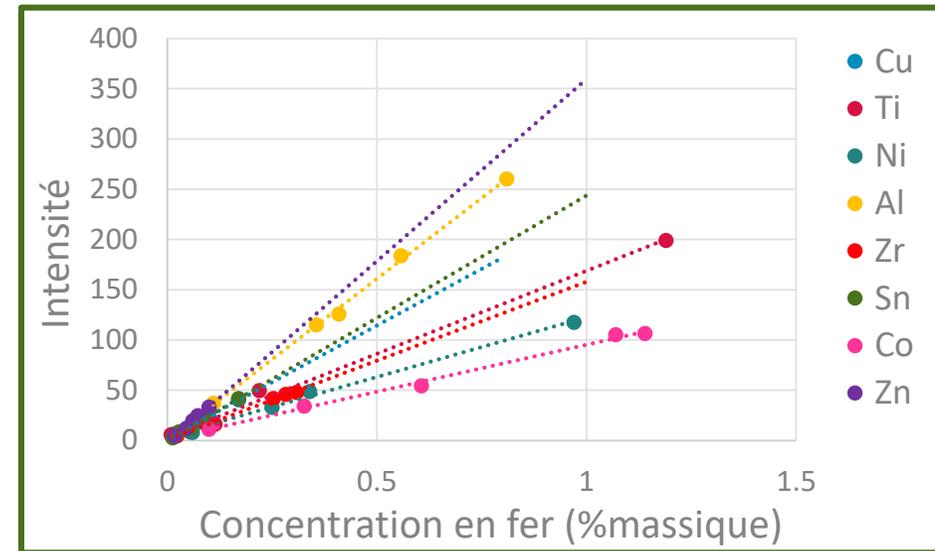
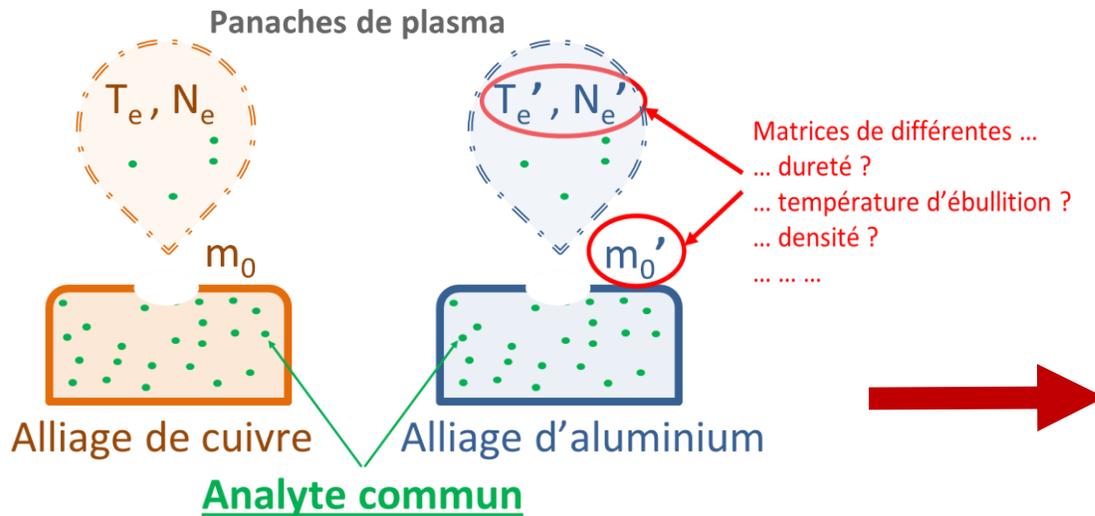


Quantifier des éléments mineurs ou traces dans une matrice métallique : too easy ?



Transfert d'étalonnage

**Quantifier les effets de matrice**



Stage de Benjamin Rouge, 2021

Nombre d'atomes d'analyte en phase vapeur dans le plasma

Inclut m_0 et N_e .

$$I_{ij} = F(\lambda) \times \frac{hc}{\lambda} \times N_0 \times \frac{g_i A_{ij}}{Z(T_e)} e^{\left(-\frac{E_i}{k T_e}\right)}$$

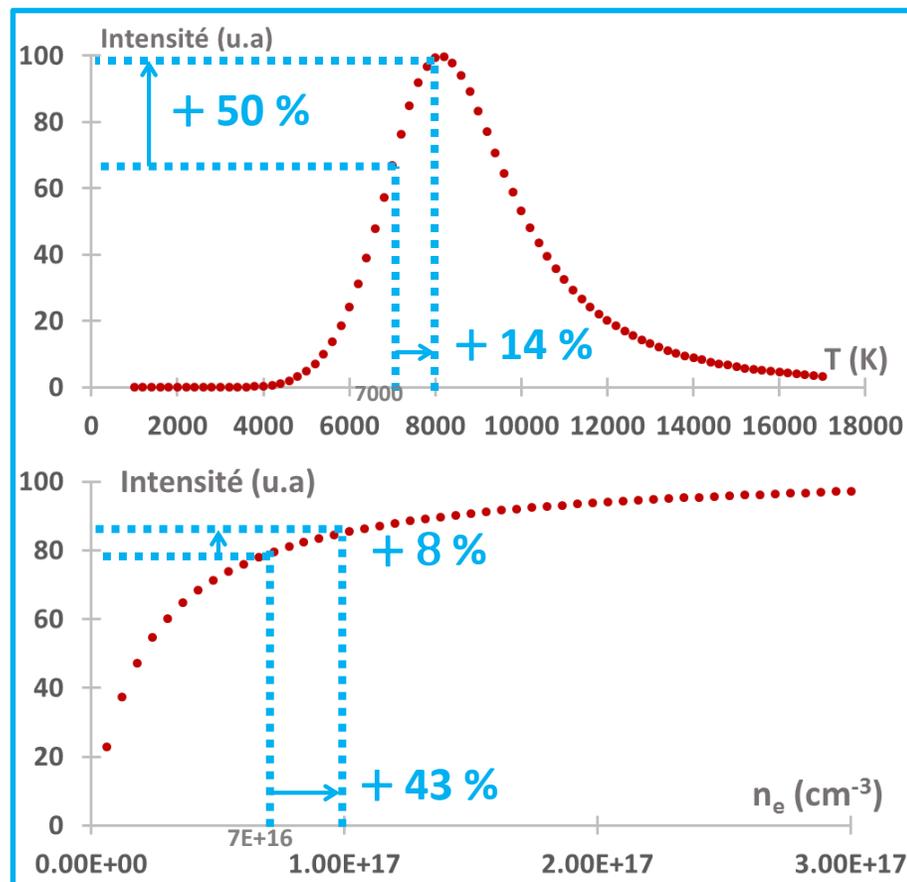
Température du plasma d'ablation

→ Corriger les droites d'étalonnage par la **masse ablatée (m_0)**, la **température (T)** et la **densité électronique (N_e)** du plasma.

$$\frac{I_{ij} (1 + S)}{B m_a} = f(c_{Fe}) = c_{Fe} F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} \frac{N_A}{M_{Fe}} g_i A_{ij}$$

$$B = \frac{1}{Z_{0,X}(T)} e^{\frac{-E_{i,X}}{k_B T}} \quad S = \frac{1}{n_e} \frac{2}{\Lambda^3} \frac{Z_{1,X}(T)}{Z_{0,X}(T)} \exp\left(\frac{-\Delta_Z}{k_B T}\right) \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Sensibilité de la raie de Fe à 404.58 nm ($E_{\text{sup}} = 4.55$ eV) aux fluctuations de T et n_e :



Grande variation de l'intensité en fonction de T à n_e constante ($8.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Faible variation de l'intensité en fonction de n_e à T constante (7500 K).



DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



Effets de matrice : de quoi parle-t-on ?

E. Rollin¹, J. Picard³, O. Musset², G. Legay³, J.-B. Sirven¹

¹ CEA, Direction des Energies, Département de Physico-Chimie

² Université Bourgogne Franche Comté, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne

³ CEA Valduc

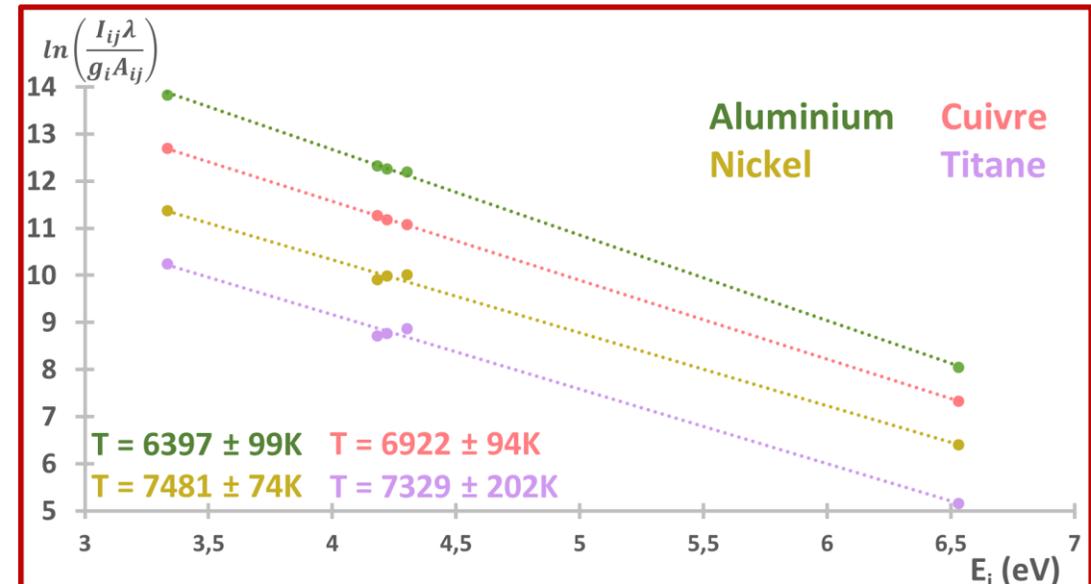
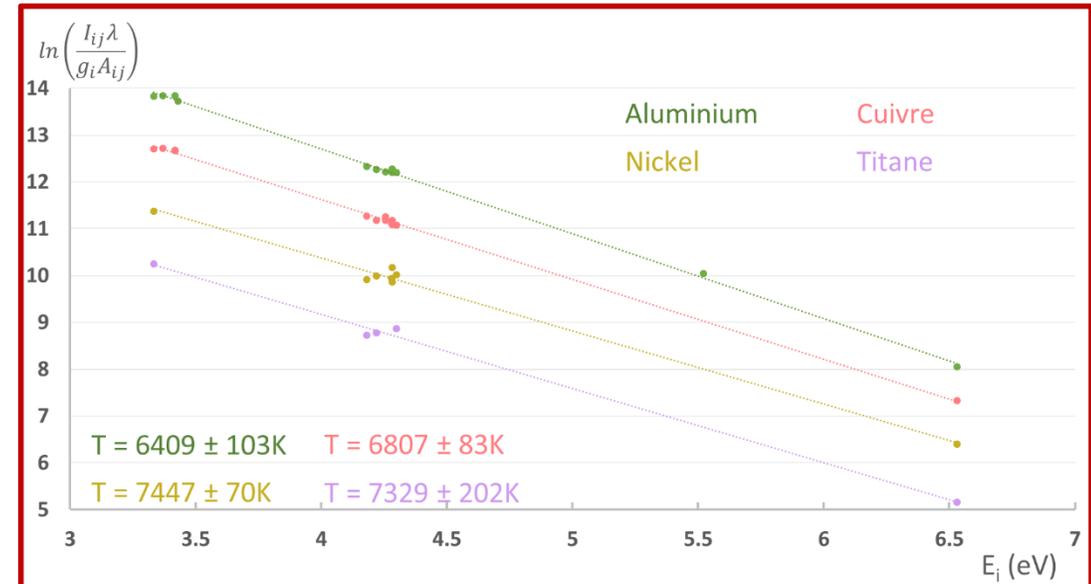
Quelles raies choisir ???

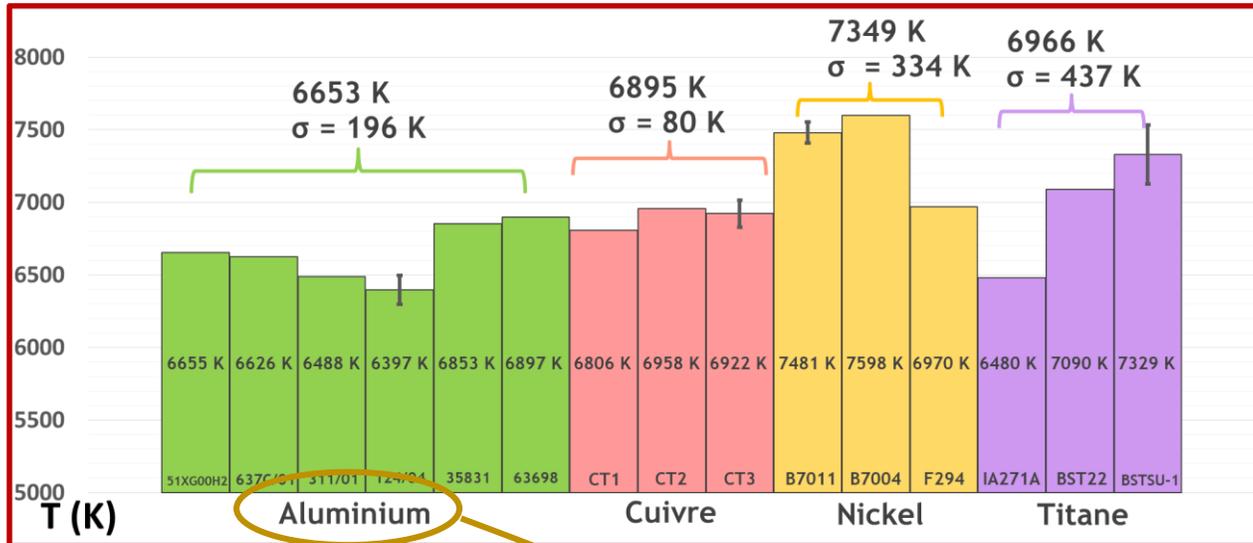
non interférées

non auto-absorbées

dont le gA est disponibleavec un ΔE_{sup} suffisantavec une certaine redondance pour une E_{sup} donnée

λ nm	E_j eV	E_i eV	gA 10^8 s^{-1}	Lines used for each matrix			
				Al	Cu	Ni	Ti
371.99	0	3.33	1.78	✓	✓	✓	✓
372.26	0.09	3.42	0.25	✗	✓	✗	✗
372.76	0.96	4.28	1.12	✓	✓	✓	✗
373.24	2.2	5.52	1.35	✓	✗	✗	✗
373.35	0.11	3.43	0.19	✓	✗	✗	✗
373.49	0.86	4.18	9.91	✓	✓	✓	✓
373.71	0.05	3.37	1.27	✓	✓	✗	✗
374.83	0.11	3.42	0.46	✓	✓	✗	✗
374.95	0.92	4.22	6.87	✓	✓	✓	✓
375.82	0.96	4.26	4.44	✓	✓	✗	✗
376.38	0.99	4.28	2.72	✓	✓	✓	✗
376.55	3.24	6.53	14.3	✓	✓	✓	✓
376.72	1.01	4.3	1.92	✓	✓	✓	✓
378.79	1.01	4.28	0.65	✓	✓	✓	✗
379.50	0.99	4.26	0.81	✗	✓	✗	✗



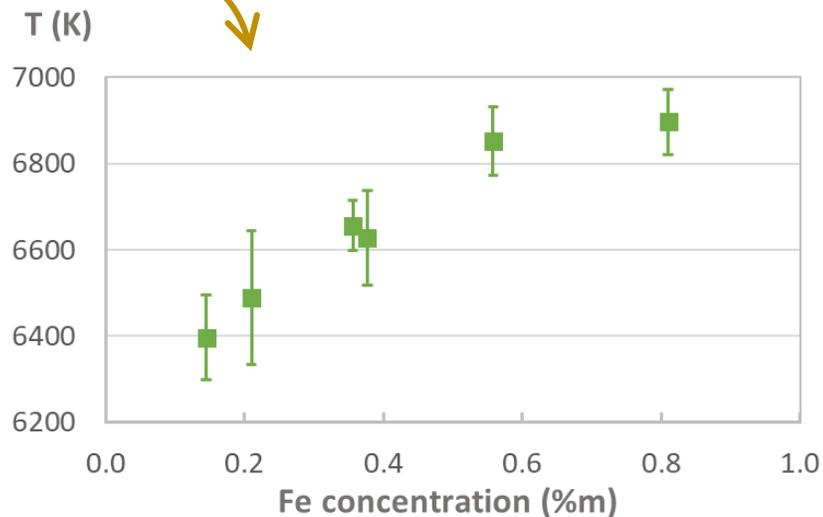


Grandes variations intra-matrices ;

Variations inter-matrices probables mais incertaines.

Probables biais de mesure : auto-absorption →

et interférences spectrales.



→ Grande influence de la composition globale des échantillons : concentration en fer et en autres impuretés.

Besoin d'une méthode standardisée :

- Traceur commun ;
- De concentration contrôlable ;
- À partir d'échantillons purs.

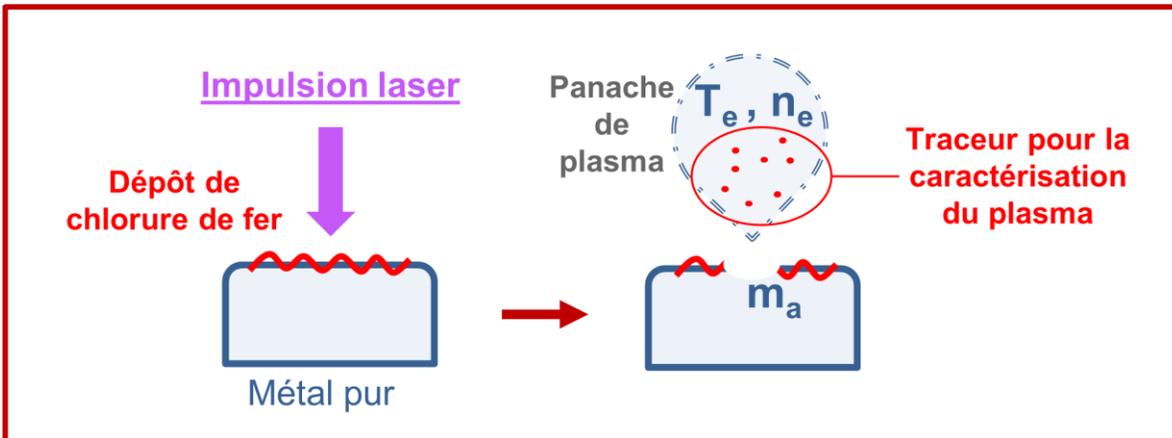
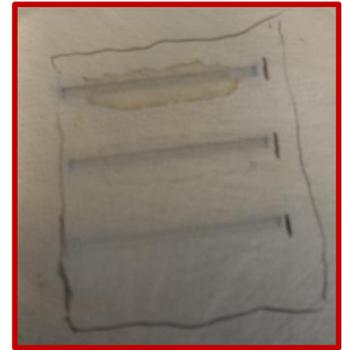
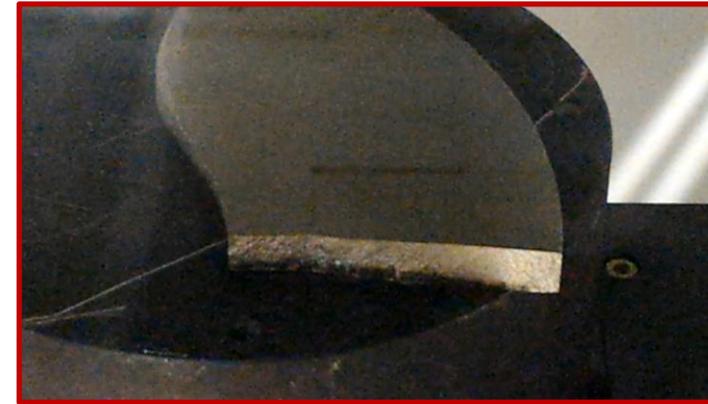
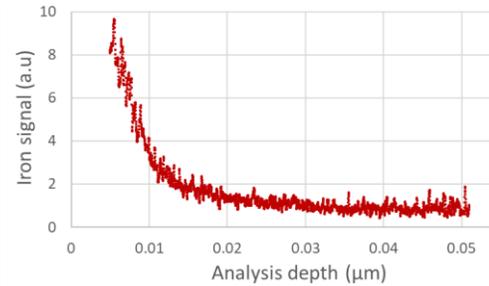
Dépôt et séchage de chlorure de fer à la surface d'un échantillon solide.

Acquisition de spectres LIBS.

Application des méthodes spectroscopiques de caractérisation du plasma.



Épaisseur du dépôt ~ 30 nm
(mesure GD-OES)



► Plusieurs points à vérifier :

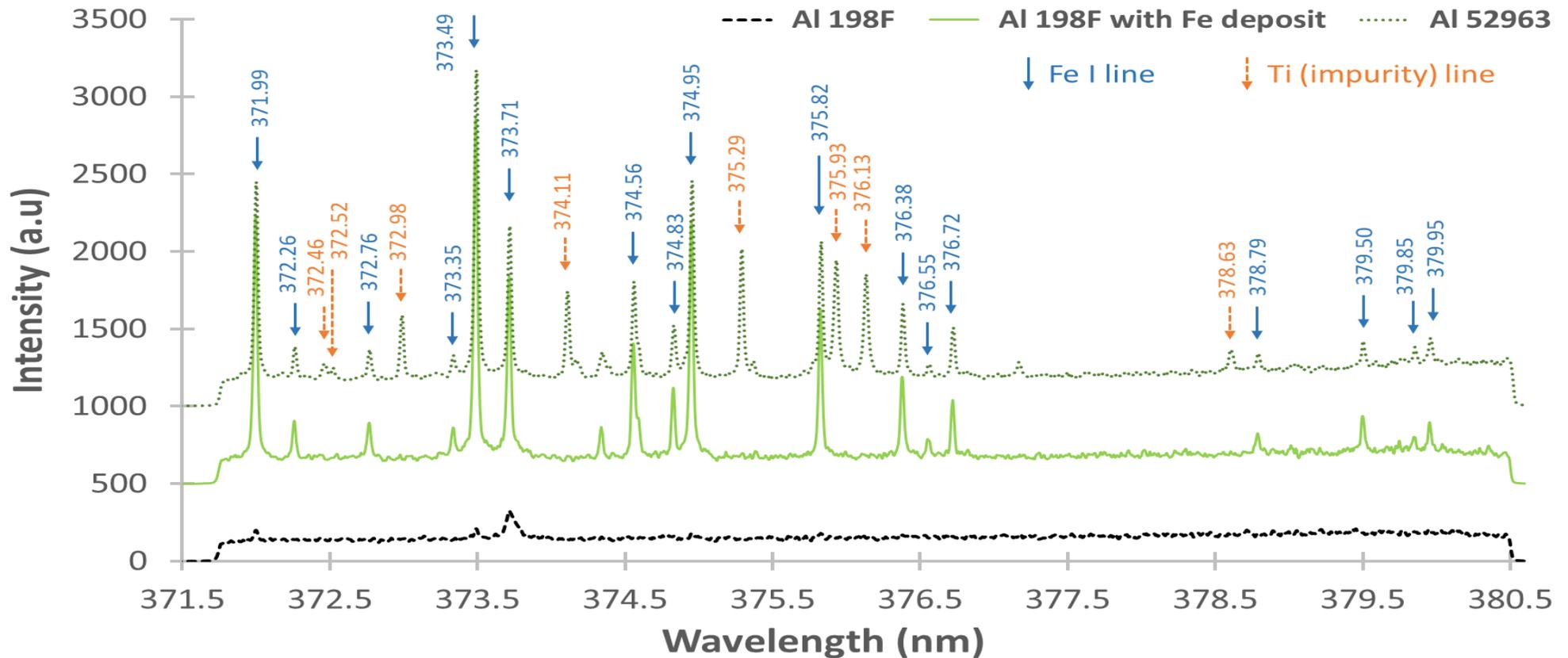
- Détectabilité des raies du fer ;
- Ablation inchangée par ajout de dépôt ;
- Plasma inchangé par ajout de dépôt.

► Vérification sur divers échantillons Cu et Al contenant du fer.

Á. Villaseñor et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 32, no. 3, pp. 587–596, Mar. 2017.

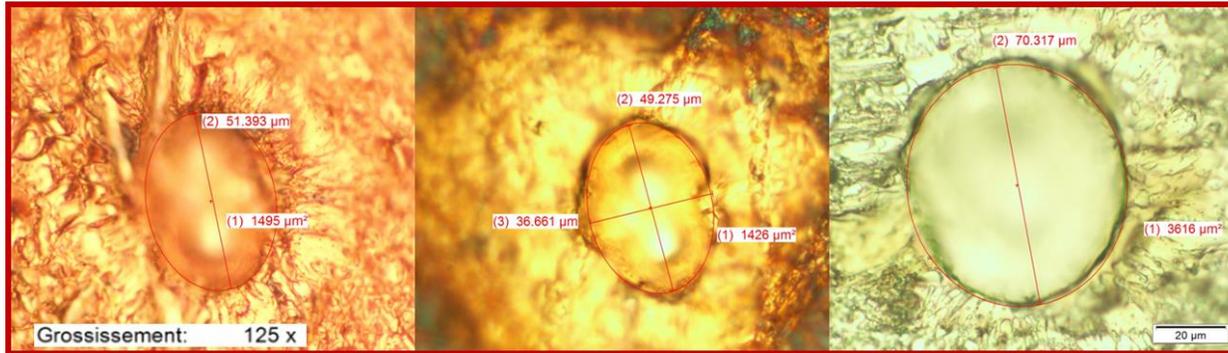
Á. Villaseñor et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 33, no. 7, pp. 1173–1183, Jul. 2018.

Les raies du fer sont-elles détectables ?



- ▶ Les raies du fer sont mesurables.
- ▶ L'usage d'un métal pur permet d'éviter les interférences spectrales avec des impuretés.

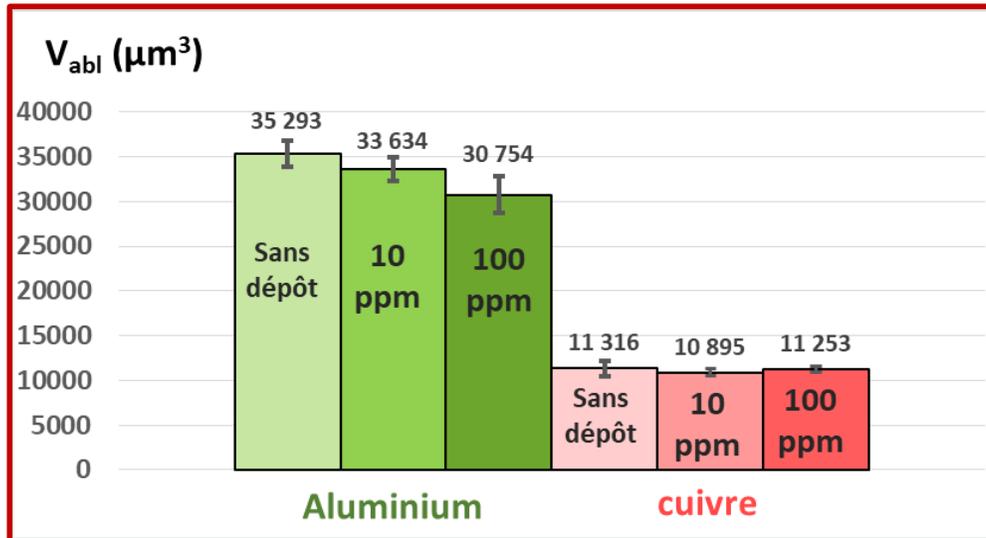
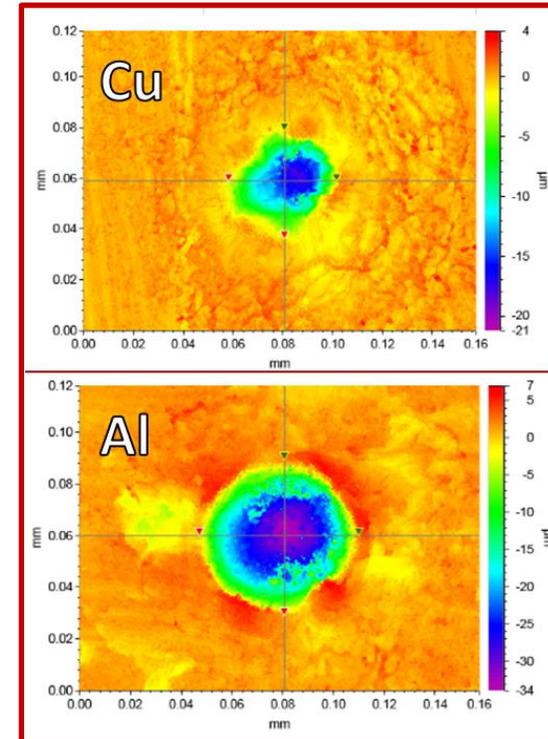
L'ablation est-elle modifiée par le dépôt ?



Cu pur

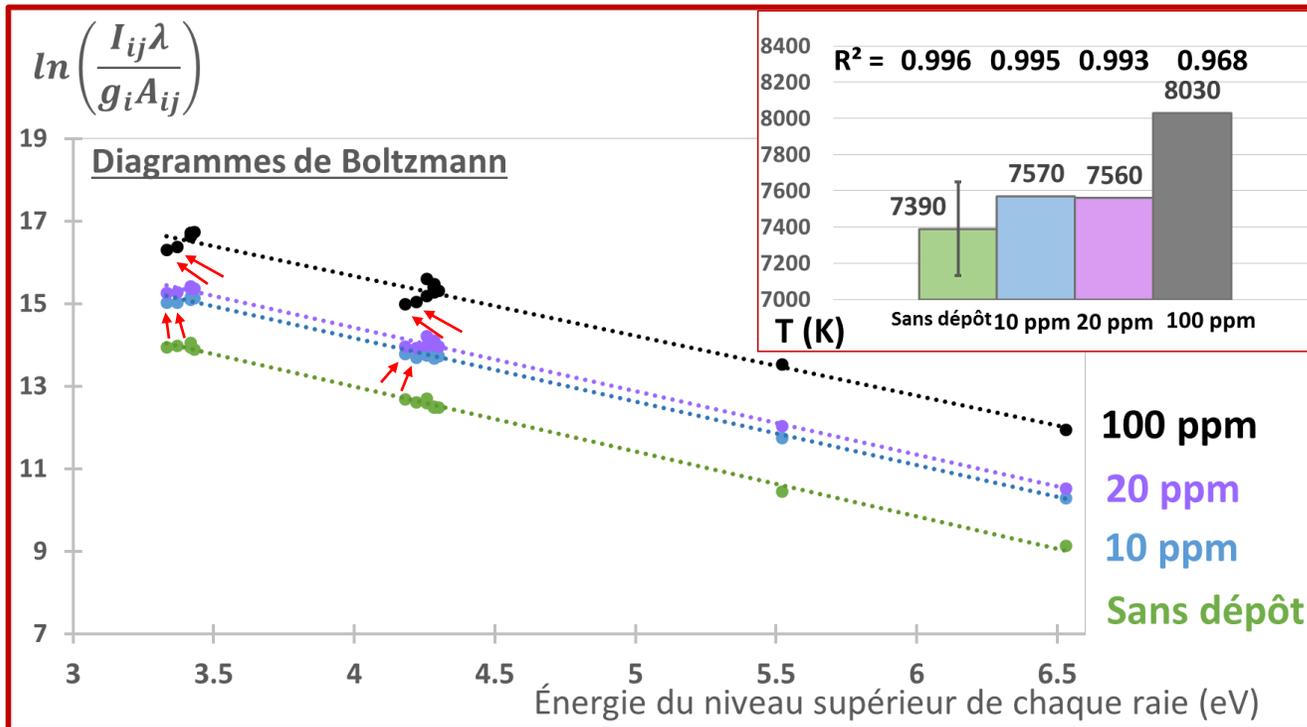
Cu & résidu FeCl_2

Al



- Ablation peu ou pas modifiée
 - Dépôt dilué suffisant pour mesurer les raies du fer.

Le plasma est-il modifié par le dépôt ?

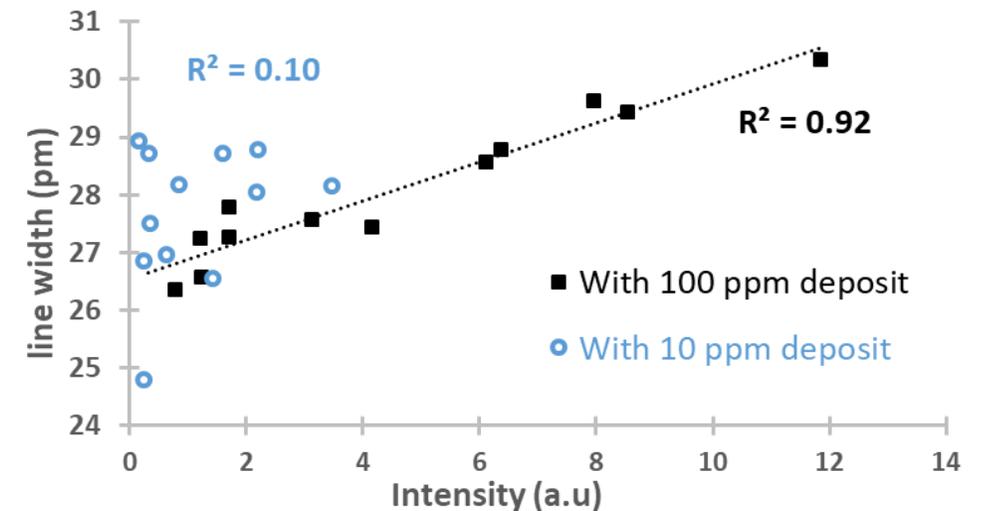


→ Biais de mesure probable.

► Températures différentes pour un même échantillon, corrélées à la concentration en fer...

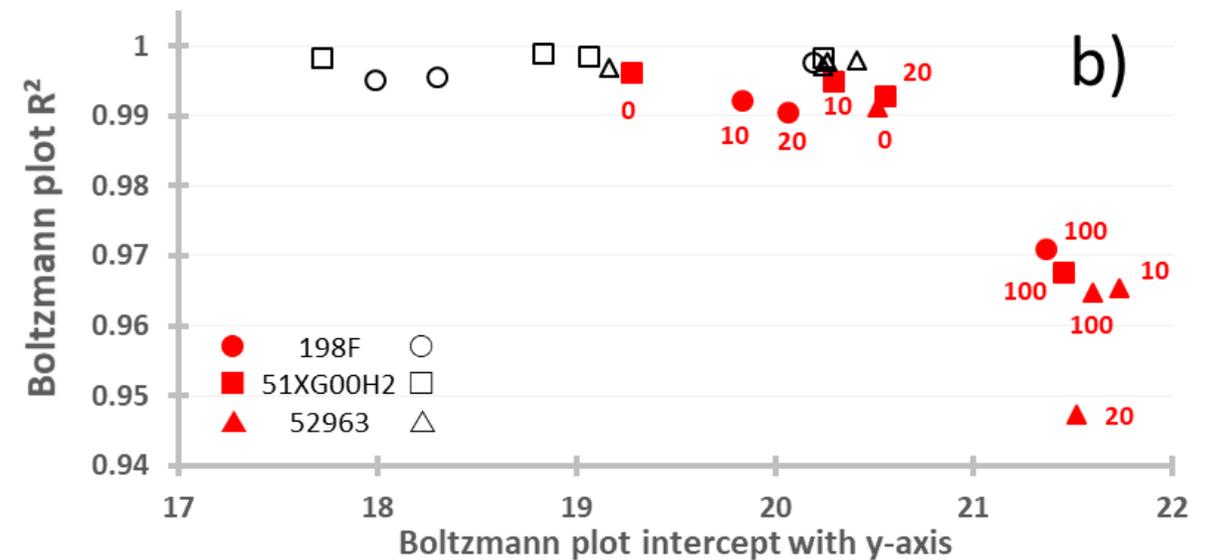
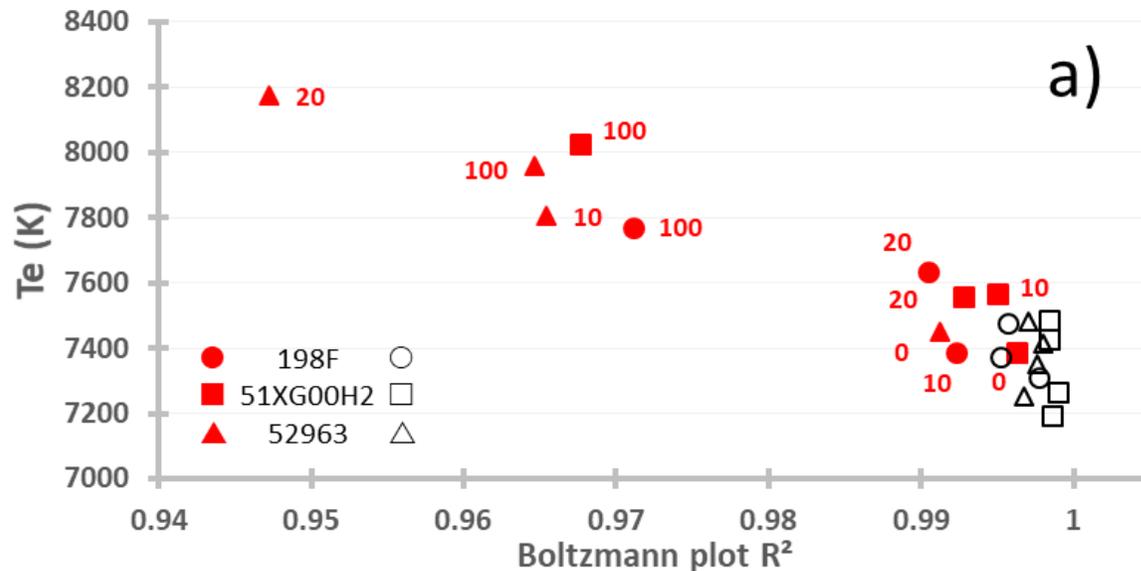
► Véritable écart ou biais de mesure ?

- Allure et linéarité des diagrammes dépendent de la concentration ;
- Indicateurs d'auto-absorption des raies les plus intenses.



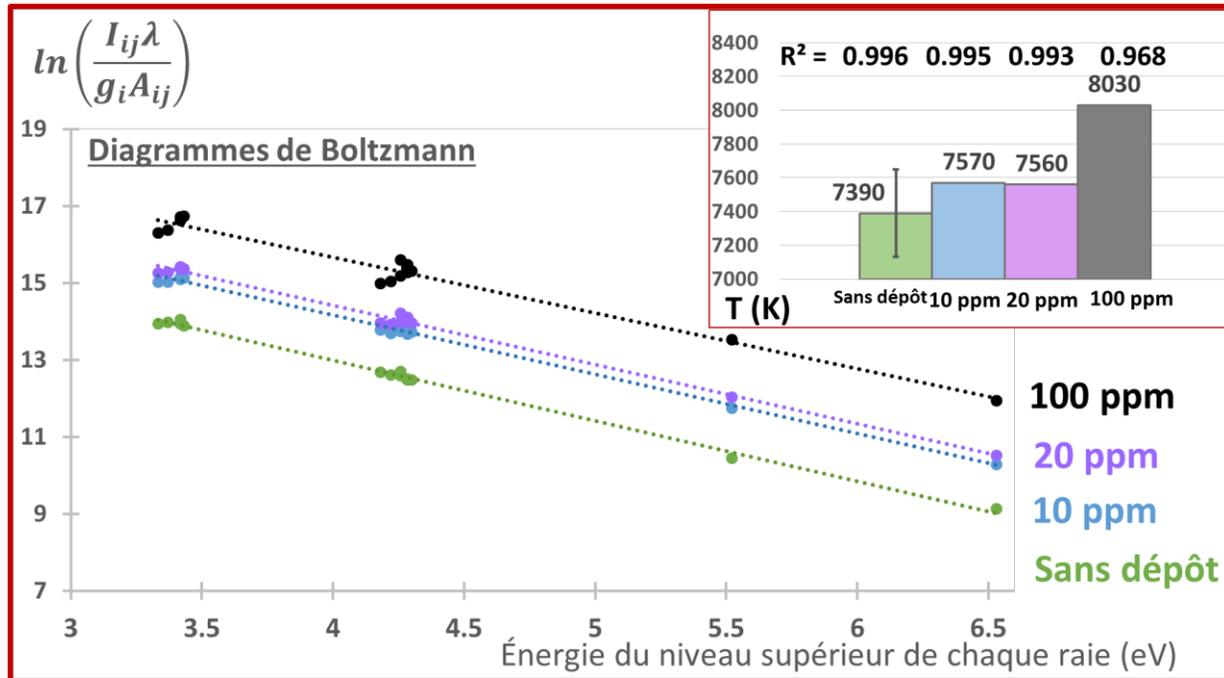
Le plasma est-il modifié par le dépôt ?

- ▶ Sélection des raies les moins sujettes aux biais \Leftrightarrow dont le gA est le plus faible.
- ▶ Élimination des $\approx 15\%$ des spectres les plus intenses issus des zones les plus concentrées du dépôt (coffee ring effect).

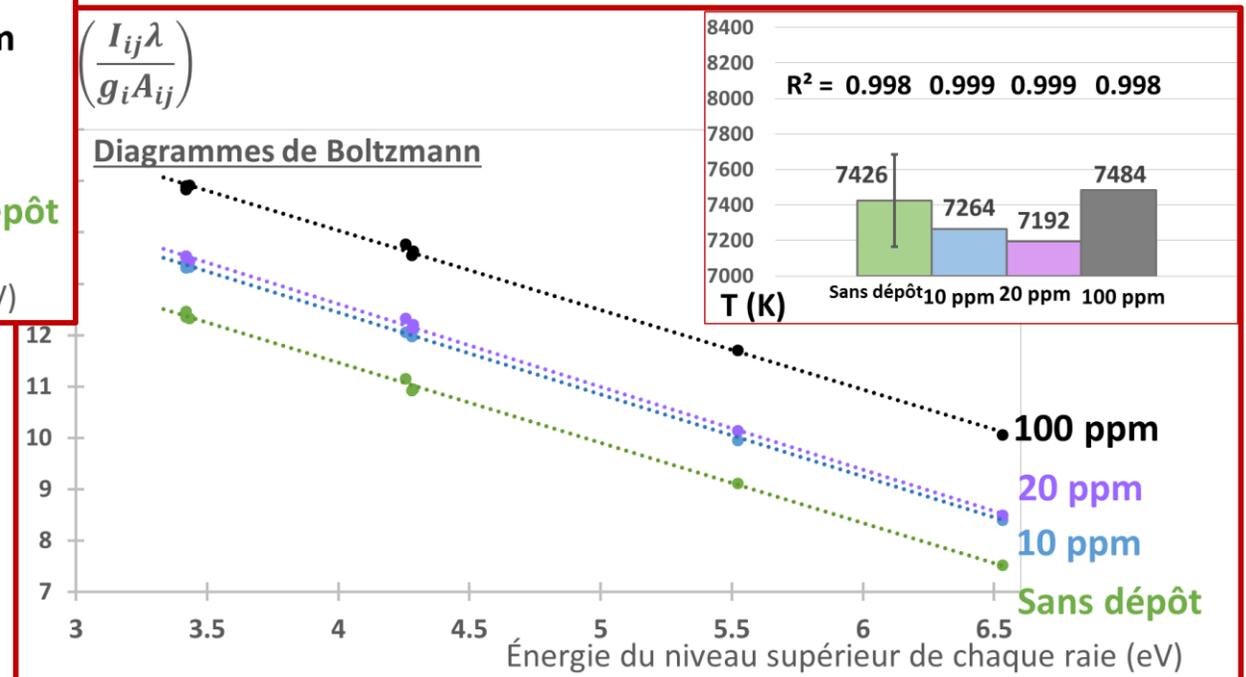


*Symboles ouverts = après sélection des raies et des spectres
Étiquettes = concentration du dépôt en ppm*

Le plasma est-il modifié par le dépôt ?



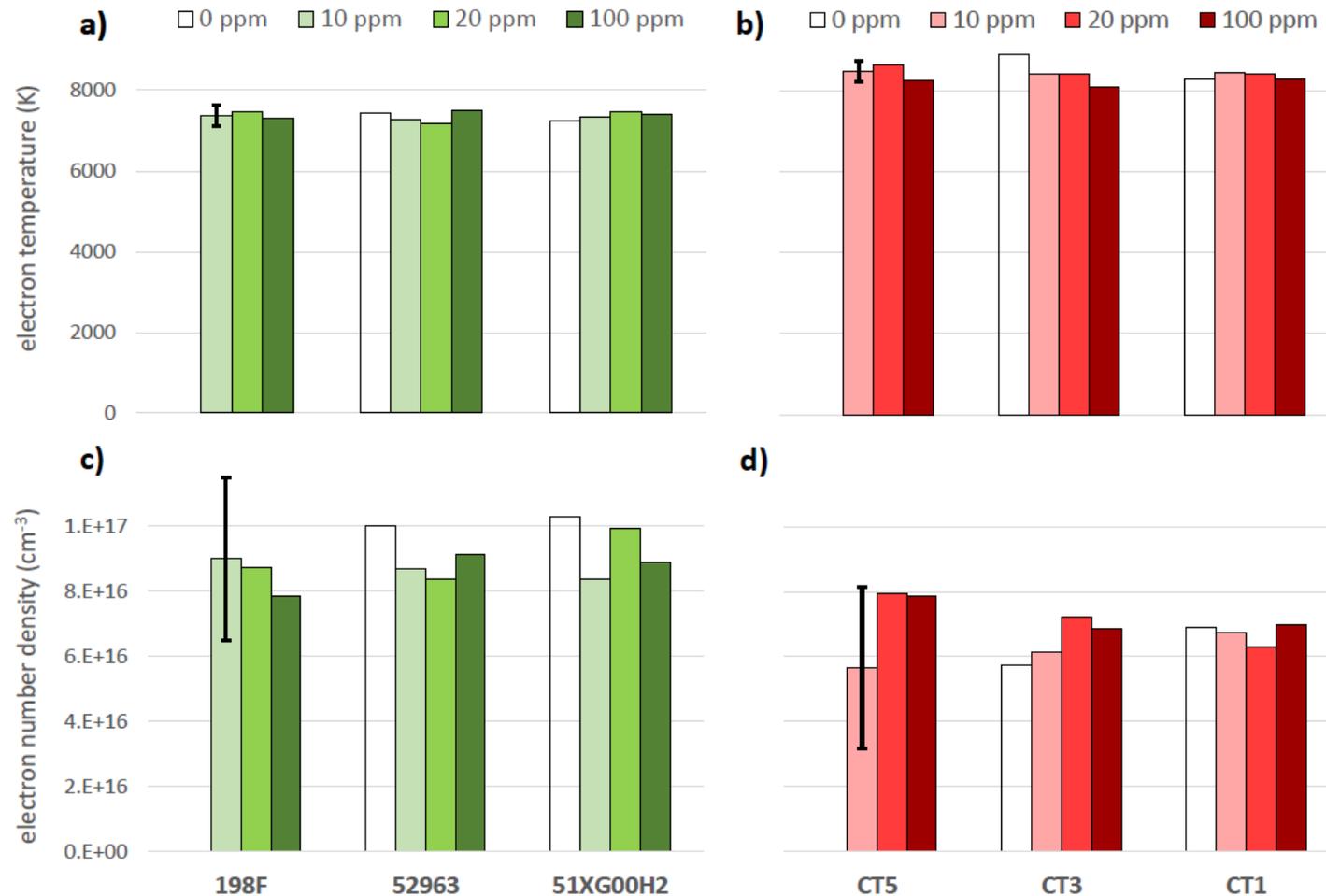
→ Pas significativement



Le plasma est-il modifié par le dépôt ?

Al

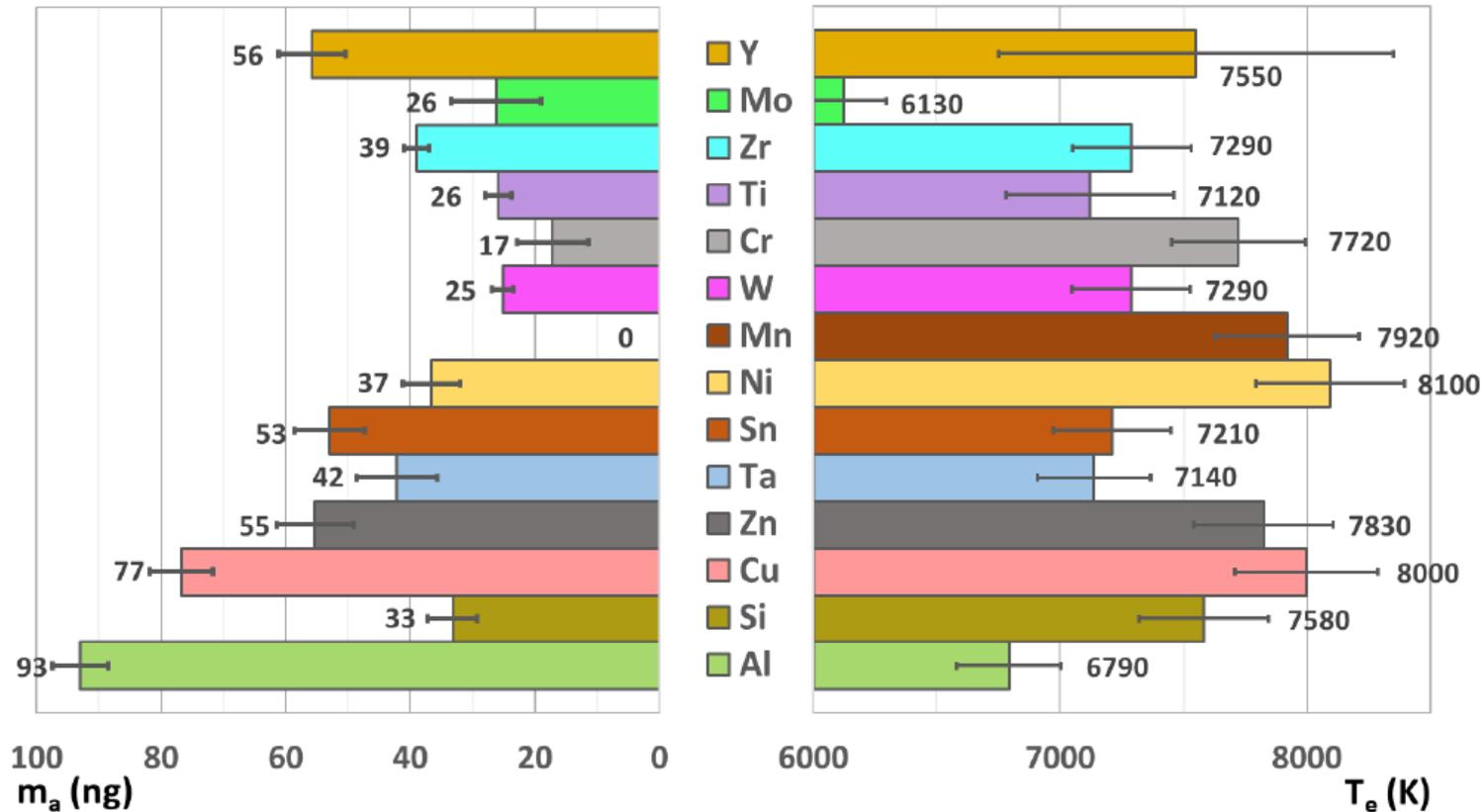
Cu



- ▶ 3 échantillons Al + 3 échantillons Cu ;
- ▶ 3 dépôts (10, 20, 100 ppm Fe)
- ▶ T_e : diagramme de Boltzmann
- ▶ n_e : Élargissement Stark
- ▶ Pas de différence significative avec et sans dépôt
- ▶ Effets de matrice mis en évidence entre Al et Cu.
- ▶ Usage possible d'un dépôt de fer pour caractériser le plasma issu de divers métaux purs, de manière standardisée.

Application à 14 métaux purs :

(m_a est mesurée par profilométrie interférométrique)



(attention : sélection des raies à revoir pour chaque métal)

	Variation observée	Variation relative	Effet de matrice
Masse ablatée	$[0 - 93] \pm 5$ ng	> 500 %	Fort
Température	$[6130 - 8000] \pm 250$ K	30 %	Significatif
Densité électronique	$[6 - 8] \pm 2.5 \cdot 10^{16}$ cm ⁻³ (pour 6 métaux)	30 %	Dans l'incertitude de mesure

Merci pour votre attention



<http://libs-france.com/theses>

E. Rollin et al., SAB 179 (2021) 106142



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THESE
Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Physique – Chimie

Par
Jessica PICARD

22 janvier 2015

Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères et plutonifères solides

Directeur de thèse
Olivier MUSSET

Jury

OMENETTO Nicoló, Professeur, University of Florida	Rapporteur
FATTAHI-VANANI Massoud, Professeur, Subatech	Rapporteur
MUSSET Olivier, Professeur, Université de Bourgogne	Directeur
OLTRA Roland, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bourgogne	Président
SIRVEN Jean-Baptiste, Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Examinateur
METIVIER Vincent, Enseignant-Chercheur, Subatech	Examinateur
CARDONA Danièle, Ingénieure, CEA Valduc	Invité
MAUCHIEN Patrick, Ingénieur, CEA Saclay	Invité

©2015

UBFC
UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

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

École doctorale n°553
Carnot-Pasteur

Doctorat de Physique

Par
Édouard ROLLIN

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

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

Composition du Jury :

Olivier FAUCHER	Professeur, ICB, Université Bourgogne Franche-Comté	Président du jury
Stéphane PELLERIN	Professeur, GREMI, Université d'Orléans	Rapporteur
Olivier FORNI	Directeur de recherche, IRAP	Rapporteur
Arnaud BULTEL	Maître de conférences, CORIA, Université de Rouen	Examinateur
Fabien POINTURIER	Ingénieur-chercheur, CEA DAM Ile-de-France	Examinateur
Olivier MUSSET	Professeur, ICB, Université Bourgogne Franche-Comté	Directeur de thèse
Jean-Baptiste SIRVEN	Ingénieur-chercheur, CEA Paris-Saclay	Invité
Guillaume LEGAY	Ingénieur-chercheur, CEA Valduc	Invité

La matrice d'un échantillon est définie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme les composants de l'échantillon autres que l'analyte [1]. Et l'effet de matrice d'une technique analytique désignent alors l'effet combiné de tous les composants autres que l'analyte sur la mesure de sa quantité. Chose que l'on peut visualiser, par exemple, sur des droites d'étalonnage de pente différente pour différentes matrices. En LIBS, ces effets se traduisent physiquement par une interaction laser-surface et laser-plasma dépendant de la nature du matériau analysé, et induisant des variations de masse ablatée, de température et de densité électroniques d'un échantillon à un autre. Sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, la caractérisation de ces trois paramètres permet donc en principe de s'affranchir de ces effets, et cette approche est à la base des méthodes de quantification sans étalonnage [2].

Contrairement à la masse ablatée qui peut être mesurée en observant les cratères, la température et la densité électroniques sont généralement déterminées par des méthodes spectroscopiques. Les plus répandues sont, pour Te, le graphe de Boltzmann, pour Ne, l'équation de Saha-Boltzmann ou l'élargissement Stark. Ces méthodes reposent sur la mesure de certaines raies bien choisies. Les critères de choix sont connus (énergie d'excitation, absence d'interférence, d'auto-absorption...) mais pas toujours simples à mettre en pratique. Cependant, les négliger peut conduire à des biais significatifs sur le plan analytique. De plus, le choix qui en résulte dépend justement de la matrice. C'est pourquoi, alors que les effets de matrice sont très souvent cités dans la littérature sur la LIBS, il est très difficile de trouver des données comparables de température et densité électronique d'une matrice à l'autre.

Cette présentation abordera trois questions, illustrées dans le cas des métaux. 1. Pourquoi s'attacher à caractériser précisément le plasma d'ablation laser ? 2. Quels sont les écueils à éviter ? 3. Quelle est l'étendue réelle des effets de matrice ? Pour y répondre, nous introduirons la méthode standardisée de caractérisation du plasma que nous avons mise au point, méthode basée sur un dépôt d'électrolyte en surface de l'échantillon [3].

Références

- [1] "IUPAC Gold Book." [Online]. Available: <https://goldbook.iupac.org>. [Accessed: 04-Apr-2022].
- [2] D. W. Hahn and N. Omenetto, Appl. Spectrosc. 66, 347 (2012).
- [3] E. Rollin et al., Spectrochim. Acta Part B 179, 106142 (2021).