HAL
open science

Développement de l'ablation laser en champ proche couplée à l'ICP-MS pour l'analyse élémentaire et isotopique sub-micrométrique d'échantillons solides

Fredéric Chartier, Arnaud Etcheberry, J.-L. Lacour, Michel Tabarant, Alexandre Semerok, Thomas Vercouter, Hicham Maskrot, Damien Aureau

To cite this version:

Fredéric Chartier, Arnaud Etcheberry, J.-L. Lacour, Michel Tabarant, Alexandre Semerok, et al.. Développement de l'ablation laser en champ proche couplée à l'ICP-MS pour l'analyse élémentaire et isotopique sub-micrométrique d'échantillons solides. ED 388 - Ecole doctorale: Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre, Paris VI, May 2015, Paris, France. cea-02499895

HAL Id: cea-02499895

https://cea.hal.science/cea-02499895

Submitted on 5 Mar 2020

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

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

Développement de l'ablation laser en champ proche couplée à l'ICP-MS pour l'analyse élémentaire et isotopique sub-micrométrique d'échantillons solides

Chirelle JABBOUR[1]

Directeur de thèse : Frédéric CHARTIER[1] Co-Directeur : Arnaud ETCHEBERRY[2]

Jean Luc LACOUR[1], Michel TABARANT[1], Alexandre SEMEROK[1], Thomas VERCOUTER[1], Hicham MASKROT[1]
Damien AUREAU[2]

Début thèse : Décembre 2013 Ecole doctorale : ED 388 - Paris VI

(1) CEA, DEN, DANS, Département de physico-chimie, Gif-sur-Yvette
(2) Institut Lavoisier, Université Versailles Saint Quentin

Contexte et objectifs

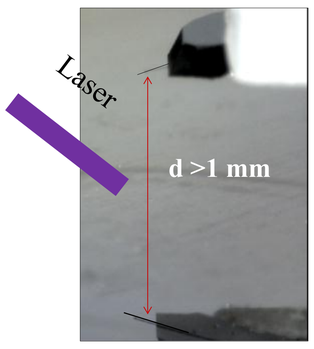
Les techniques d'analyse à résolution latérale nanométrique sont indispensables pour la nano imagerie et la nano caractérisation dans de nombreux domaines de recherche; comme ceux des matériaux (étude d'homogénéité, étude des mécanismes de corrosion), des sciences du vivant et des sciences de la terre…

L'ablation laser en champ proche couplée à l'ICP-MS permet d'obtenir une résolution latérale à l'échelle nanométrique contrairement à l'ablation classique qui est limitée par la diffraction de la lumière (Critère de Rayleigh) et par conséquent une résolution latérale limitée à quelques µm.

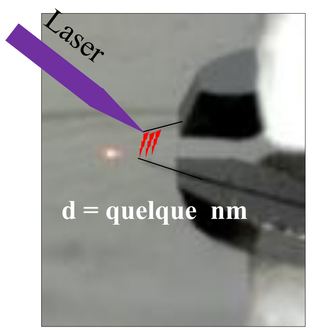
Les travaux sur ce sujet sont peu abondants. Cette thèse vise à répondre aux besoins d'analyse qualitative et quantitative à l'échelle sub-micrométrique en utilisant une méthode d'analyse et de cartographie élémentaire innovante qui combine un laser, un microscope à force atomique AFM et un ICP-MS haute résolution.

Démarche

Principe

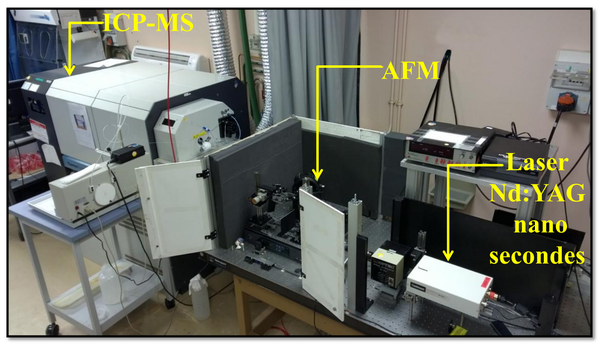


Pas d'effet de la pointe sur le laser (pas d'ablation)

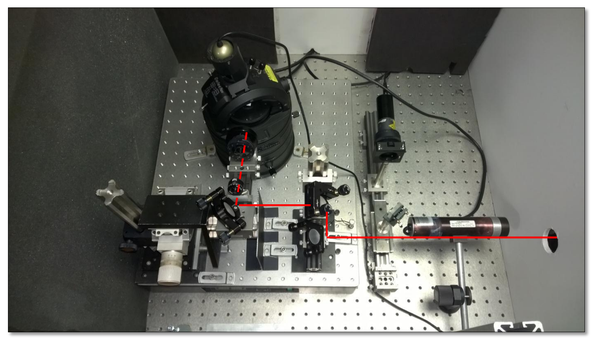


Energie concentrée, grâce à la pointe : ablation en champ proche

Instrumentation



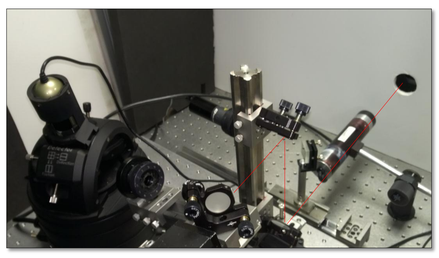
Montage général de l'installation



Trajet optique du laser

L'AFM permet

- la gestion de la position de la pointe pour l'ablation en champ proche.
- la caractérisation de la zone ablatée avant et après l'irradiation laser.

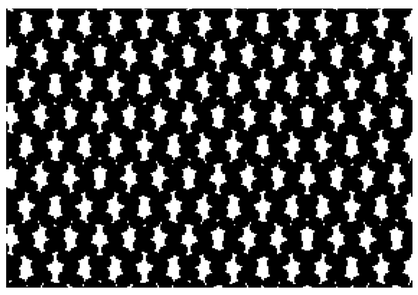


Résultats et discussions

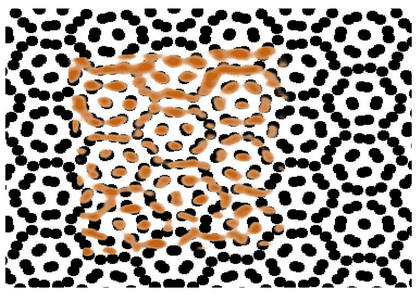
Des essais d'ablation ont été faits avec quatre types de pointes de différents diamètres : diamant dopé (100 à 150 nm et 200 à 300 nm), platine (30 nm), silicium (20 nm) et or (10 nm). Les essais sont faits avec un faisceau laser non focalisé (taille du spot ~ 2 mm, Fluence ~ 10 mJ/cm² << Fluence seuil d'ablation des matériaux d'intérêt). Une ablation a été mise en évidence uniquement avec une pointe en diamant dopé pour une distance d: pointe-échantillon allant de 10 à 25 nm (valeurs testées jusqu'à présent).

Simulation entre vitesse de balayage de la pointe et la fréquence du laser

•*Simulation*

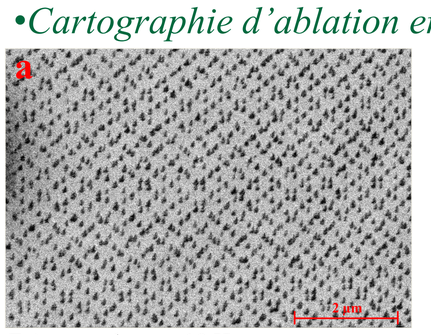


Fréquence laser =10 Hz
Vitesse de balayage = 2 lignes / seconde

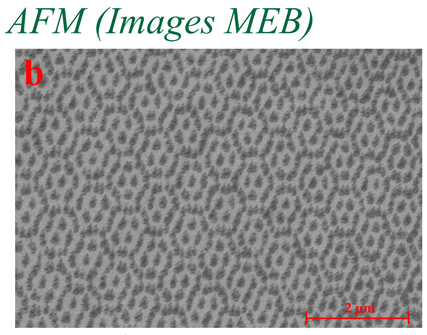


Fréquence laser = 5 Hz
Vitesse de balayage = 2 lignes / seconde,
(Les points oranges correspondent à la répartition des cratères dans une zone de la cartographie b)

•*Cartographie d'ablation en AFM (Images MEB)*



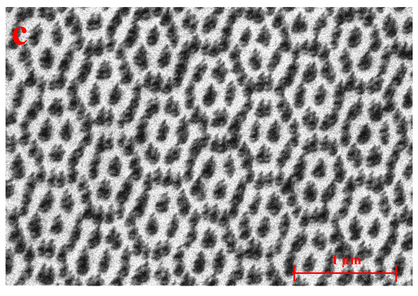
Fréquence laser = 10 Hz
Vitesse de balayage = 2 lignes / seconde



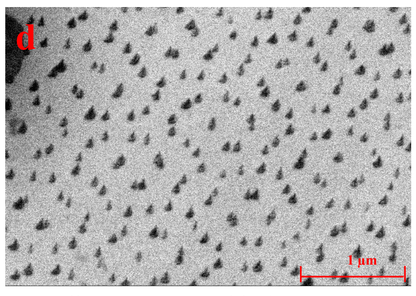
Fréquence laser = 5 Hz
Vitesse de balayage = 2 lignes / seconde

Les résultats obtenus en changeant la fréquence du laser sont similaires aux données de la simulation théorique (a et b).

Résolution

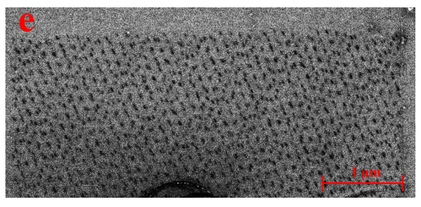


512 lignes par zone ablatée 10 µm

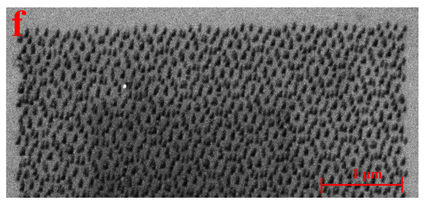


256 lignes par zone ablatée 10 µm

Dimension de la pointe



Diamètre pointe = 100 - 150 nm

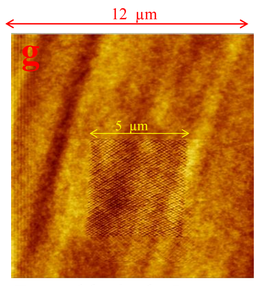


Diamètre pointe = 200 - 300 nm

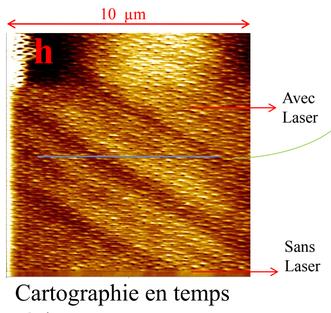
Le nombre de lignes des cartographies, le nombre d'impacts laser et le nombre de cratères font varier proportionnellement la résolution mais la forme des motifs ainsi que la répartition des cratères ne changent pas (c et d).

Cartographies avec l'AFM

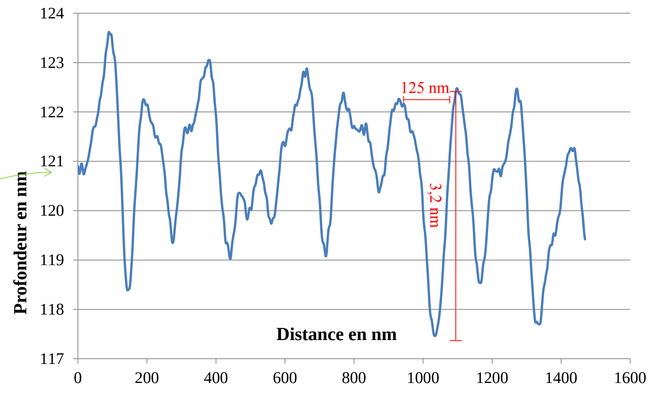
Wafer Si, f =10 Hz, d(pointe-échantillon) = 10 nm



Zone ablatée de 5 µm



Cartographie en temps réel



Profil d'une ligne de cratères de la cartographie h

Conditions	Wafer Si - Pointe diamant (100 à 150 nm)	Wafer Si-Pointe diamant (200 à 300 nm)	Miroir Au-diamant (200 à 300 nm)
Diamètre du cratère (nm)	90 à 100	260 à 280	260 à 280
Profondeur du cratère par tir (nm)	3 à 5	3 à 5	11 à 15
Quantité de matière ablatée par cratère (fg)	~ 0.02	~ 0.2	~ 5
Nombre d'atomes par cratère	~ 525 000	~ 4 000 000	~ 110 000 000

Tableau des données quantitatives d'un cratère suivant la nature pointe-échantillon

Le diamètre du cratère est dépendant de la taille de la pointe; la profondeur du cratère est indépendante de la taille de la pointe mais dépendante de la nature de l'échantillon.

Perspectives

- ❑ Poursuite de l'étude multiparamétrique de l'ablation en champ proche pour les échantillons : wafer silicium et miroir d'or.
- ❑ Etude de l'ablation en champ proche avec un laser Titane-Sapphire femto secondes.
- ❑ Caractérisation des particules (masse, granulométrie et forme..).
- ❑ Modélisation du champ proche en ablation laser.
- ❑ Développement d'une cellule d'ablation en champ proche, de l'interface AFM/ICP-MS (en cours) et d'une méthode d'analyse élémentaire par ICP-MS.

Journée Scientifique de l'école doctorale ED 388 – 28 Mai 2015