



**HAL**  
open science

## Une nouvelle approche de détermination de la composition stoechiométrique de nanopoudres

Christophe Dutouquet

► **To cite this version:**

Christophe Dutouquet. Une nouvelle approche de détermination de la composition stoechiométrique de nanopoudres. Rapport Scientifique INERIS, 2016, 2015-2016, pp.22-23. ineris-01869618

**HAL Id: ineris-01869618**

**<https://ineris.hal.science/ineris-01869618>**

Submitted on 6 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNE NOUVELLE APPROCHE DE DÉTERMINATION de la composition stœchiométrique de nanopoudres

## RÉFÉRENCES

- [1] D. W. Hahn and N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community*, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335-366
- [2] D. W. Hahn and N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields*, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347-473
- [3] M. Boudhid, J. Hermann and C. Dutouquet, *Compositional analysis of aerosols using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy*, *Analytical Chemistry* 88 (2016) 4029-4035

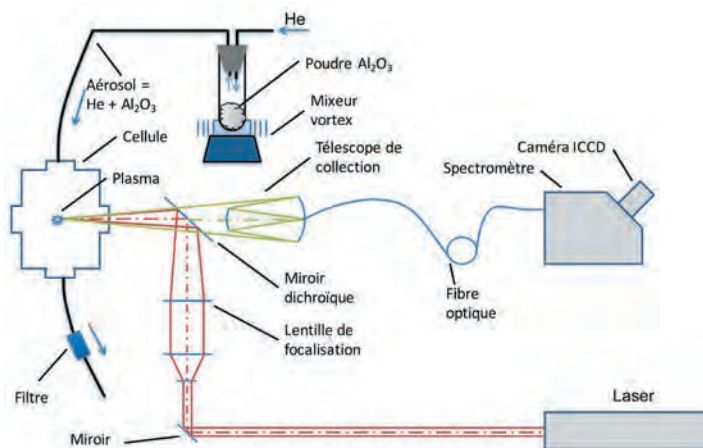
Les nanotechnologies sont considérées comme l'industrie du XXI<sup>e</sup> siècle. Très souvent, le développement de nanomatériaux implique en premier lieu la synthèse de nanoparticules. Celles-ci servent de briques élémentaires à la fabrication de matériaux aux propriétés avancées optiques, mécaniques, électriques, thermiques ou autre. L'avènement des nano-objets, de leurs agrégats et de leurs agglomérats nécessite une métrologie adaptée. Les procédés de fabrication requièrent le développement de nouveaux instruments permettant une analyse en ligne, en temps réel des caractéristiques des nanopoudres produites. La composition stœchiométrique des poudres est un exemple de paramètre qu'il peut être avantageux de suivre en temps réel sur la ligne de production afin d'obtenir un produit avec la composition chimique attendue.

La technique [1][2] LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) a été sélectionnée pour l'accomplissement de cette tâche. Elle consiste à focaliser un laser impulsionnel sur un échantillon à analyser qu'il soit sous forme solide, liquide, gaz ou aérosol. Au point de focalisation, la matière est très fortement chauffée, provoquant l'allumage d'un plasma. La lumière

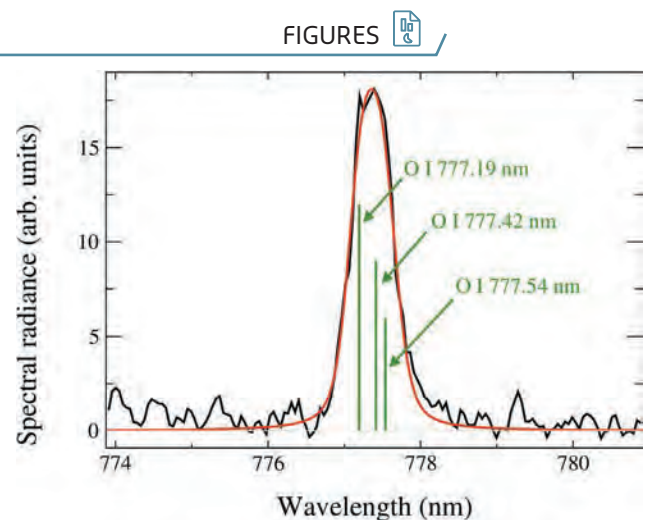
émise par ce dernier peut être analysée par spectroscopie d'émission et permet d'identifier tous les éléments chimiques présents dans le matériau sondé. Quasiment tous les éléments peuvent être détectés. Cette technique ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. De plus, elle est non intrusive de par son caractère tout optique. Elle permet donc de réaliser des analyses *in situ*. Cela présente un avantage pour le contrôle de procédé. Un accès optique suffit à accéder à la matière à analyser. Cette analyse est potentiellement rapide, de quelques secondes à quelques minutes selon le nombre de tirs laser nécessaires à l'obtention d'un signal exploitable. Un système basé sur cette technique permet de déterminer (1) la nature chimique élémentaire de la matière analysée et (2) les concentrations en masse *in situ* et en temps réel des différents éléments. Le signal LIBS se présente sous la forme d'un spectre de raies atomique.

## Une analyse LIBS sans calibration

Le plus souvent, la technique LIBS, pour être opérationnelle, nécessite une calibration. Des échantillons parfaitement connus, des étalons,



**Fig1** Dispositif expérimental



**Fig2** Spectre de raies de l'aluminium

FIGURES



Nanopowders are very often used as basic building blocks to elaborate nanostructured materials displaying enhanced functionalities. With the advent of nanoparticle production, the need for an appropriate metrology allowing real-time and in-situ monitoring has risen. The LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) technique is deemed as a potential candidate for on-site control of the stoichiometry of composite nanopowders. With this aim in view, nanosecond duration laser pulses were focused inside a flow cell where an aerosol of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles was circulating at atmospheric pressure with helium as a background gas. Using LIBS, emission lines of aluminum and oxygen were recorded to infer the relative abundances of aluminum and oxygen in the powder. Such measurements usually require the calibration of the LIBS system. In these experiments, line simulation assuming local thermodynamic equilibrium was employed to successfully determine powder stoichiometry without LIBS calibration.

des poudres peut être déduite avec précision sans calibration. Une telle méthode pourrait donc être d'intérêt pour le contrôle de procédés.

doivent être analysés pour constituer une courbe d'étalonnage. Cette méthode, quoique très utilisée, présente des faiblesses. En effet, la composition de l'échantillon à analyser doit être proche de celle des étalons, sans quoi les mesures peuvent être faussées. C'est pourquoi une nouvelle approche de détermination de la composition stœchiométrique de nanopoudres a été proposée en recourant à une analyse LIBS sans calibration [3] (Fig1). Les conditions d'une analyse sur un procédé de production ont été reproduites en laboratoire. Pour ce faire, des poudres d'alumine ont été aérosolisées dans un flux d'hélium. Les procédés de fabrication utilisent souvent des gaz tampons inertes. Le flux de gaz avec les particules en suspension est alors acheminé vers une cellule pourvue de visée optiques. Des impulsions laser très énergétiques de durée nanosecondes sont alors focalisées au centre de la cellule créant ainsi le plasma à analyser. Des spectres d'émission expérimentaux contenant les raies atomiques sont alors enregistrés.

Au stade du traitement des données, les spectres expérimentaux sont comparés à la luminance spectrale d'un plasma en équilibre thermodynamique local (ETL) en utilisant un algorithme itératif développé au laboratoire LP3 (Laser, plasma et procédés photoniques) à Marseille. Dans les conditions de l'ETL, les lois de la physique statistique à l'équilibre s'appliquent et les caractéristiques du plasma sont déterminées par sa seule température. Les rapports des intensités totales des raies des différents éléments contenus dans le signal LIBS (Fig2 et

Fig3) peuvent être reliés aux densités d'espèces présentes dans le plasma par des lois connues. Celles-ci permettent par exemple de calculer les concentrations relatives de chaque élément. Pour aller encore plus loin dans la compréhension des travaux menés, il faut noter que les plasmas induits par laser ont un caractère transitoire. Leur durée de vie est d'environ 100  $\mu\text{s}$  pour une taille de quelques millimètres. L'enregistrement du signal LIBS nécessite donc une résolution temporelle adéquate avec deux paramètres importants. Le premier, le délai d'acquisition, représente le temps écoulé entre le tir laser et le début de l'enregistrement du signal par le détecteur. Le second, la porte d'intégration, est la durée pendant laquelle l'émission du plasma induit par laser est enregistrée.

## Résultats

Ainsi, au cours des expériences décrites ci-dessus, l'étude des spectres a montré que l'équilibre thermodynamique local n'était réalisé que sur des fenêtres temporelles limitées. Ainsi, la stœchiométrie de l'alumine a pu être déterminée avec une précision de 10 % lorsque le plasma était à l'équilibre thermodynamique local soit 1.3 microsecondes après le tir laser avec un temps d'intégration de 500 ns. Les choix de ces paramètres sont donc primordiaux.

Cette étude met en évidence deux faits. Elle montre que le plasma induit par laser peut atteindre l'équilibre thermodynamique local dans une fenêtre temporelle bien déterminée. Elle montre également que dans ces conditions, la composition

## FIGURES

Fig3 Spectre de raies de l'oxygène

