

# Caractérisation de l'efficacité d'ablation et des propriétés du plasma au cours du temps pour un échantillon de fer

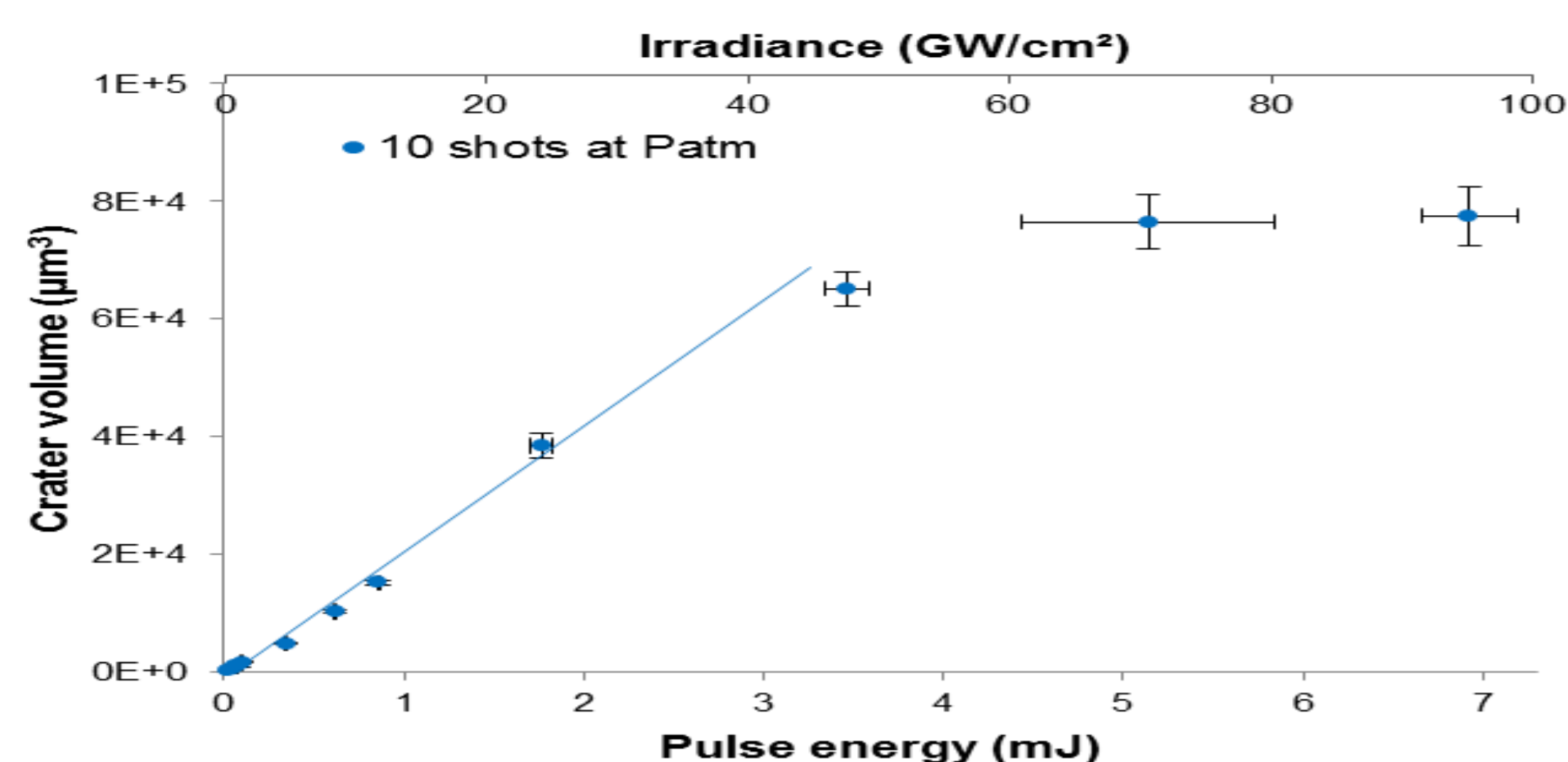
M. El Rakwe<sup>a</sup>, J.-B. Sirven<sup>a</sup>, G. Moutiers<sup>a</sup>, D.N. Rutledge<sup>b</sup>

<sup>a</sup>CEA, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup>AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France.

## CONTEXTE

En LIBS, le signal dépend de différentes variables issues de l'interaction laser/matière, principalement la quantité de matière ablatée et la température du plasma [1, 2]. Plusieurs études déjà publiées suggèrent que les processus d'ablation laser jouent un rôle prépondérant par rapport aux variations de température du plasma [3, 4]. D'autre part, pour l'analyse quantitative par LIBS, maximiser le rapport signal sur fond d'une raie donnée en jouant sur le délai de la mesure revient à se ramener à des conditions de température électronique proche (voir par exemple [5]). Par conséquent, l'ablation laser demeure la principale variable à maîtriser.



J.Picard. Correlation between Laser Ablation Parameters and Craters Characteristics in LIBS Experiments, EMSLIBS 2013 [6].

À Pression Atmosphérique  
Entre 0-40 GW / cm<sup>2</sup> : augmentation linéaire du volume ablaté avec l'énergie

% Energie pour l'ablation constant  
% Energie pour le chauffage du plasma constant } *Autorégulation?? [4]*

Au-delà de ~ 40 GW / cm<sup>2</sup> : saturation du volume de cratère

L'autorégulation favoriserait la maîtrise du signal LIBS et serait ainsi mieux adaptée à l'analyse quantitative que le régime de saturation, dans lequel le surplus d'énergie sert à chauffer davantage le plasma, faisant varier le signal de manière moins contrôlée.

## OBJECTIF ET DEMARCHE

**OBJECTIF:** caractériser l'équilibre entre l'ablation laser et les processus de chauffage du plasma, et déterminer le point de fonctionnement optimum pour l'analyse quantitative par LIBS.

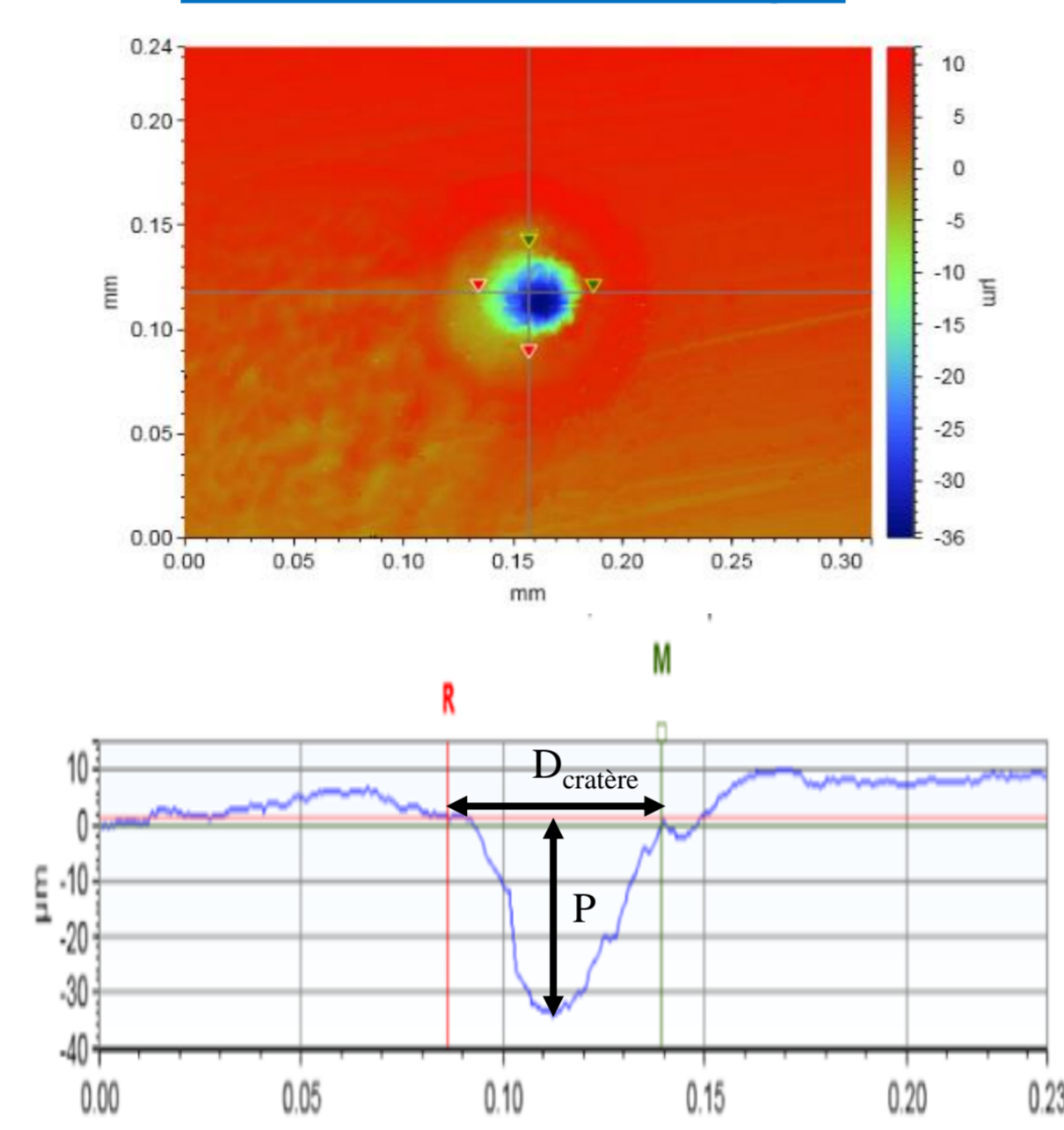
**DEMARCHE:** caractérisation conjointe de l'ablation et des caractéristiques du plasma au cours du temps.

## RÉSULTATS

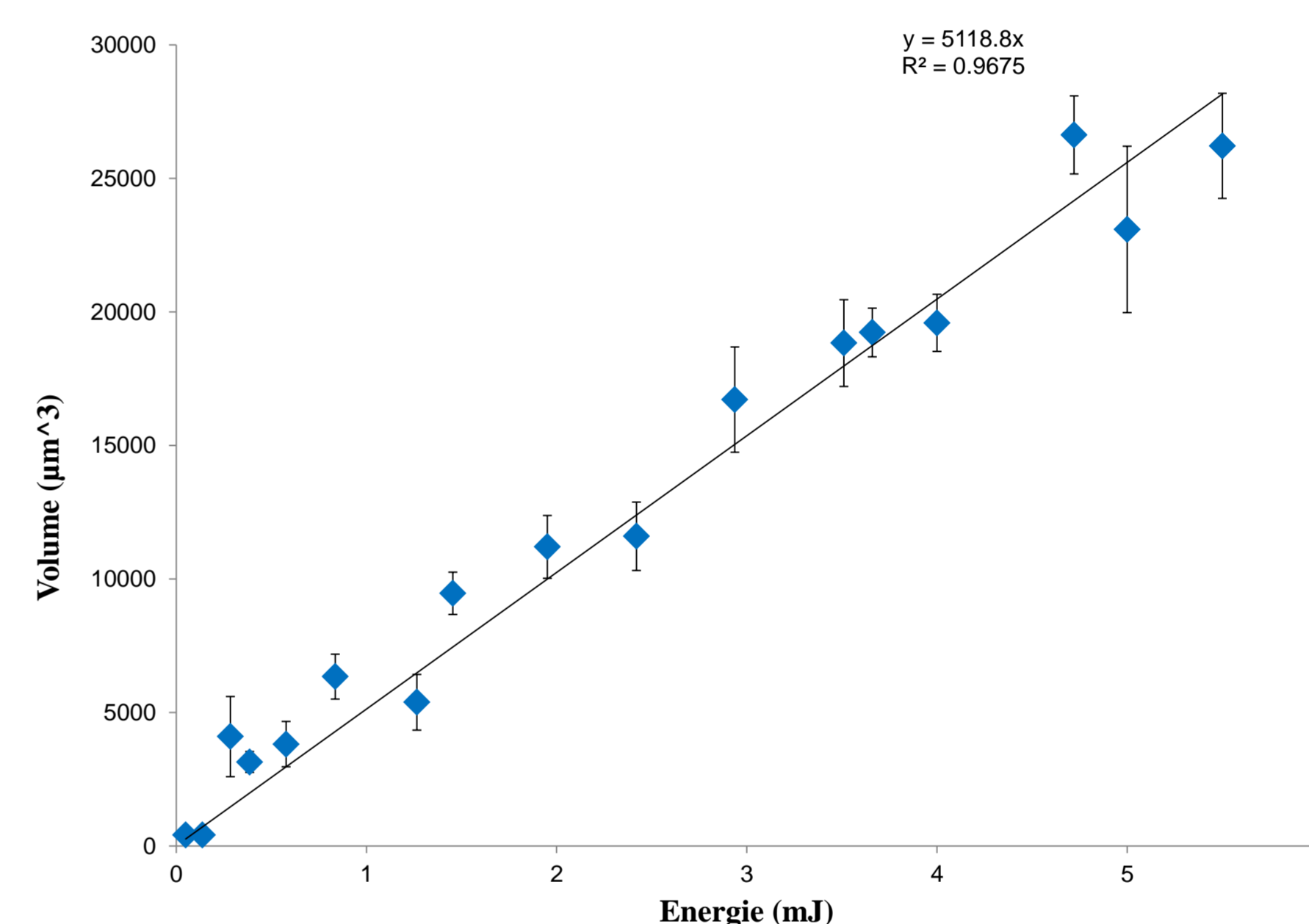
### Conditions expérimentales

- ✓ Système: MobiLIBS (IVEA)
- Source: Laser ND:YAG à 266 nm
- Taille du spot ~ 50 µm
- Energie = 0-6 mJ
- Nombre de tirs = 10
- ✓ Spectromètre: Acton-SP2300
- Détecteur: CCD, Andor-Istar18
- Réseau = 2400t/min
- ✓ Profilomètre : Bruker, Contour GT1 (\*20)
- ✓ Pour l'imagerie du plasma : CCD Princeton Instruments, PI-MAX4 (1024\*1024). Gain = 3500
- ✓ Echantillon: SS59 (99.5 % fer)

### Volume ablaté et énergie



Mesures profilo obtenues à 5mJ, délai = 1µs et porte = 100ns



Bonne linéarité du volume ablaté en fonction de l'énergie et conforme aux résultats de J.Picard et al. [6]

### Evolution du volume du plasma

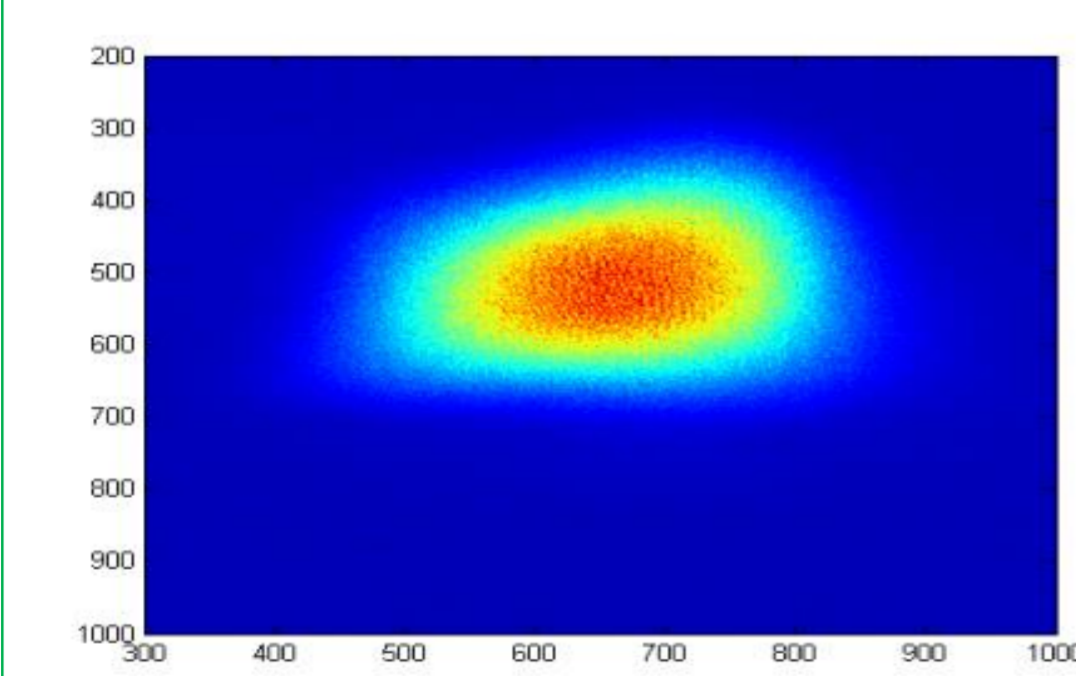
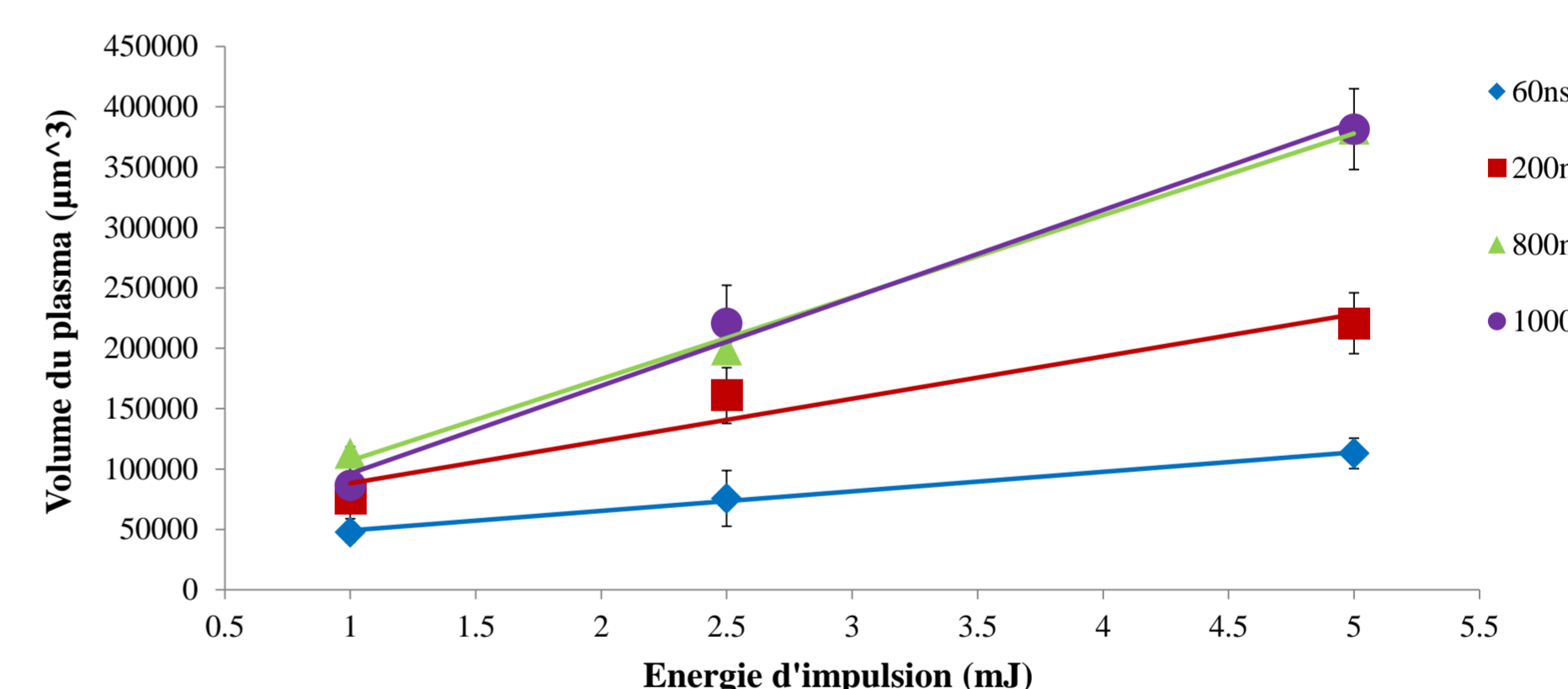


Image du plasma obtenue à 5mJ, délai = 1µs et porte = 100ns

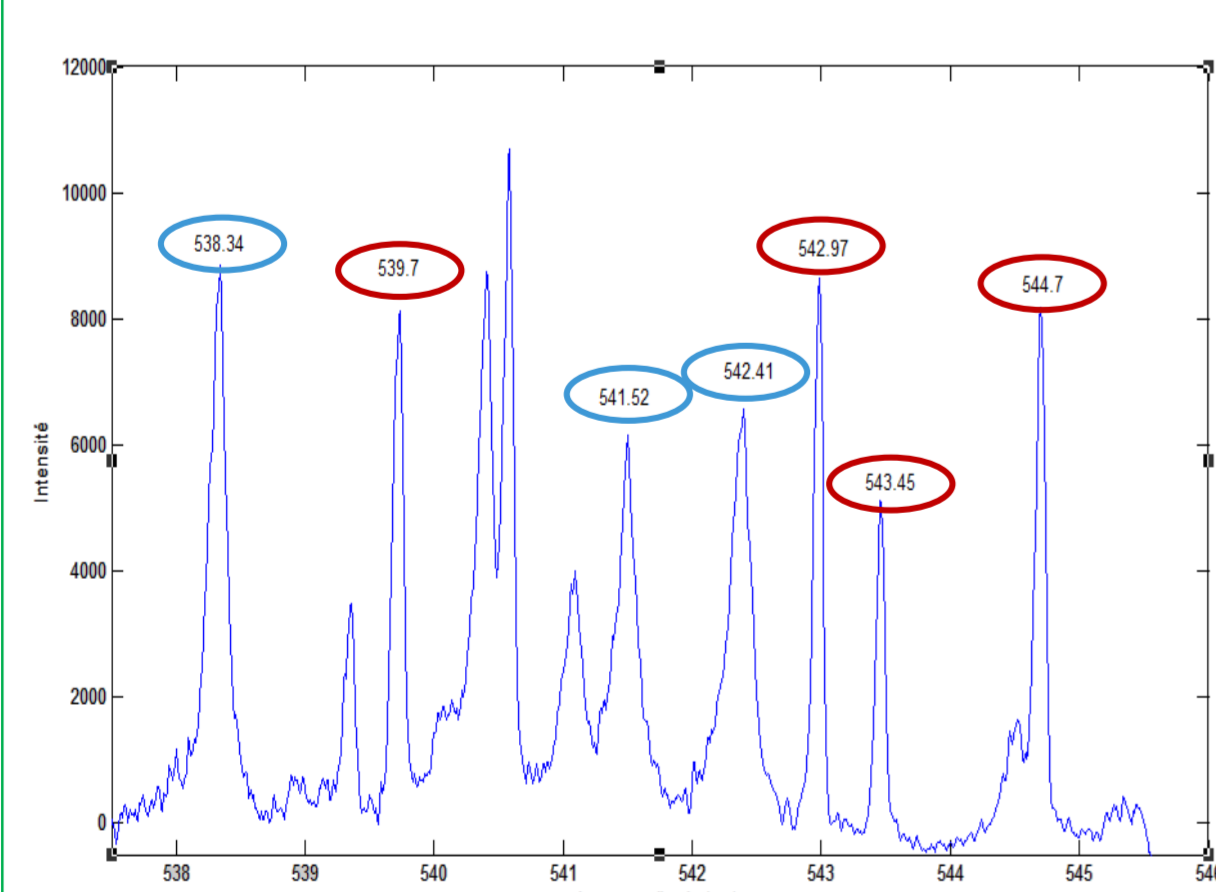
Le plasma a approximativement une forme ellipsoïde →  $V = \frac{4}{3} \pi a \cdot b \cdot c$  avec:

- a = Dimension maximale dans le sens du faisceau laser/(2\*10)
- b = Dimension maximale dans le sens longitudinale/(2\*10) et c=b

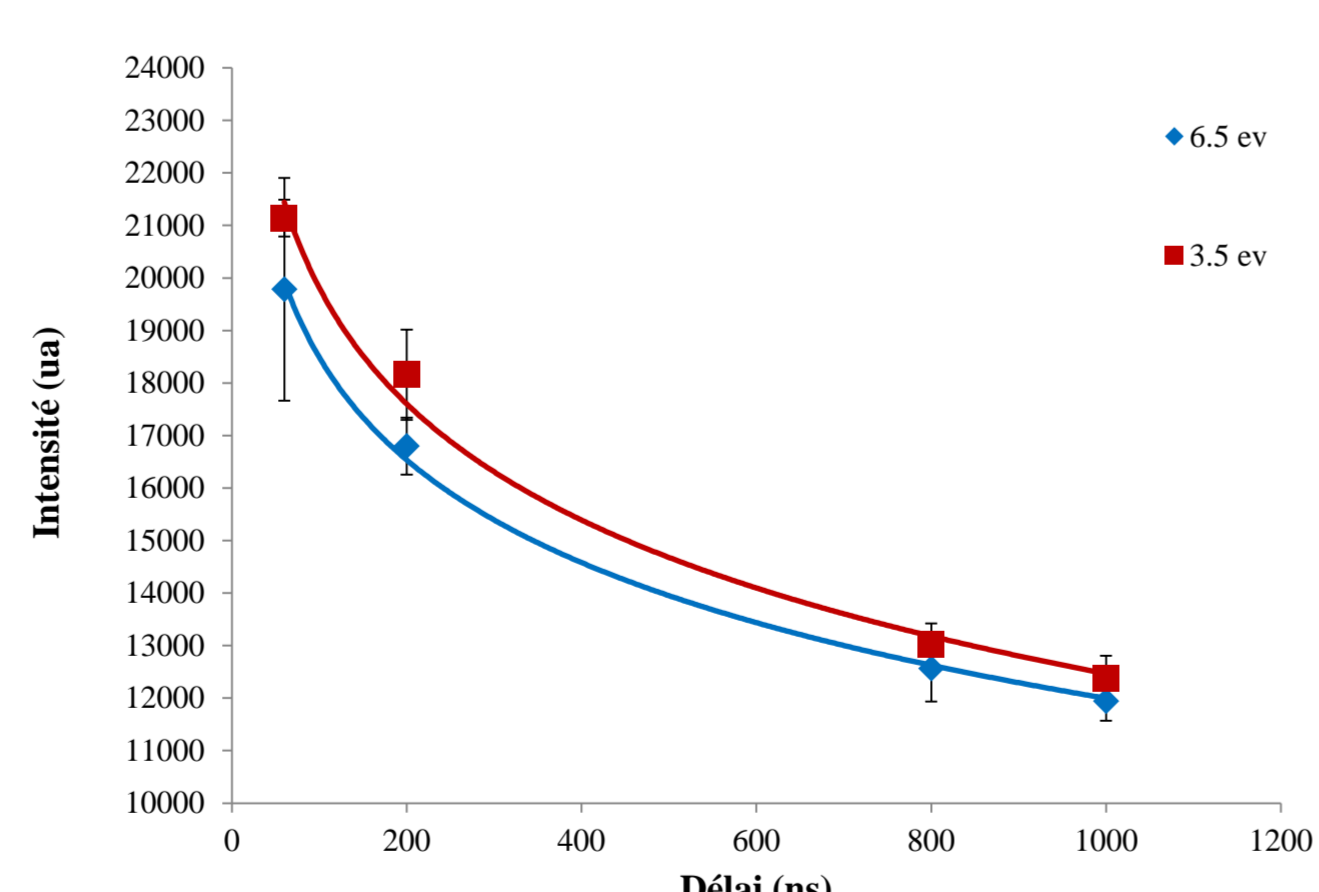


Bonne linéarité du volume ablaté en fonction de l'énergie

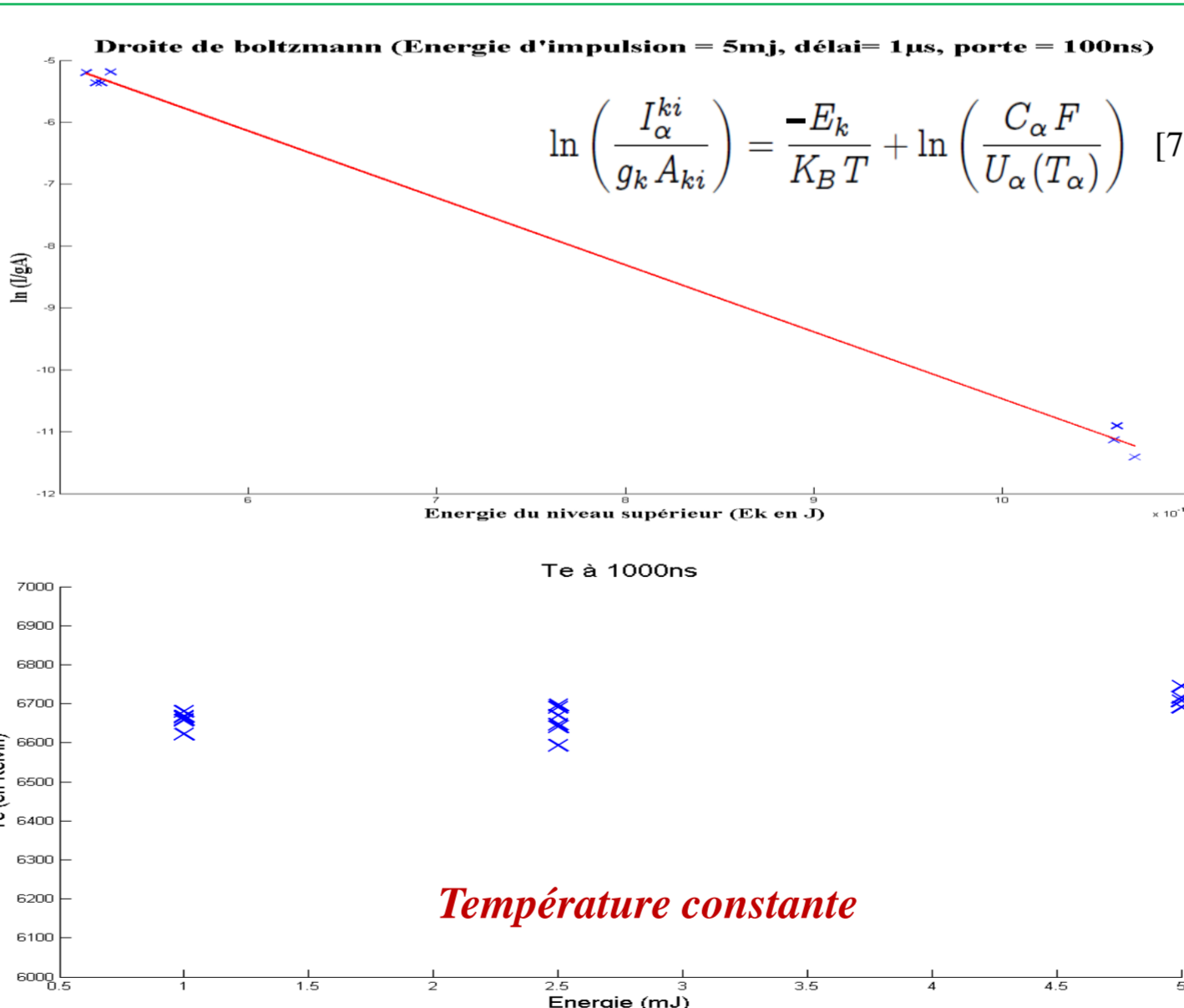
### Calcul de la température



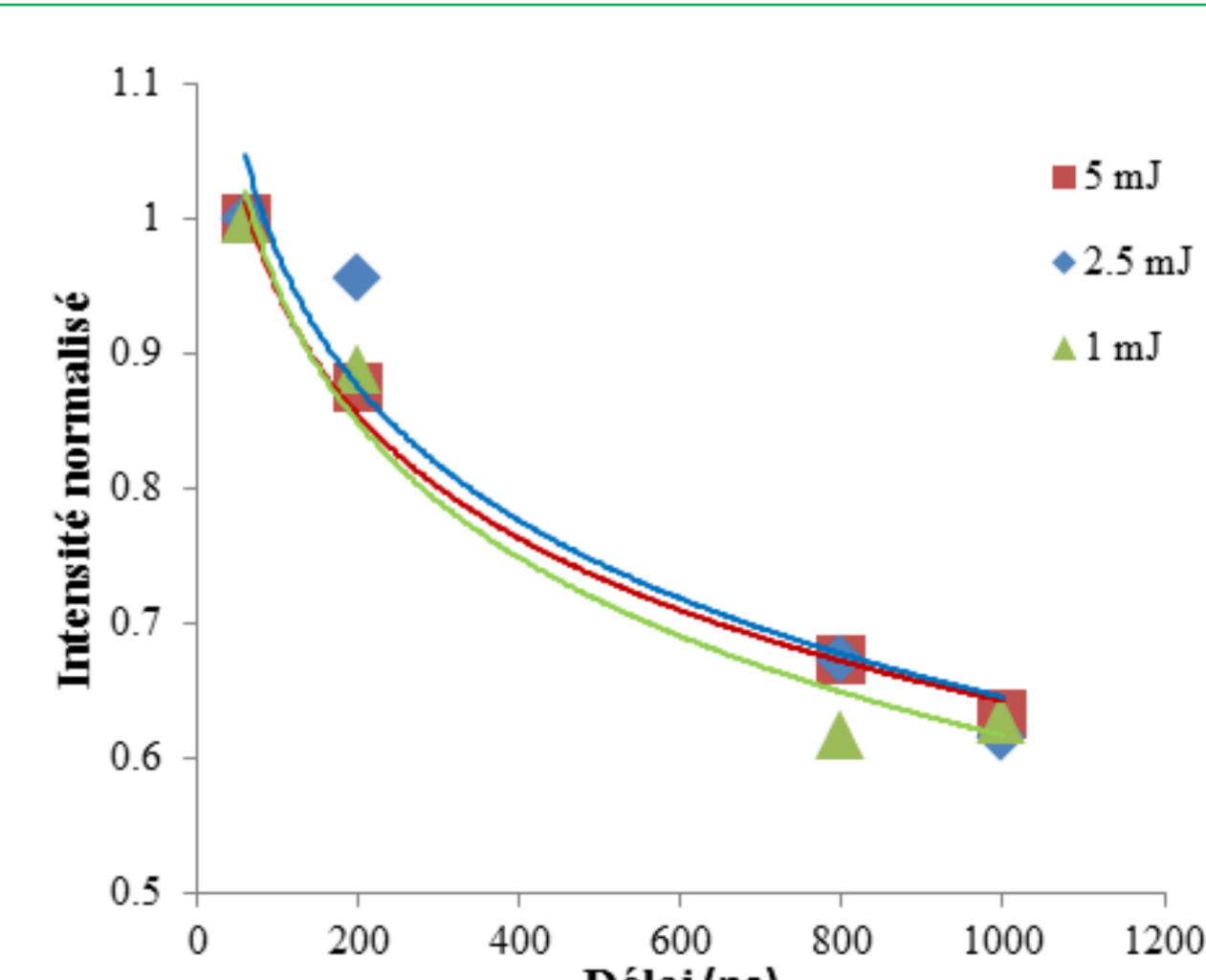
Raies choisies



Intensité moyenne des raies d'énergie du niveau supérieur 3.5 et 6.5 eV en fonction du temps (pour E=5mJ)



Température constante



Variation de l'intensité normalisée de la raie à 538.34 nm en fonction du temps.

## CONCLUSION

Aux incertitudes de mesure près, on observe que :

- Le volume ablaté et le volume du plasma augmentent linéairement avec l'énergie.
- Le rapport d'intensité de raies de niveau d'énergie supérieur différent (3.5 et 6.5 eV) est constant au cours du temps, la température électronique ne varie donc pratiquement pas avec le délai.
- La température, calculée d'après [7] par la méthode du Boltzmann plot, ne dépend pas de l'énergie de l'impulsion.
- La cinétique de décroissance des raies ne dépend pas non plus de l'énergie de l'impulsion.

→ Ces résultats préliminaires vont dans le sens d'un régime d'autorégulation. Ils sont cependant à valider car en contradiction avec certains travaux publiés dans la littérature (voir par exemple [8]).

→ 2 pistes pour aller plus loin : évaluer la densité du plasma (via l'estimation de la densité d'électrons par l'élargissement de la raie à 538.34 nm [7]) en fonction de l'énergie et du temps, et confirmer les données de température par une méthode différente (line-to-continuum ratio par exemple [8]).

1. D. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, pp. 335A-366A, (2010).  
 2. D. Hahn and N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, pp. 347-419, (2012).  
 3. B. Salle, C. Chaleard, V. Detalle, J. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon and A. Semerok, "Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138, pp. 302-305, (1999).  
 4. D. Autrique, G. Clair, D. L'Hermite, V. Alexiades, A. Bogaerts and B. Rethfeld, "The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, (2013).  
 5. N. H. Cheung "Spectroscopy of Laser Plumes for Atto-Mole and ng/g Elemental Analysis", *Applied Spectroscopy Reviews*, 42:3, 235-250, (2007).  
 6. J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, O. Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois, P. Mauchien, "Characterization of Laser Ablation of Copper in the Irradiance Regime of LIBS Analysis", *Spectrochimica Acta Part B*, soumis, (2014).  
 7. J.A. Aguilera, C. Aragon. « A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure », *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.], S475-S478 (1999).  
 8. H. C. Liu, X. L. Mao, J. H. Yoo, and R. E. Russo. "Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon". *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 54(11) :1607-1624 (1999).





# Optimization of experimental parameters of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy using experimental designs.



M. El Rakwe<sup>a</sup>, J.-B. Sirven<sup>a</sup>, G. Moutiers<sup>a</sup>, D.N. Rutledge<sup>b</sup>

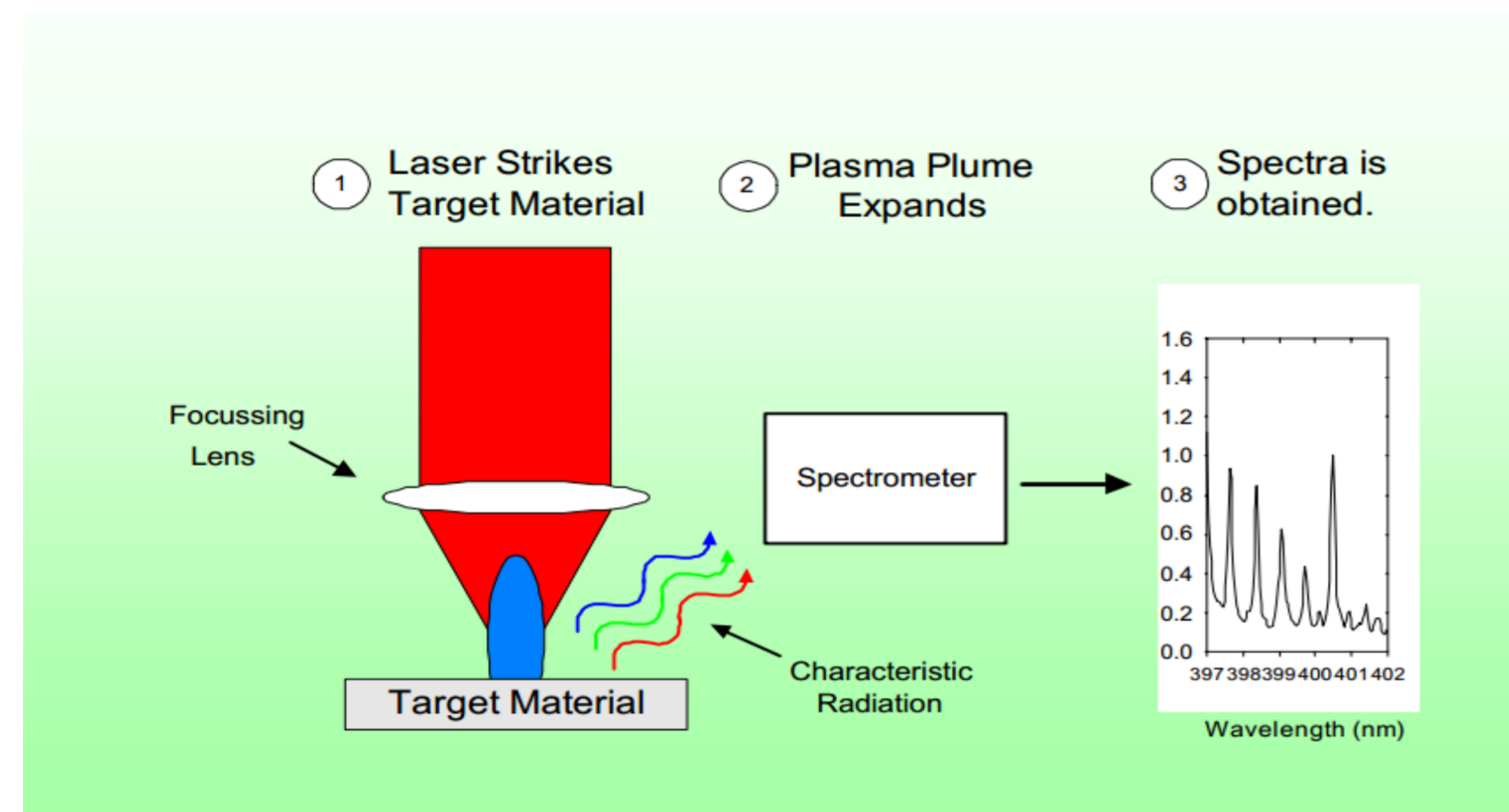
<sup>a</sup>CEA, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup>AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France.

## BACKGROUND

On-line analysis is multiparametric and subject to significant variability metrics. Both aspects require a deep mastery of physical measurement and instrumentation. On-line analysis uses advanced techniques, including the emitting laser or plasma created by LIBS spectroscopy. The analytical technique called laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is receiving increasing attention due to its advantages in simplicity and versatility.

### Laser-Induced Breakdown Spectroscopy



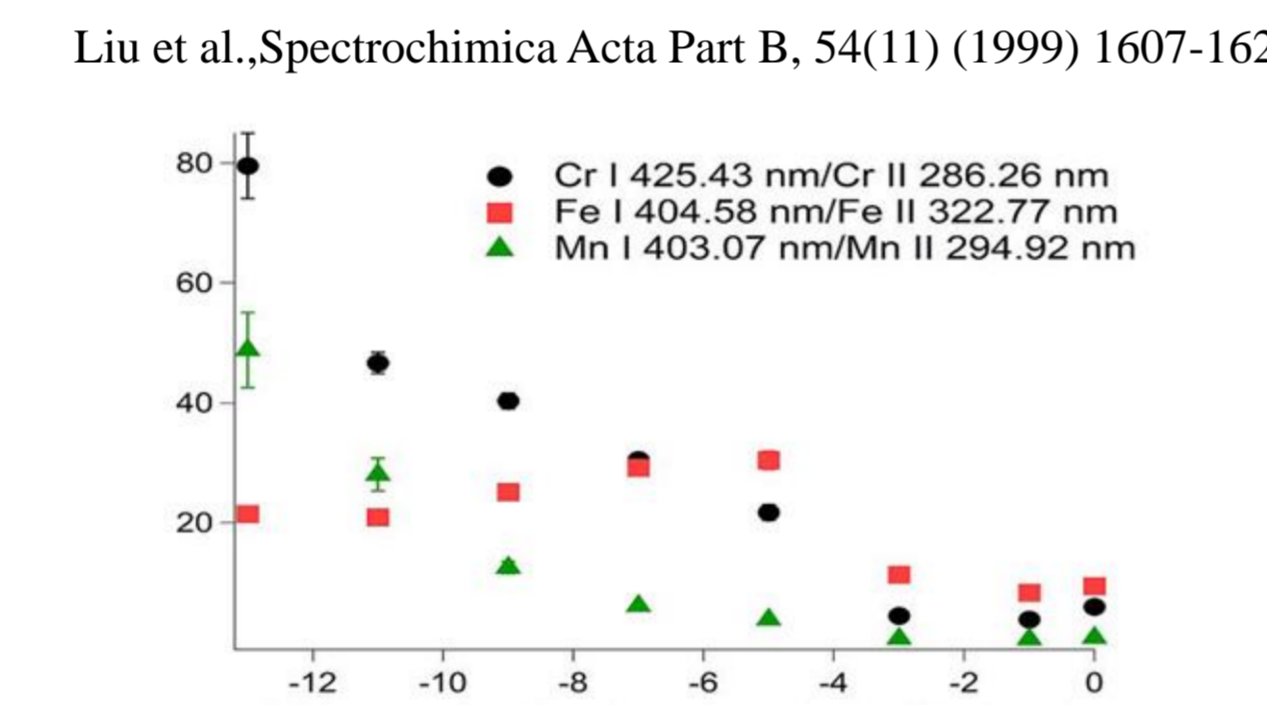
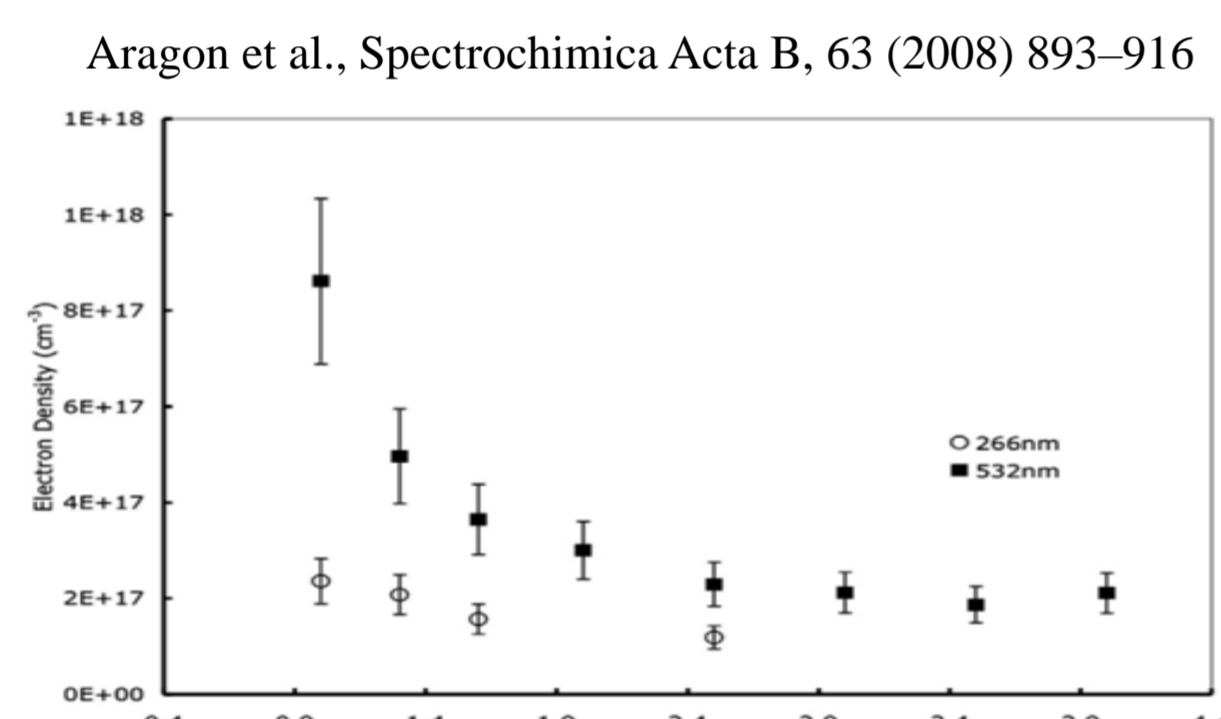
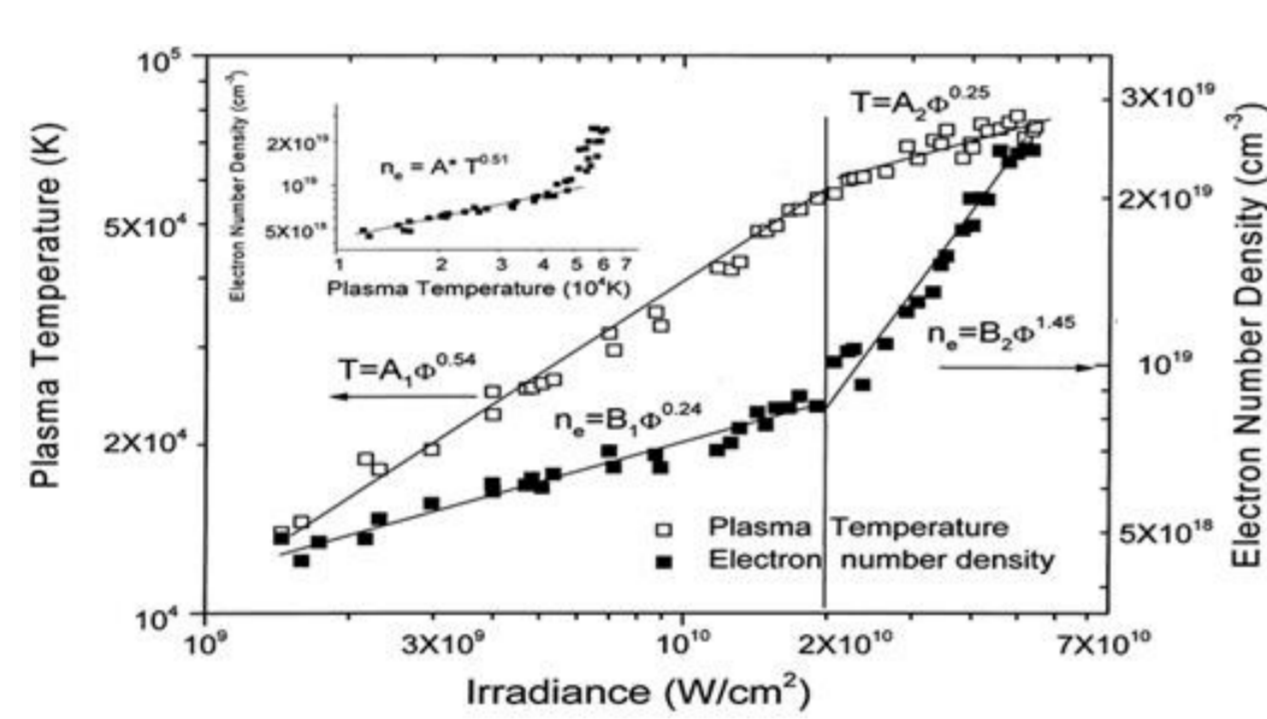
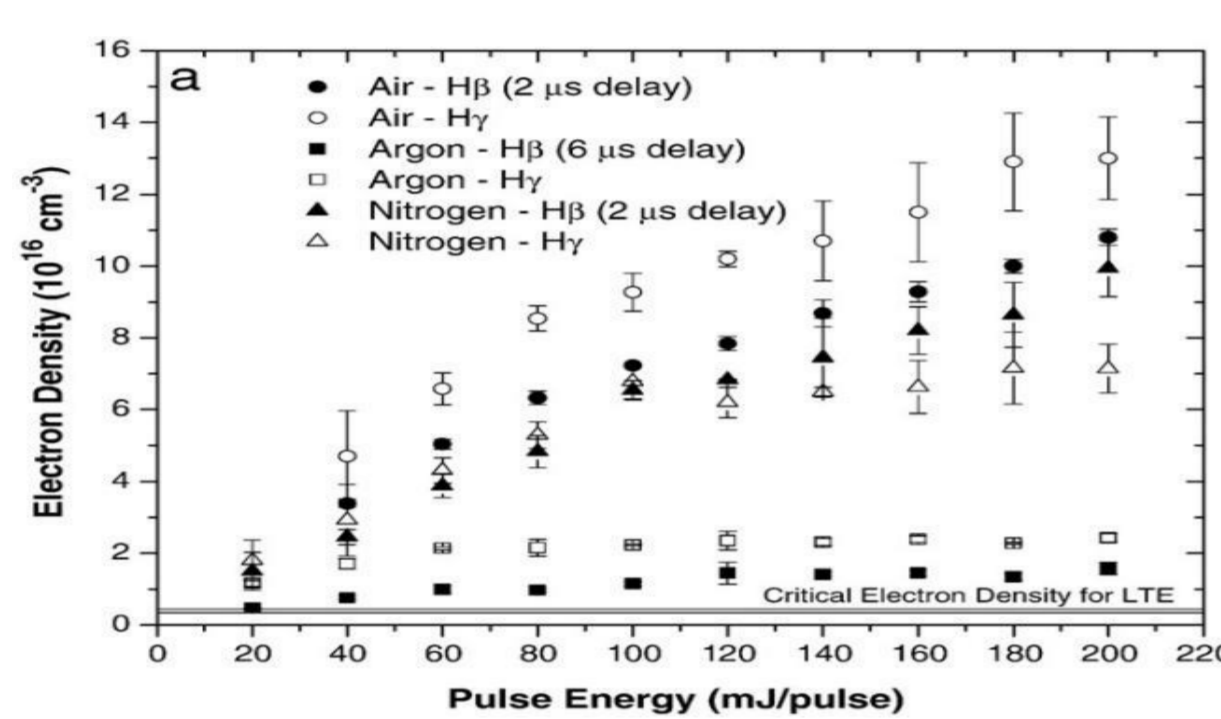
- offers rapid analysis
- requires no sample preparation
- sensitive to all elements
- scalable in sample size
- requires no contact with the sample
- work in hostile environments

Quantitative and qualitative analysis

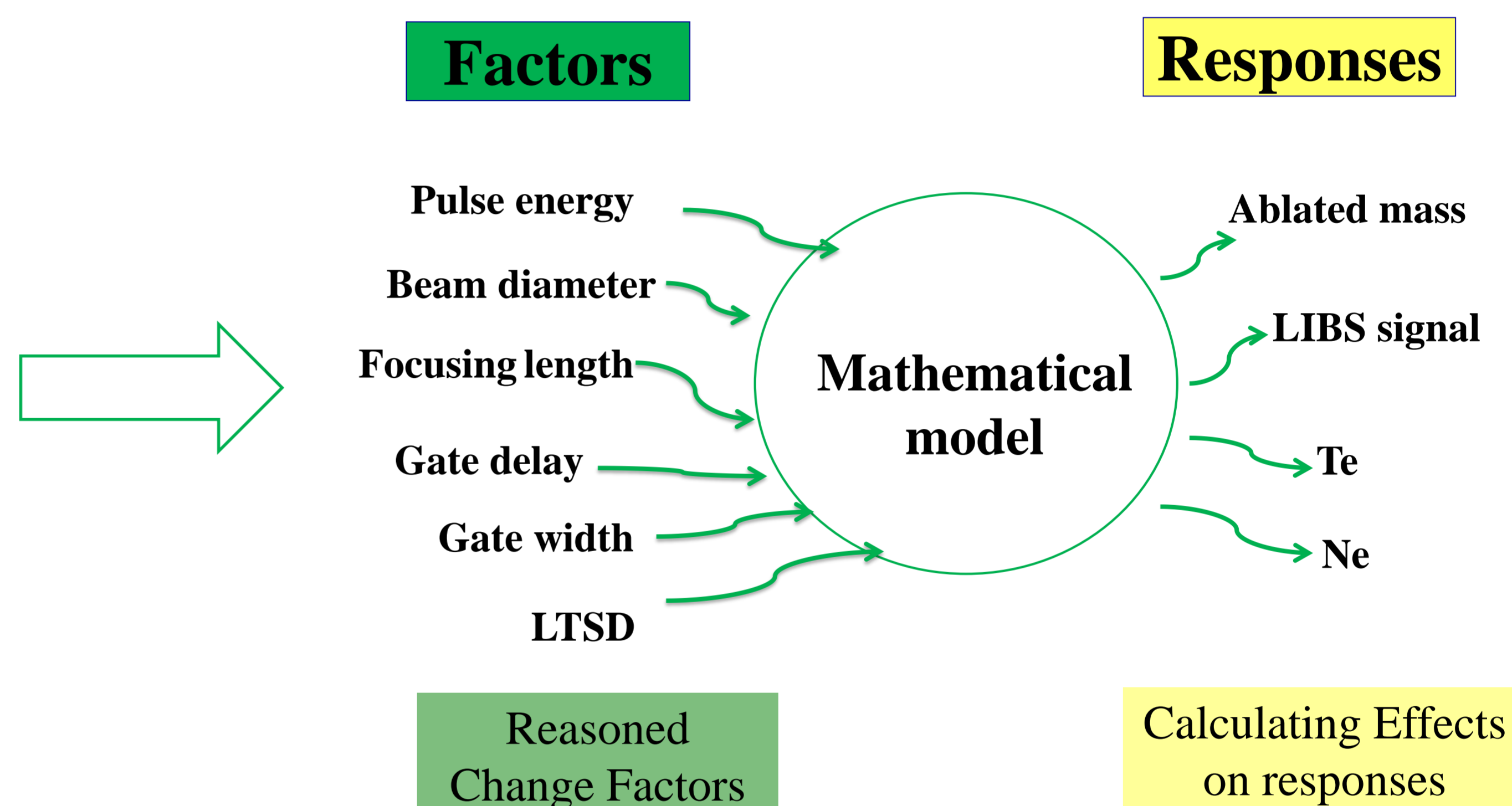
The LIBS signal depends on two factors: the ablated mass and the plasma temperature. The laser ablation and plasma formation are two closely coupled, non-linear phenomena, and are influenced by many experimental parameters that are not independent.

Identify the most relevant experimental parameters for quantitative analysis by LIBS and determine their influence on the LIBS signal in order to define acceptable ranges of variation for the analysis.

## Literature

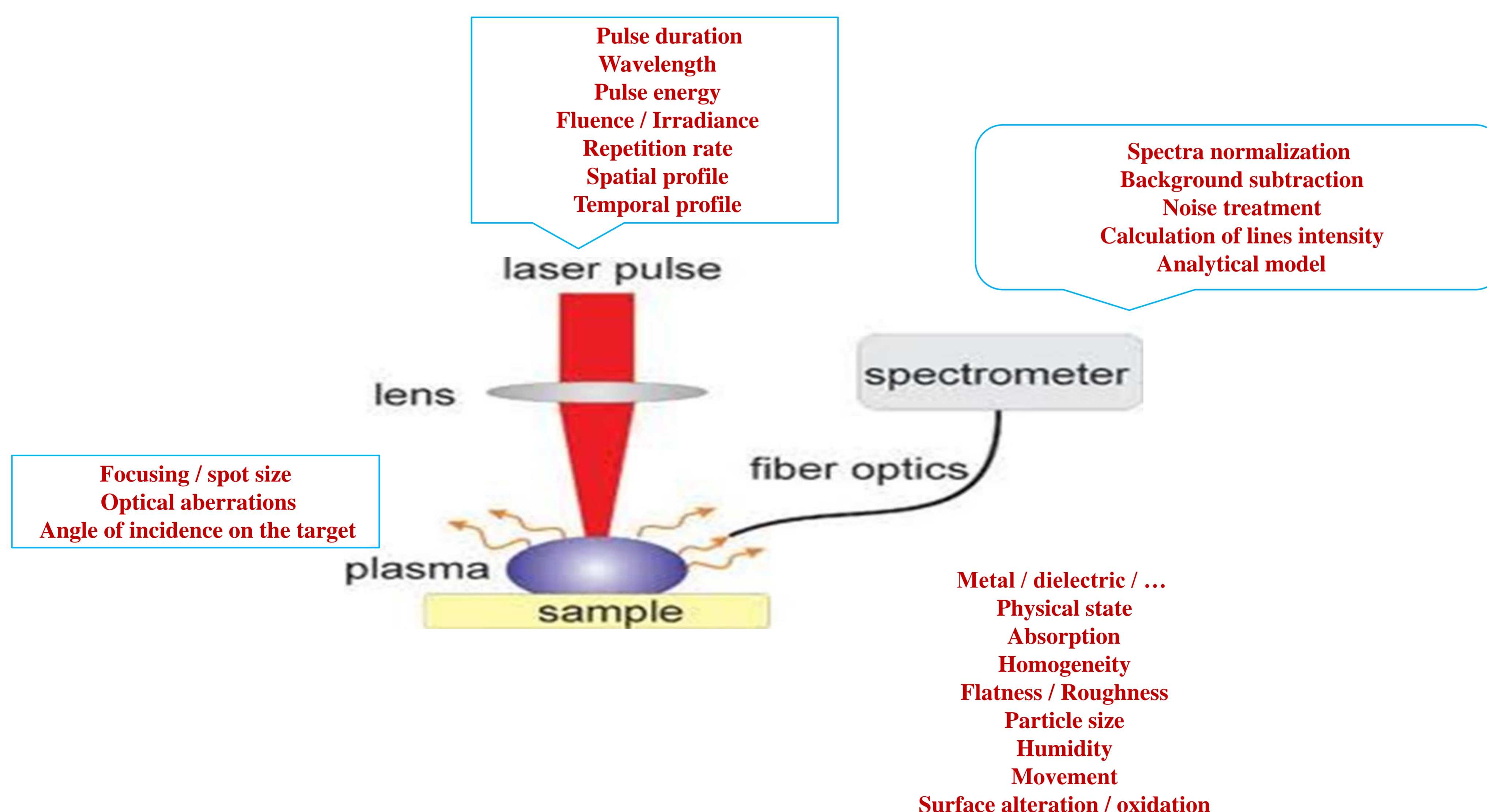


## Experimental Design



The temperature and electron number density decrease with delay time and lens-to sample distance (LTSD) and increase with pulse energy.

A full factorial design to select significant factors, then a central composite design to model the relationship between factors and responses and to optimize the factors.



## Literature

1. D. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, pp. 335A-366A, (2010).
2. D. Hahn and N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, pp. 347-419, (2012).
3. B. Salle, C. Chaleard, V. Detalle, J. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon and A. Semerok, "Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138, pp. 302-305, (1999).
4. D. Autrique, G. Clair, D. L'Hermite, V. Alexiades, A. Bogaerts and B. Rethfeld, "The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, (2013).
5. N. H. Cheung "Spectroscopy of Laser Plumes for Atto-Mole and ng/g Elemental Analysis", *Applied Spectroscopy Reviews*, 42:3, 235-250, (2007).
6. J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, O. Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois, P. Mauchien, "Characterization of Laser Ablation of Copper in the Irradiance Regime of LIBS Analysis", *Spectrochimica Acta Part B*, soumis, (2014).
7. J.A. Aguilera, C. Aragon. « A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure », *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.], S475-S478 (1999).
8. H. C. Liu, X. L. Mao, J. H. Yoo, and R. E. Russo. "Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon". *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 54(11) :1607-1624 (1999).





# Optimization of experimental parameters of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy using experimental designs.



M. El Rakwe<sup>a</sup>, J.-B. Sirven<sup>a</sup>, G. Moutiers<sup>a</sup>, D.N. Rutledge<sup>b</sup>

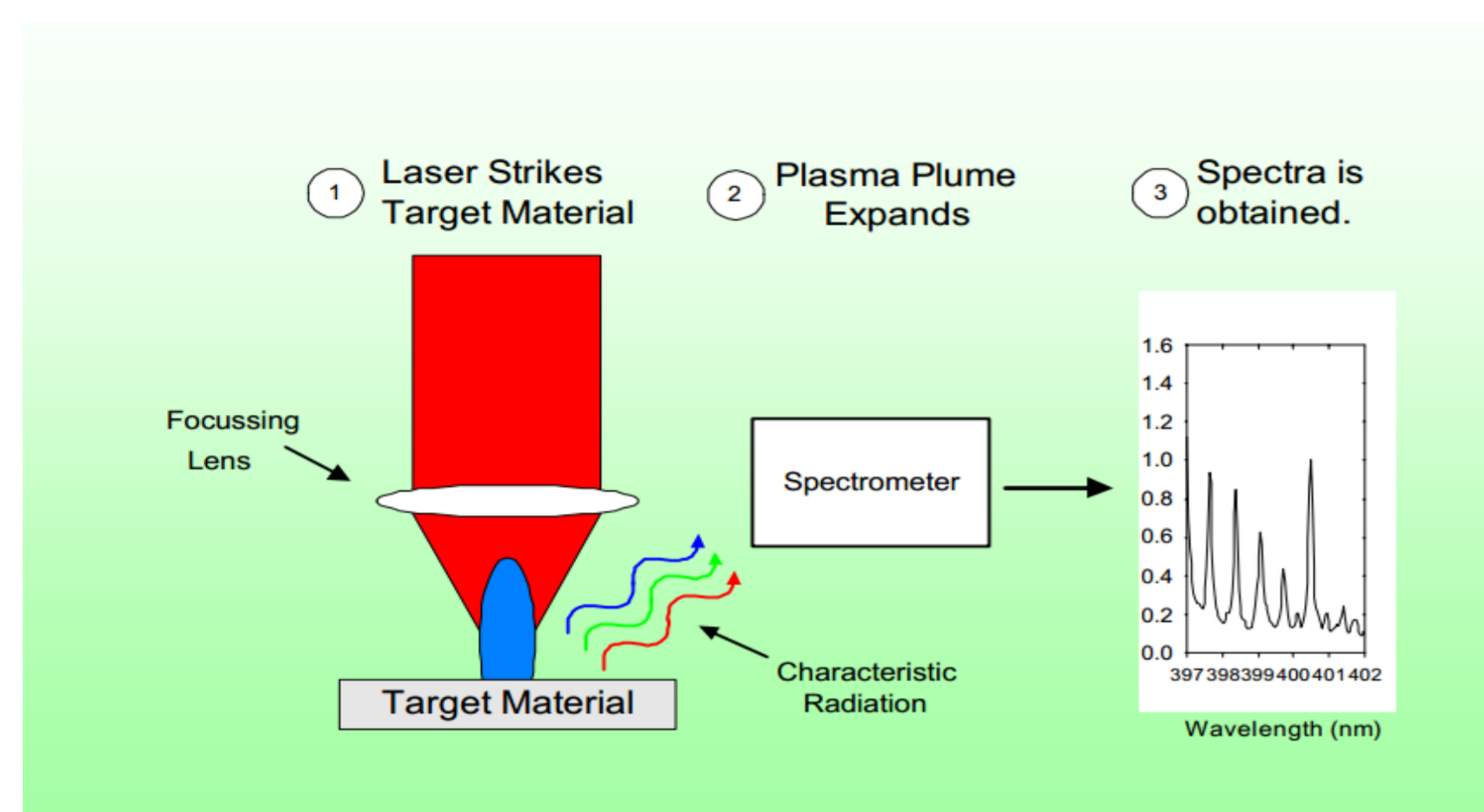
<sup>a</sup>CEA, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup>AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France.

## BACKGROUND

On-line analysis is multiparametric and subject to significant variability metrics. Both aspects require a deep mastery of physical measurement and instrumentation. On-line analysis uses advanced techniques, including the emitting laser or plasma created by LIBS spectroscopy. The analytical technique called laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is receiving increasing attention due to its advantages in simplicity and versatility.

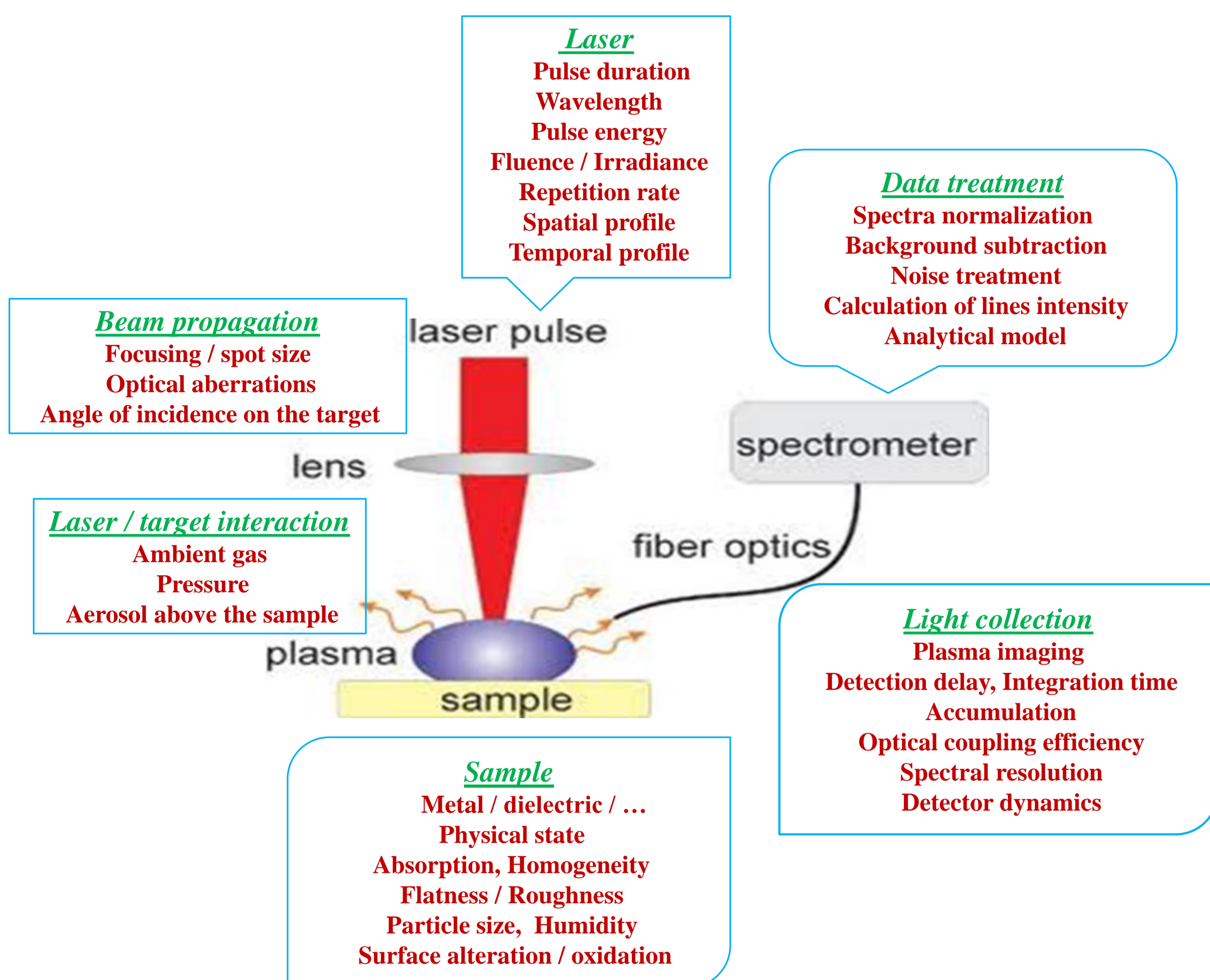
### Laser-Induced Breakdown Spectroscopy



- offers rapid analysis
- requires no sample preparation
- sensitive to all elements
- scalable in sample size
- requires no contact with the sample
- work in hostile environments

Quantitative and qualitative analysis

### Many experimental parameters

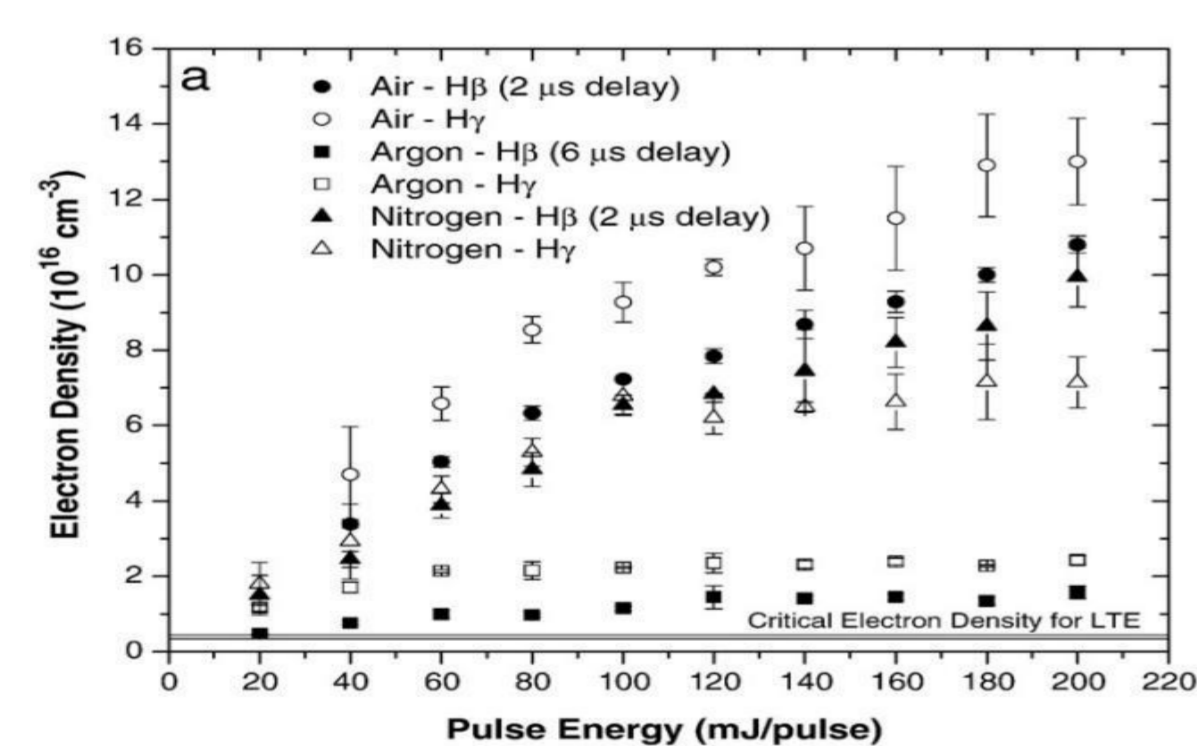


## OBJECTIVE

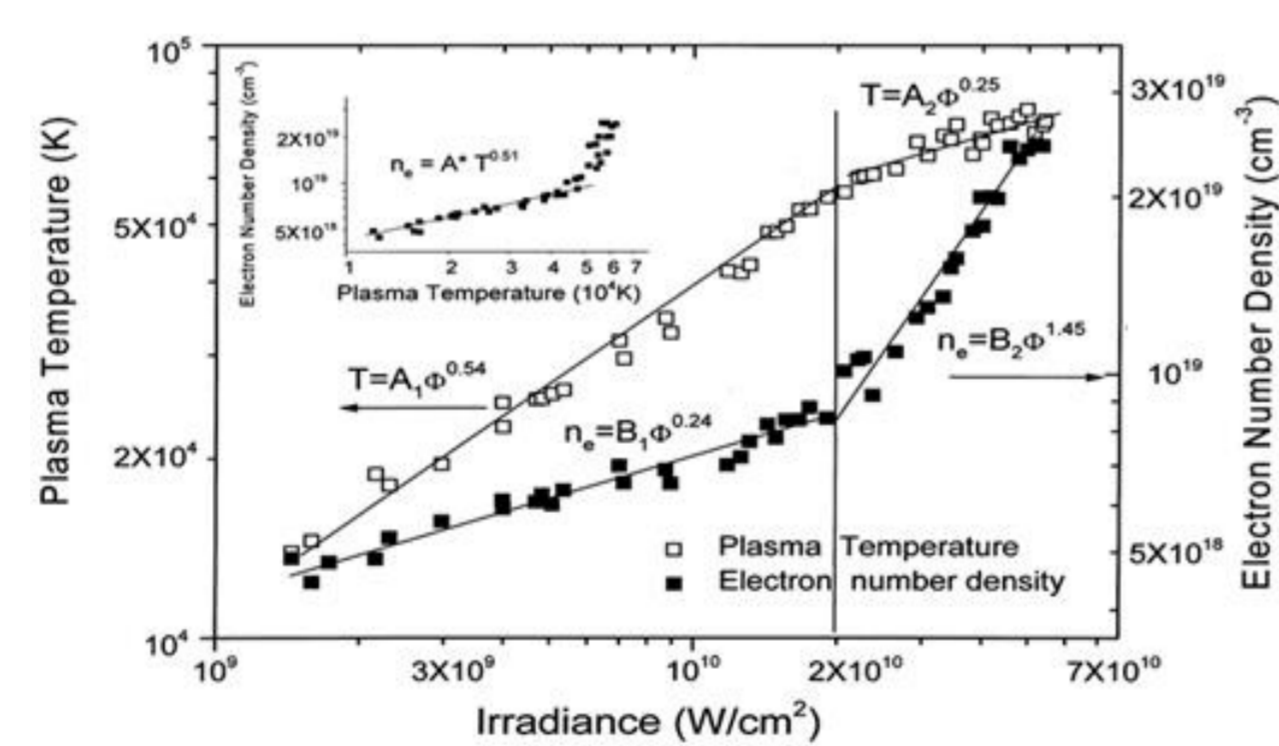
Identify the most relevant experimental parameters for quantitative analysis by LIBS and determine their influence on the LIBS signal in order to define acceptable ranges of variation for the analysis.

### Literature

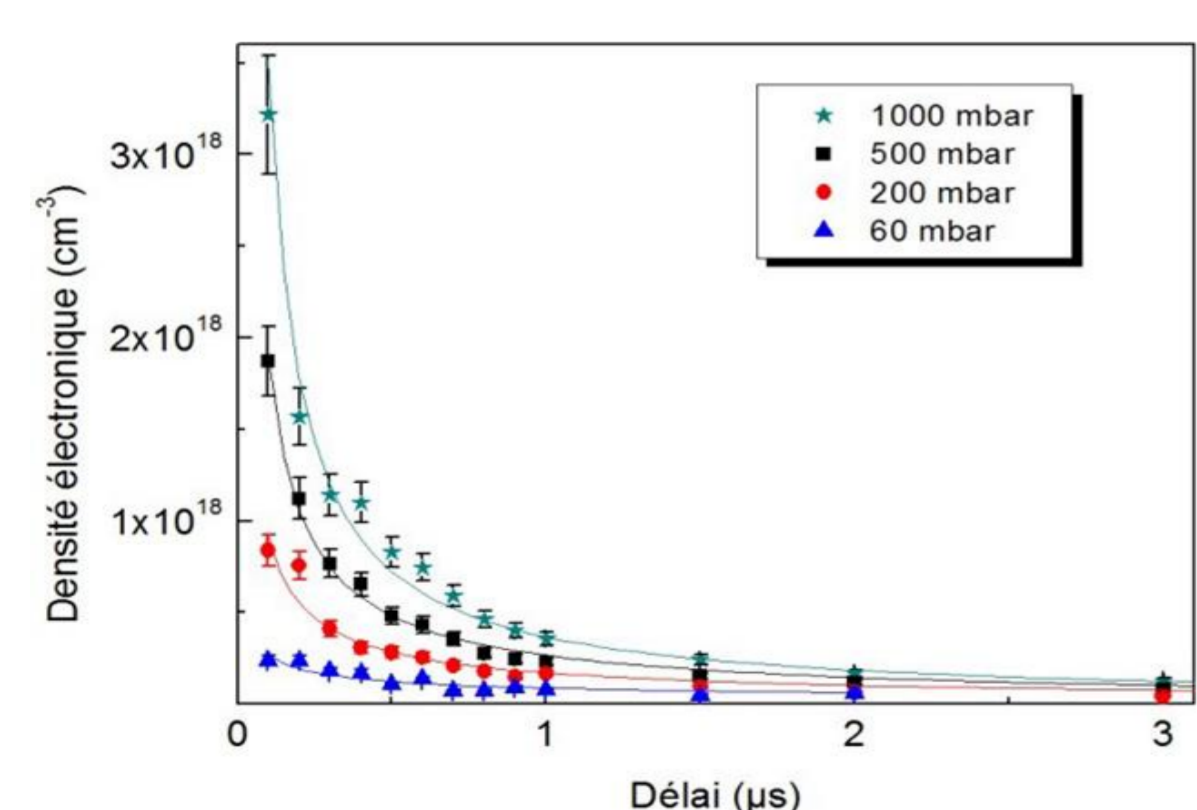
### Experimental Design



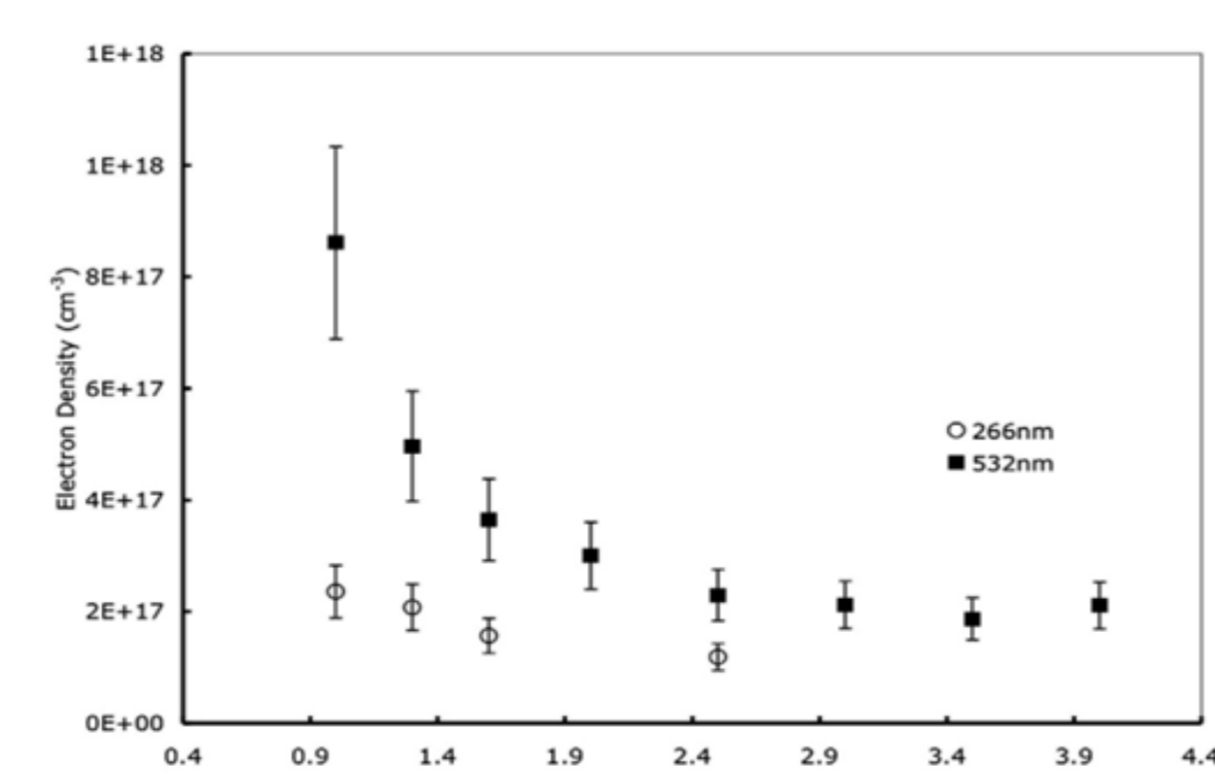
Aragon et al., Spectrochimica Acta B, 63 (2008) 893-916



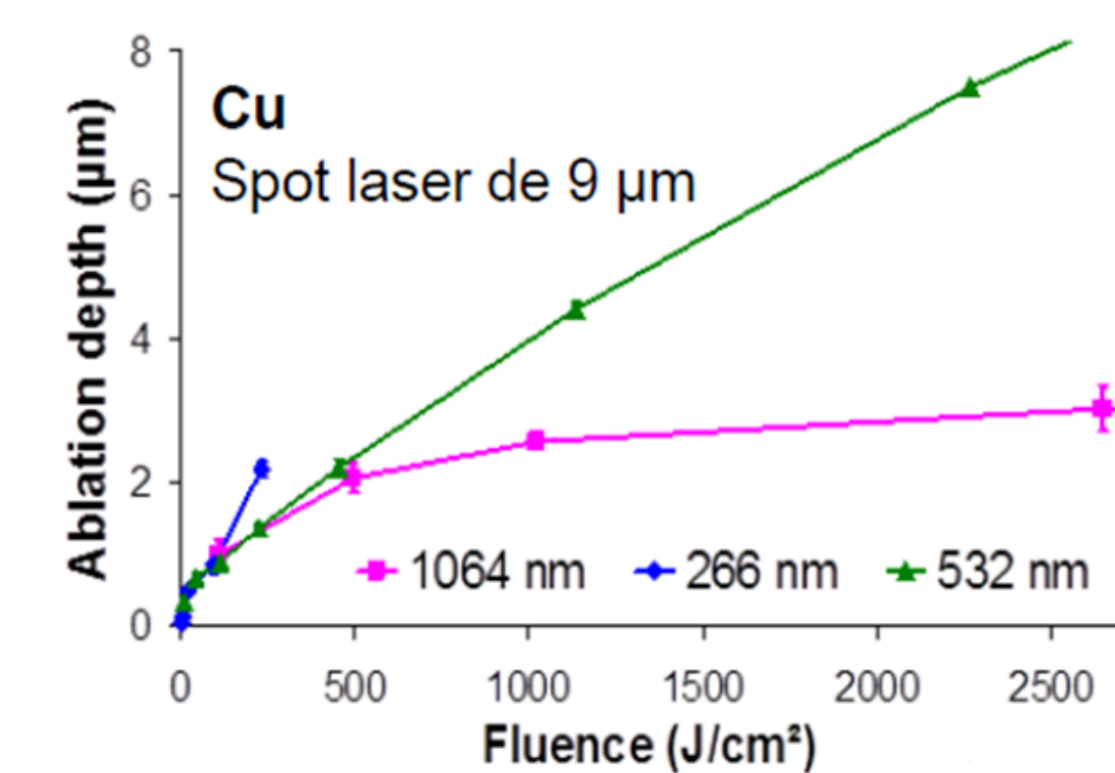
Liu et al., Spectrochimica Acta Part B, 54(11) (1999) 1607-1624



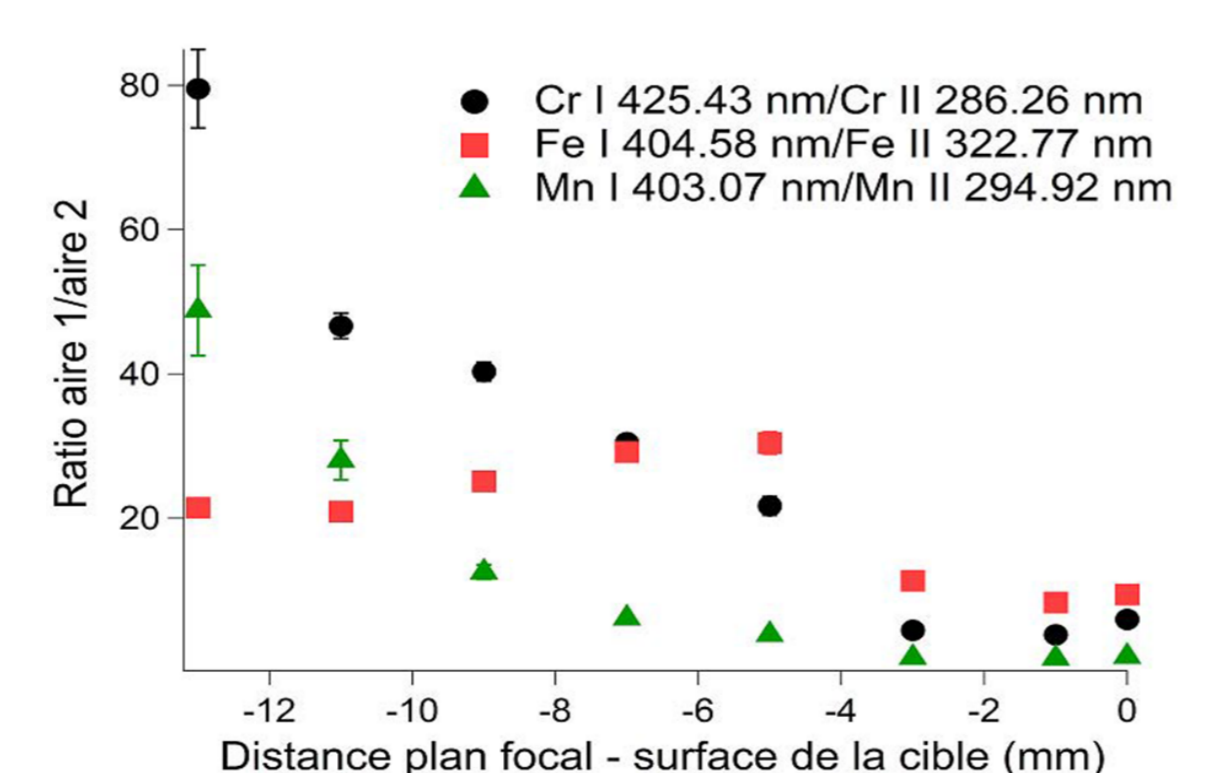
Thèse M. ELIEZER Nir, UPMC, 2011



Barnett et al., Spectrochim. Acta B, 63 (2008) 1016-1023

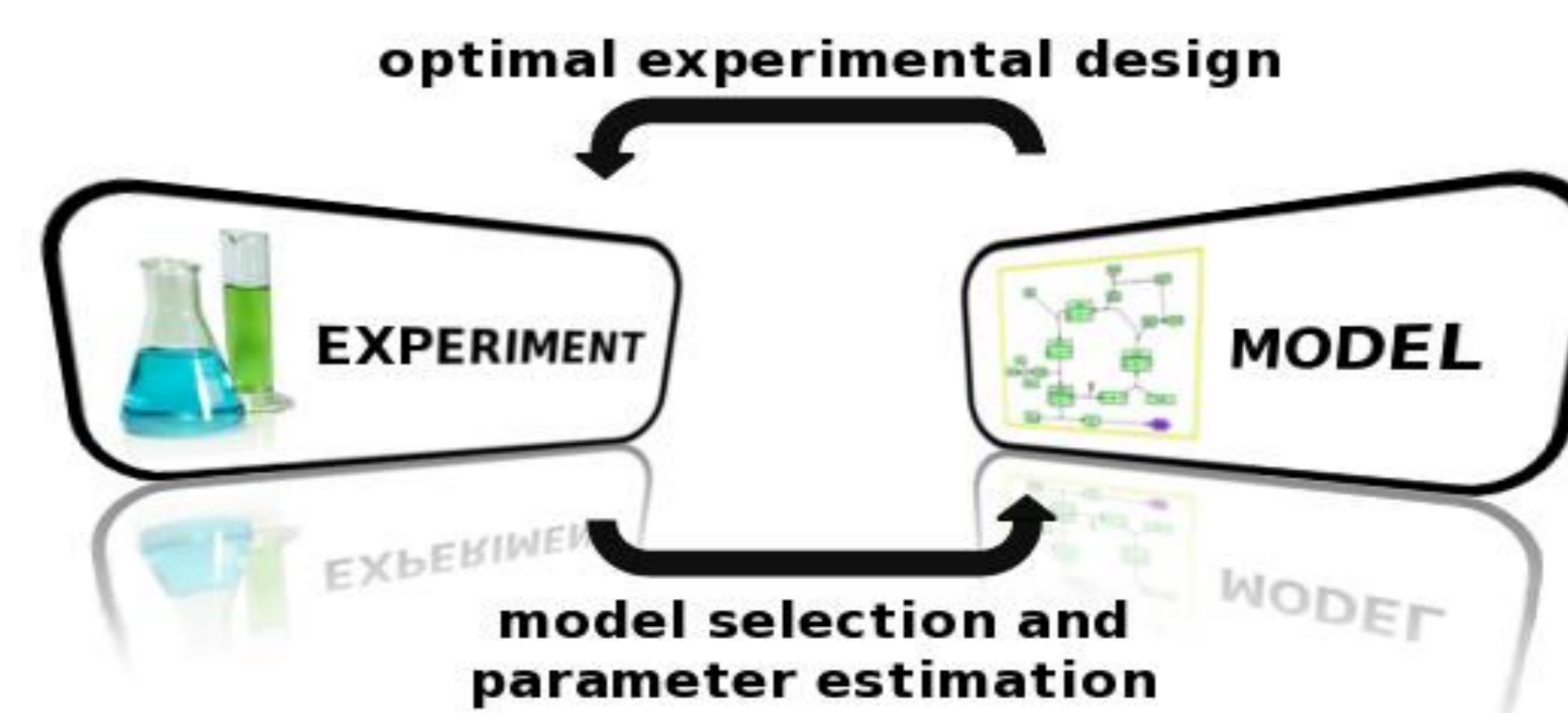
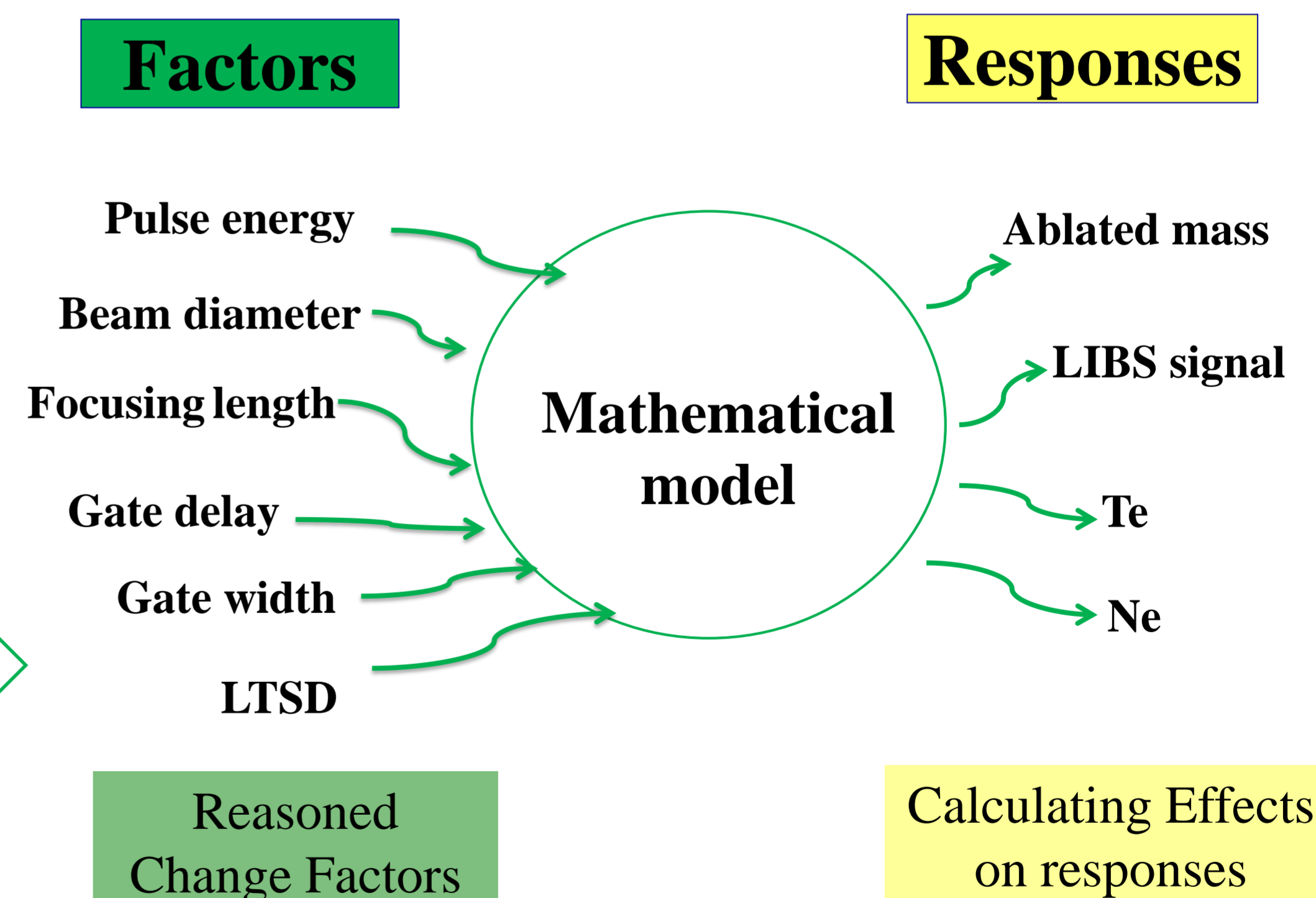


Thèse de B. Sallé, Université d'Orléans, 1999



Thèse d'A. Ismaël, Université Bordeaux 1, 2011

Méthodes innovantes, économiques et efficaces



The temperature and electron number density decrease with delay time and lens-to sample distance (LTSD) and increase with pulse energy and the wavelength.

A full factorial design to select significant factors, then a central composite design to model the relationship between factors and responses and to optimize the factors.