UNIVERSITE DE MONTREAL

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE EN REGIME DYNAMIQUE AVEC MICRO-SOURCE LASER

par

Bernard Malo

DEPARTEMENT DE GENIE PHYSIQUE

ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION

DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A)

SEPTEMBRE 1989

c Bernard Malo 1989

al Library
ada

Bibliothèque nationale
du Canada

an Theses Service

Service des thèses canadiennes

Canada
4

author has granted an irrevocable non-
usive licence allowing the National Library
anada to reproduce, loan, distribute or sell
es of his/her thesis by any means and in
form or format, making this thesis available
terested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

author retains ownership of the copyright
is/her thesis. Neither the thesis nor
stantial extracts from it may be printed or
rwise reproduced without his/her per-
ion.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-58190-5

nadä

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulée:

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE EN REGIME DYNAMIQUE
AVEC MICRO-SOURCE LASER

présenté par: Bernard Malo

en vue de l'obtention du grade de: M.Sc.A.

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. Wertheimer, Ph.D., Président

J.M. Gagné, Ph.D., Directeur

P. Pianarosa

Sommaire

Le but de ce travail fut d'évaluer l'applicabilité de la vaporisation par un laser continu pour effectuer des analyses chimiques localisées à l'aide d'une technique d'absorption atomique. Pour ce faire, nous avons étudié les propriétés de la vaporisation laser en concentrant nos efforts sur des alliages métalliques.

L'influence de la pression sur les dimensions spatiales du nuage atomique, de même que l'évolution de sa concentration en fonction du temps ont été étudiées en profondeur.

Nous avons montré que la dispersion des atomes produits par éclairement laser était très bien décrite par un modèle simple de diffusion atomique qui permet de déterminer l'endroit où la densité atomique est maximale.

L'analyse de la variation de la densité atomique en fonction du temps nous a permis de démontrer clairement que notre production de vapeur est effectivement un processus de vaporisation et non d'ablation. De plus, la vaporisation de nos alliages métalliques s'est avérée très similaire à la vaporisation d'éléments purs. Toutefois, l'application de la méthode pour des fins d'analyse chimique demande une prudence extrême dans l'analyse des résultats due au fait que chaque élément de la matrice est vaporisé à des vitesses différentes et qu'il peut se produire de la diffusion à la surface des

échantillons.

Finalement, des limites de détection de l'ordre de 100 ppm ont été évaluées en construisant des courbes de calibration pour le chrome et le manganèse.

Abstract

The results of an investigation on the use of a low-power (20 W) continuous-wave laser as an atomisation tool are presented. In this study, the atomic absorption technique is used to characterise the vapour composition produced by the laser.

The influence of the pressure on the spatial dimension of the vapour plume is investigated intensively. It is shown that the vapour plume density is well described by a simple diffusion model.

The temporal behaviour of the absorption signal indicates that the production of the atoms is the result of a vaporisation process as opposed to an ablation process.

After having calibrated the microprobe, the detection limit was evaluated to be in the order of 100 ppm. However, it is also shown that one has to be very careful in the interpretation of the absorption measurement because each element in the sample is vaporised at a different rate.

Remerciements

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à Dr Jean-Marie Gagné pour l'opportunité qu'il m'a offert de joindre son équipe de travail au laboratoire d'Optique et de Spectroscopie, de même que pour ses conseil toujours pertinents et de son support financier.

De plus, je tiens à remercier P. Pianarosa pour son aide précieuse tout au long du projet autant du côté pratique que lors de la rédaction d'articles.

Je voudrais également remercier G.L. Botton, S. Larose et le groupe du CETC du département de métallurgie pour leurs conseils pratiques sur les techniques métallurgiques de même que pour l'obtention de données théoriques sur les phases gazeuses d'aciers.

Finalement, je tiens à remercier P.A. Dion, Y. Lemire et C. Painchaud pour leur excellent support technique.

Table des matières

SOMMAIRE..... iv

ABSTRACT..... vi

REMERCIEMENTS..... vii

LISTE DES FIGURES..... x

LISTE DES TABLEAUX..... xii

I INTRODUCTION..... 1

II SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE..... 6

II.1 Principe de base..... 6

II.2 Types de montage optique..... 8

II.3 Types de montage électronique..... 15

III LE MONTAGE EXPERIMENTAL..... 21

III.1 L'atomisateur laser..... 21

III.2 La sonde..... 25

III.3 Détection et traitement du signal..... 29

IV PROCESSUS DE CONFINEMENT DES ATOMES VAPORISES PAR LASER.. 36

IV.1 Equation d'absorption atomique générale..... 37

IV.2 Théorie cinétique des gaz..... 49

IV.3 Application à la vaporisation laser..... 40

IV.4 Vérification expérimentale du modèle..... 47

V INTERACTION LASER-MATIERE..... 54

V.1 Modèle théorique..... 56

V.2 Résultats expérimentaux..... 59

V.3 Discussion..... 71

VI LIMITE DE DETECTION ET SENSIBILITE D'UN TEL MONTAGE..... 78

VI.1 Définition des termes..... 78

VI.2 Facteurs qui influencent la limite de détection..... 79

VI.3 Causes de bruit..... 80

VI.4 Moyen pour minimiser le bruit..... 82

VI.5 Optimisation de la sensibilité..... 85

VI.6 Résultats expérimentaux..... 86

VIII CONCLUSION..... 100

BIBLIOGRAPHIE..... 103

ANNEXE I: Absorption maximale mesurable sans collisions..... 108

ANNEXE II: Calcul des extrémums de l'équation de Beer-Lambert modifiée..... 110

ANNEXE III: Enregistrements digitalisés des absorptions atomiques..... 112

Liste des figures

Figure 1 : Absorption vs kl..... 9

Figure 2 : Montage de la détection directe..... 10

Figure 3 : Montage de la double détection..... 12

Figure 4 : Montage de la double détection modulée..... 13

Figure 5 : Montage de la double détection avec un seul faisceau..... 13

Figure 6 : Bande passante d'un circuit RC..... 17

Figure 7 : Schéma général du montage..... 22

Figure 8 : Chambre de vaporisation..... 24

Figure 9 : Schéma du jet atomique..... 27

Figure 10 : Balayage latéral avec le mirroir à 45°..... 28

Figure 11 : Montage de l'intégration numérique..... 31

Figure 12 : Signal laser qui déclenche l'enregistrement.... 33

Figure 13 : Enregistrement type d'intégration numérique.... 34

Figure 14 : Absorption vs Puissance laser..... 43

Figure 15 : Absorption vs Pression..... 50

Figure 16 : Température vs Diamètre effectif..... 51

Figure 17 : Absorption vs Distance Z..... 53

Figure 18 : Absorption du Fer pour une impulsion laser de 500 ms..... 65

Figure 19 : Absorption du Fer pour des impulsions laser de 10 ms..... 66

Figure 20 : Absorption du Chrome pour des impulsions laser

de 10 ms..... 68

Figure 21 : Absorption du Chrome et du Manganèse pour des impulsions laser de 10 ms..... 70

Figure 22 : Exemple d'instabilité laser..... 84

Figure 23 : Courbe de calibration du Chrome (425.44 nm).... 95

Figure 24 : Courbe de calibration du Chrome (357.87 nm).... 96

Figure 25 : Courbe de calibration du Manganèse (403.08 nm). 97

Liste des tableaux

Tableau 1 : Constante C_1 et C_2..... 49

Tableau 2 : Liste des paramètres d'opération..... 55

Tableau 3 : Autres types d'échantillons étudiés..... 61

Tableau 4 : Caractéristiques thermodynamiques des éléments. 72

Tableau 5 : Vitesse et temps de vaporisation des éléments.. 75

Tableau 6 : Composition des aciers utilisés pour évaluer la limite de détection..... 87

Tableau 7 : Résultats d'absorption pour le Mn, Fe et Cr.... 89

Tableau 8 : Résultats de l'analyse chimique par activation neutronique..... 93

Tableau 9 : Limites de détections estimées du Mn et Cr..... 98

I Introduction

L'application du laser dans les domaines scientifiques se diversifie à chaque année. Dans la grande majorité de ces utilisations, le faisceau laser est mis en interaction avec différents types de matières solides. Ce procédé est quelque fois utilisé pour transformer des substances solides en vapeur atomique. Dans ce cas bien précis, très peu de connaissances ont été acquises au cours des dernières années principalement dû au fait que l'on utilise presque exclusivement des lasers de fortes puissances pour effectuer l'atomisation. Ce faisant, il en résulte une ablation de la surface des matériaux produisant un plasma fortement ionisé ainsi que des agrégats d'atomes, ce qui complique énormément la compréhension du processus physique mis en jeu [1,2].

Malgré ce manque d'information, il y a de nos jours un énorme intérêt pour l'utilisation du laser comme atomiseur car ce dernier présente des avantages marqués sur d'autres méthodes plus conventionnelles comme les flammes, les fours, les filaments et les décharges électriques [3]. Les plus importants sont : a) qu'une très faible quantité de matière est vaporisée; b) que la matière étudiée n'a pas besoin d'être électriquement conductrice; c) que le coût de l'appareillage requis est raisonnable; d) et finalement qu'il n'y a aucun contact direct avec la matière à vaporiser, donc, aucune contamination possible. Tous ces avantages du laser font de lui un candidat idéal pour effectuer des analyses spectrochimiques localisées sur plusieurs types de

matériaux.

Au fil des années, les industries et les centres de recherche ont constamment besoin de disposer de nouvelles méthodes plus performantes d'analyses chimiques localisées. De nos jours, on dénombre une multitude de techniques (ESCA, AUGER, etc.) ayant chacune leurs avantages et leurs inconvénients [4]. Certaines d'entre elles fournissent des mesures très précises sur la composition chimique d'échantillons mais requièrent des surfaces d'analyse de l'ordre du mm^2 ou du cm^2. Certaines techniques nécessitent une instrumentation très sophistiquée et extrêmement onéreuse. D'autres demandent une préparation élaborée des surfaces à étudier impliquant des délais considérables avant d'obtenir les résultats.

A notre connaissance, il n'existe pas une technique d'analyse rapide de micro-surfaces (de l'ordre du μm^2) requérant aucun traitement au préalable des échantillons et demandant un équipement simple et facile à opérer.

En 1985, le groupe du laboratoire d'optique et de spectroscopie de l'Ecole Polytechnique a entrepris des recherches dans le but d'explorer et de développer une nouvelle méthode de spectroscopie analytique utilisant un laser continu à faible puissance comme atomiseur afin de construire un prototype de microsonde laser.

Les travaux du groupe de recherche ont débuté par une étude préliminaire des propriétés de vaporisation d'un laser continu de faible puissance. Par la suite, l'élaboration d'un prototype de microsonde laser utilisant une technique d'absorption atomique a

été faite par François Lafleur dans le cadre de son projet de maîtrise [5].

A ce moment, la technique d'absorption atomique fut choisie pour analyser les atomes produits par l'éclairement laser pour sa simplicité et puisque cette technique était très bien connue et couramment utilisée.

Au cours de ces travaux, plusieurs caractéristiques propres à la vaporisation laser ont été observées et serviront comme point de départ pour le présent mémoire. Voici un bref résumé de ces observations [6]:

-Il est possible d'obtenir une absorption très intense (jusqu'à 70 pour-cent) pour la raie du fer dans les aciers inoxydables.

-Il existe une relation linéaire entre la puissance laser (<15 Watts) et la quantité de vapeur atomique produite, jusqu'à une puissance de seuil. Pour le fer, ce seuil se situe au voisinage de 5 Watts. En dessous de cette valeur, aucune vaporisation n'est détectée.

-Un éclairement laser d'environ une seconde à 14 Watts produit un cratère de 50 µm de diamètre à la surface des échantillons.

-La pression à l'intérieur de la chambre de vaporisation influence énormément l'absorption atomique et présente un maximum pour des pressions voisines à 1.5 Torr.

-Une analyse sommaire des résultats a montré l'existance d'une corrélation entre la concentration des atomes étudiés dans les échantillons et l'absorption atomique enregistrée.

-Il y a présence de fumée contaminante qui produit une diffusion indésirée du faisceau sonde lors de l'analyse de roches.

-Dans un intervalle de temps inférieur à une millisseconde, un régime stationnaire de la concentration des atomes vaporisés se produit au-dessus des échantillons.

Les travaux exécutés par François Lafleur ont démontré la possibilité d'utiliser une technique de vaporisation laser pour produire des atomes métalliques en phase vapeur.

Toutefois, dans ces travaux la sonde utilisée pour évaluer l'absorption atomique n'avait pas été conçue dans le but de faire des mesures quantitatives mais plutôt dans le but d'obtenir une estimation grossière des concentrations d'atomes formant le jet produit par l'éclairement laser. Un choix judicieux de la méthode de détection à utiliser s'impose si l'on désire effectuer des mesures quantitatives et estimer les limites de détection possibles avec ce type d'atomisateur.

Le projet de cette thèse de maîtrise consiste à étudier le processus de diffusion des atomes causé par l'éclairement laser et d'apporter les modifications nécessaires au montage expérimental utilisé par François Lafleur afin de déterminer la limite de détection d'un tel prototype.

Dans un premier temps, nous décrirons les caractéristiques de la vaporisation laser et les différentes techniques spectroscopiques disponibles. Dans un second temps, nous présenterons le montage expérimental utilisé et les différentes

modifications apportées au cours des travaux. Par la suite, une étude du processus de confinement des atomes vaporisés dans un atomiseur laser sera effectuée. Ensuite, un modèle théorique basé sur les propriétés thermodynamiques des atomes vaporisés que nous avons développé sera confronté aux résultats expérimentaux. Finalement, nous analyserons l'intéraction laser-matière ainsi que la performance du prototype sera réalisée en déterminant sa limite de détection.

II Spectroscopie d'absorption atomique

La réalisation d'un montage d'absorption atomique peut s'effectuer de différentes façons dont chacune présente des avantages et des inconvénients [3].

Dans le présent chapitre, nous allons présenter les principes de base de la technique d'absorption atomique et une discussion sur les types de montage les plus intéressants à jumeler à la vaporisation laser.

II.1 Principes de base

Une vapeur atomique stationnaire possède la capacité d'absorber de l'énergie lumineuse pour des fréquences correspondant aux transitions électroniques permises par les éléments qui la composent. Pour une couche d'épaisseur unitaire dx, la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux (I_ν) monochromatique traversant une telle vapeur est donnée par la relation bien connue de Beer-Lambert [7,8]

$$- dI_\nu(x) = k_\nu I_\nu(x)\, dx \qquad \text{(II-1)}$$

où k_ν est le coefficient d'absorption. Ce dernier peut être exprimé pour une raie monochromatique sous la forme

$$k_\nu = \Sigma_\nu N \qquad \text{(II-2)}$$

où Σ_ν est la section efficace d'absorption et N la densité des atomes dans le gaz. Pour un milieu absorbant homogène de longueur ℓ, la relation entre l'intensité lumineuse incidente et celle transmise est donnée par l'intégral de l'équation (II-1). On obtient

$$I_\nu(\ell) = I_\nu(0) \exp[-k_\nu \ell] \qquad \text{(II-3)}$$

et le pourcentage d'absorption peut alors s'écrire:

$$A = 100*\{1 - I_\nu(\ell)/I_\nu(0)\} = 100*\{1 - \exp[-k_\nu \ell]\} \qquad \text{(II-4)}$$

En pratique, le faisceau lumineux (I_ν) n'est pas monochromatique. Dans le cas où la distribution spectrale de la raie est gaussienne, le coefficient d'absorption s'exprime de la façon suivante [7]:

$$k_\nu = k_o \exp[-w^2] \qquad \text{(II-5)}$$

$$w = 2(\nu-\nu_o) \ln 2 / \Delta\nu_D \qquad \text{(II-6)}$$

$$k_o = \{Nf\pi e^2/mc\}\{2/\Delta\nu_D\}\{\sqrt{\ln 2/\pi}\} \qquad \text{(II-7)}$$

où ν_o est la fréquence centrale de la raie d'absorption, $\Delta\nu_D$ sa largeur Doppler, f sa force d'oscillateur, e et m la charge et la masse de l'électron et c la vitesse de la lumière. A l'aide de ces équations, on obtient une nouvelle expression de l'absorption atomique qui est extrêmement complexe. Toutefois, lorsque la distribution sectrale du faisceau lumineux (I_ν) est gaussienne et

possède un largeur à mi-hauteur identique à la distribution spectrale d'absorption (ce qui est vrai dans la majorité des cas [7]), l'équation (II-4) devient

$$Abs = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \{ 1 - \exp[k_o \ell \exp(-w^2)] \}^2 \, dw}{\int_{-\infty}^{+\infty} \{ 1 - \exp[k_o \ell \exp(-w^2)] \} \, dw} \qquad \text{(II-8)}$$

Etant donné que l'absorption atomique est une fonction de k_o et que k_o est à son tour une fonction de la densité atomique N, une mesure de l'absorption atomique à une fréquence ν peut être convertie en une mesure de la densité atomique d'un élément en particulier.

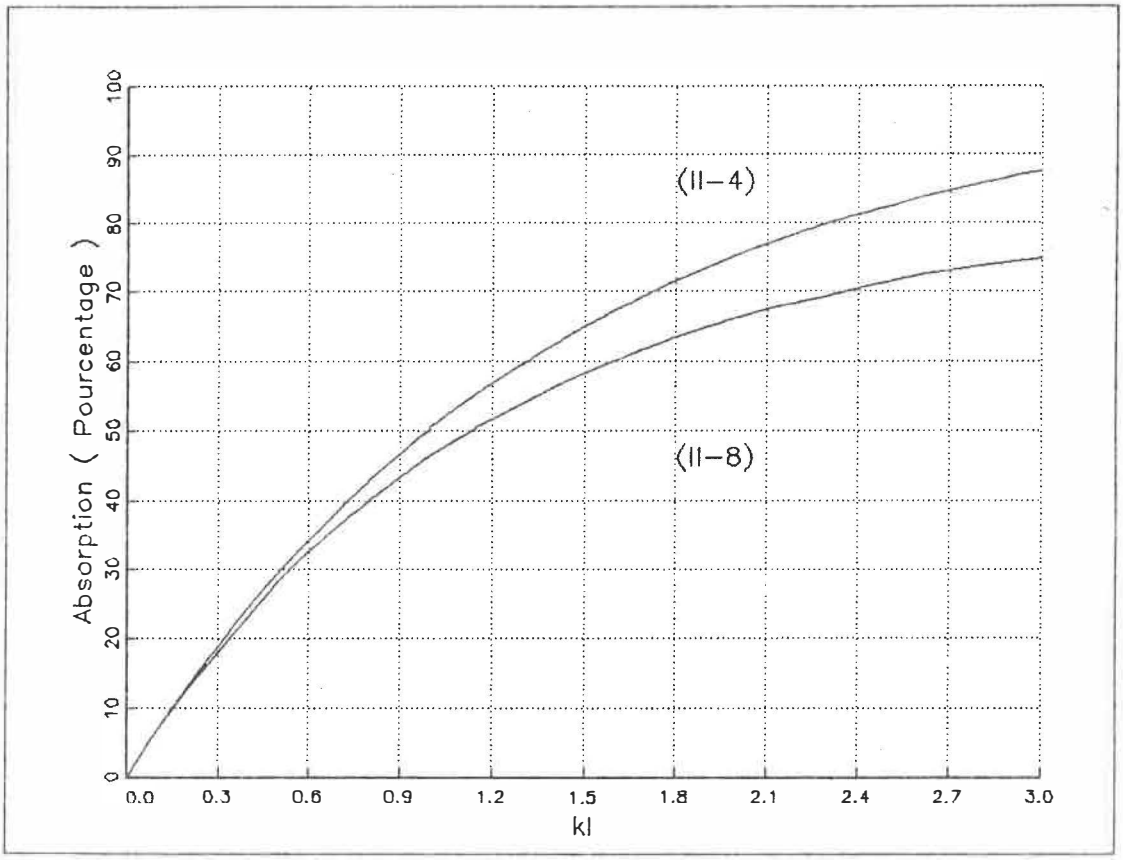
Toutefois, l'expression (II-8) est très encombrante et très difficile à manipuler. Tiré de [7], on a tracé à la figure 1 la variation de l'absorption en fonction de $k_o l$ basée sur l'équation (II-8). Si l'on compare cette courbe à celle de l'équation (II-4) (raie monochromatique), on remarque qu'elles ont presque la même forme. Donc, afin de simplifier les calculs, nous allons utiliser dorénavant l'équation (II-4) pour évaluer la concentration de atomes vaporisés tout en étant conscient de l'approximation sous-jacente.

II.2 Types de montage

Comme nous avons mentionné précédemment, il existe plusieurs

Figure 1

Absorption vs kl



(II-4) : Courbe tracé à l'aide de l'équation (II-4).

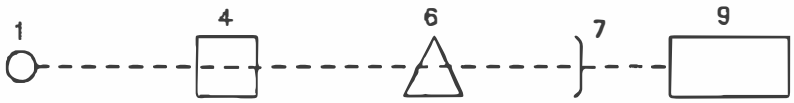
(II-8) : Courbe tracé à l'aide de l'équation (II-8).

techniques de mesurer l'absorption atomique produite par un ensemble d'atomes se trouvant dans un volume fini. En nous référant à L'vov [3], nous allons énumérer les types de montage les plus pertinents à appliquer à la vaporisation laser en discutant de leurs avantages respectifs.

II.2.1 Détection directe [6,9]

La détection directe est la méthode qui requiert le moins d'équipement et qui est la plus simple à réaliser. On peut schématiser cette méthode par la figure suivante.

figure 2



1:Source lumineuse 4:Région absorbante 6:Monochromateur
7:Détecteur 9:Système de mesure

La lumière émise par une source quasi-monochromatique est focalisée sur le milieu absorbant et est mesurée à l'aide d'un détecteur (photomultiplicateur). Ce dernier, génère un courant électrique proportionnel au flux lumineux. Lorsqu'il n'y a aucun atome absorbant sur le chemin du faisceau lumineux, on mesure au détecteur l'intensité incidente (I_0). Lorsqu'il y a présence d'atomes, une partie de la lumière est absorbée et on mesure l'intensité transmise (I_t). On peut à ce moment évaluer l'absorption atomique en calculant:

$$Abs = (I_o - I_t) / I_o \qquad (II-9)$$

Malgré sa facilité de réalisation ce type de montage présente un grand nombre de désavantages. Les plus importants sont les suivants:

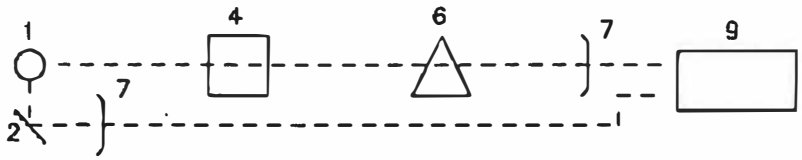
- Les résultats obtenus sont directement influencés par la stabilité de la source lumineuse.
- Il y a présence de bruit dû au fait que le processus d'émission des photons suit une statistique de Poisson avec un écart type égal à la racine carrée du flux lumineux.
- S'il se produit une diffusion non-sélective de la lumière lors de la génération de la vapeur atomique (production de fumée contaminante), l'absorption mesurée en sera affectée.
- Selon L'vov [3], une mesure directe de l'absorbance définie comme étant égale à $- \log_{10}(I_t/I_o)$ est préférable à la mesure successive de I_o et de I_t. Malheureusement une mesure directe de l'absorbance nécessite une détection simultanée de I_o et I_t ce qui est impossible avec cette méthode.

N'ayant pas de système de réduction du bruit de fond et ne pouvant détecter directement l'absorbance, il est primordial d'ajouter au montage de la fig. 2 un équipement électronique produisant un bon filtrage du bruit.

II.2.2 Double détection [3]

Cette méthode quoique peu utilisée consiste à ajouter au système précédent un détecteur mesurant directement l'intensité de la lumière incidente comme le suggère la figure suivante.

figure 3



1:Source lumineuse 2:Mirroir 4:Région abs. 6:Monochromateur
7:Détecteur 9:Système de mesure

Le grand avantage de cette méthode est que l'on peut éliminer les variations du signal causées par une mauvaise stabilisation de la source lumineuse en mesurant directement l'absorbance [3].

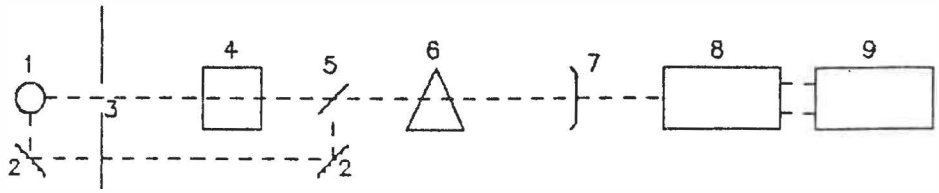
Toutefois, la présence de deux détecteurs engendre un bruit additionnel qui est causé par la comparaison de deux signaux lumineux n'ayant pas parcouru le même chemin optique. L'un est le signal de la raie d'analyse tandis que l'autre est le signal provenant de toutes les raies de la source.

II.2.3 Double détection modulée [3,10,11,12]

Cette troisième méthode utilise la même raie analytique pour faire la comparaison du signal incident et du signal transmis. Ainsi, on doit utiliser un système de modulation et séparer électroniquement le signal absorbé de celui non absorbé (voir le

schéma suivant).

figure 4



1:Source lumineuse 2:Mirroir 3:Modulateur 4:Région absorbante
5:Mirroir semi-transparent 6:Monochromateur 7:Détecteur
8:Démodulateur 9:Système de mesure

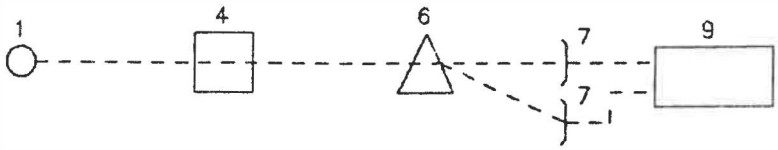
Les avantages de ce système sur le précédent sont l'utilisation de la même raie pour mesurer I_0 et I_t et l'emploi d'un seul détecteur.

Toutefois, le fait de moduler le signal implique, d'une part l'utilisation d'un démodulateur électronique et, d'autre part que le signal soit détectable durant une période de temps beaucoup plus grande que la période de modulation. La réalisation de ce montage, exigeant un système de modulation-démodulation, entraîne des coûts additionnels.

II.2.4 Double détection avec un seul faisceau [11-17]

Cette dernière méthode est illustré à la figure suivante.

figure 5



1:Source lumineuse 4:Région absorbante 6:Monochromateur
7:Détecteur 9:Système de mesure

Cette fois-ci, la comparaison lumière transmise, lumière incidente est effectuée par la mesure d'une raie lumineuse non absorbée par les atomes. De cette façon, les deux raies parcourent le même chemin optique et une évaluation de l'erreur causée par le présence de fumée dans la zone étudiée est possible.

Ce système requiert l'utilisation de deux détecteurs de même qu'un monochromateur spécial où deux raies peuvent être séparées et mesurées simultanément.

II.2.5 Choix du montage optique

Notre choix du montage a été fixé en se basant sur trois points bien précis soient, les caractéristiques de la vaporisation laser, le rapport signal sur bruit et le coût de l'équipement.

L'utilisation de la méthode de double détection avec un seul faisceau est essentielle pour analyser les échantillons produisant de la fumée contaminante lors de la vaporisation laser [18]. Afin d'évaluer la limite de détection, nos travaux furent concentrés sur l'étude d'échantillons ferreux qui eux ne produisent pas de fumée contaminante. Conséquemment, l'utilisation de la quatrième méthode de détection n'était pas obligatoire.

Etant donné que la présence de vapeur produite par le laser dans la région étudiée est de courte durée (typiquement 10 ms),

l'utilisation d'un système de modulation pour éliminer le bruit parasite n'est pas très efficace. Si l'on suppose que le signal d'absorption est intense et stationnaire pour seulement 10 millisecondes, la modulation du signal ne pourra éliminer que le bruit ayant des fréquences supérieures à 100 Hz. On pourrait donc obtenir presque le même rapport signal sur bruit en utilisant la détection directe et en ajustant la constante de temps correctement. Dû au coût élevé de l'équipement électronique que nécessite la modulation du signal, l'emploi de cette méthode n'était pas justifié.

Puisqu'on avait à notre disposition des sources de courant très stable pour alimenter les sources lumineuses (cathodes creuses), l'intensité de ces dernières était très bien stabilisée. L'avantage de la double détection était donc très minime et nous avons opté pour la détection directe même si elle produit beaucoup de bruit parasite dans les enregistrements.

Comme nous l'avons mentionné, il est très important de coupler à cette méthode un système électronique capable d'éliminer le maximum de bruit. Le problème du filtrage est discuté dans la partie suivante de ce chapitre.

II.3 Types de montage électronique

Encore une fois, il existe plusieurs systèmes de réduction du bruit qui pourraient être utilisés avec notre montage. Voici les trois candidats qui furent considérés pour notre prototype.

II.3.1 Filtrage par un circuit RC [3,6,15]

Une méthode populaire et simple d'éliminer le bruit dans un signal électrique est de faire passer ce dernier dans un circuit résistance-capacité (RC) en choisissant judicieusement la constante de temps τ.

La bande passante d'un tel circuit est représentée à la figure de la page suivante (fig 6). Ce genre de circuit atténue de 3 dB par décade toutes les fréquences supérieures à une certaine fréquence de coupure (f_c) définie par la relation suivante

$$f_c = 1 / 2\pi RC \qquad \text{(II-10)}$$

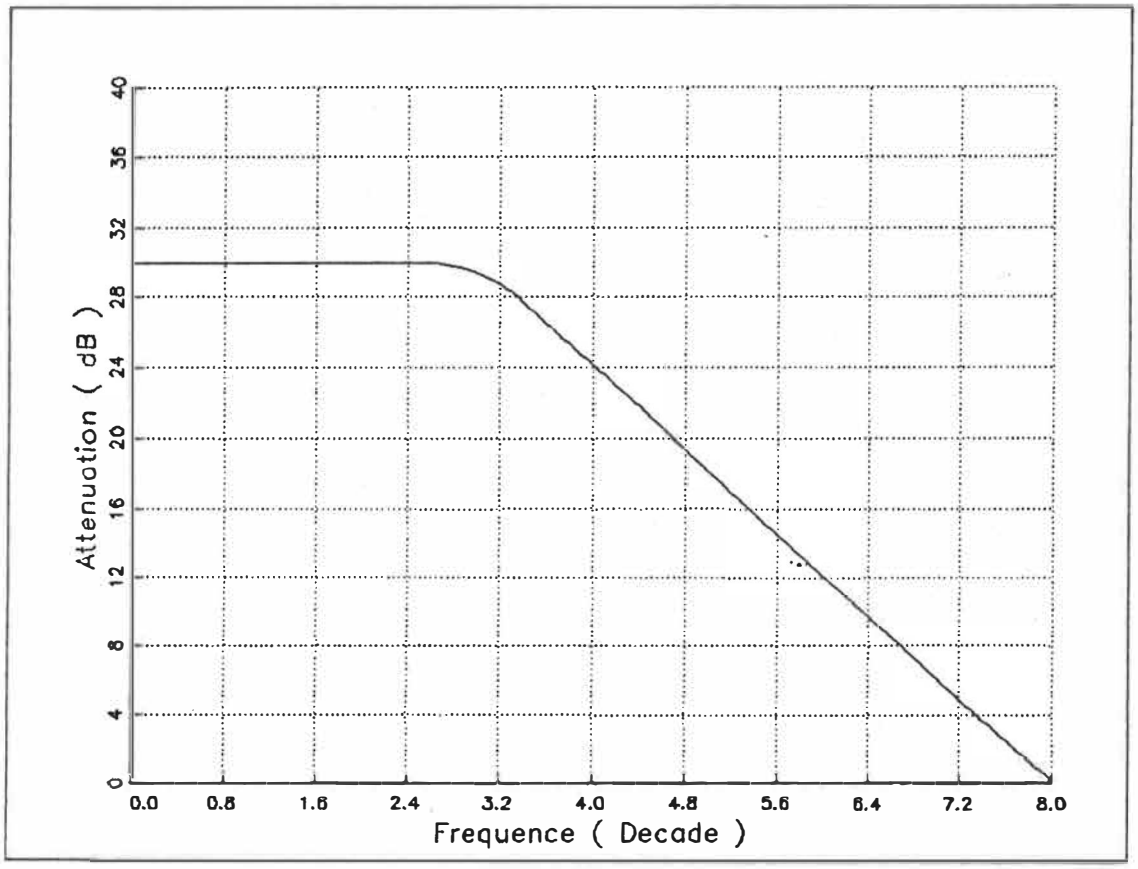
où R est la résistance et C la capacité équivalente du circuit. La fig. 6 montre bien que plus une fréquence sera éloignée de f_c, plus elle sera atténuée.

Dans le cas de la vaporisation laser, le signal ne dure en moyenne que 10 millisecondes. Donc, la constante de temps doit être ajustée à cette valeur de façon à rejeter autant de fréquences parasites que possible. L'atténuation étant de 3 dB par décade (fig 6), une portion considérable de ce bruit se retrouvera dans les enregistrements.

Malgré l'efficacité moyenne de ce système (rapport signal sur bruit possible variant entre 50 et 100), il est tout de même intéressant puisqu'il est très simple à utiliser.

Figure 6

Bande passante d'un circuit RC



II.3.2 Filtrage numérique [19]

Une autre possibilité qui s'offre à nous pour améliorer le rapport signal sur bruit, est le filtrage numérique. Cette méthode consiste à convertir le courant photonique généré par le détecteur (photomultiplicateur) en un voltage qui est par la suite digitalisé. Une fois le signal digitalisé et emmagasiné dans un espace mémoire, il nous est possible de réduire le bruit parasite à l'aide de différentes méthodes de traitement numérique.

Celles-ci peuvent se diviser en deux grandes catégories: le filtrage en fréquence et l'intégration numérique.

Le filtrage en fréquence consiste à faire passer un filtre numérique sur les données brutes de façon à laisser intacte une certaine bande de fréquences tandis que les autres sont atténuées. Cette façon de procéder permet un ajustement optimal de la constante de temps du système avec un choix judicieux de la bande passante. La performance de ce type de traitement est comparable au filtre RC.

Le filtrage du bruit par l'intégration du signal numérique sur une période de temps bien déterminée permet d'obtenir le même genre de résultats que les méthodes précédentes mais avec une réponse fréquentielle plus abrupte.

A l'aide de cette méthode, on peut obtenir un rapport signal sur bruit de l'ordre de 1000 pour des périodes d'intégration supérieures à 10 millisecondes. De plus, le grand avantage de la méthode numérique est l'enregistrement des données brutes et le

filtrage ultérieur du bruit. Ceci nous donne la possibilité de stoker les données brutes (non filtrées) dans un espace mémoire afin de pouvoir effectuer d'autres traitements numériques par la suite.

II.3.3 Photocomptage [20,21,22]

Cette technique, inspirée de celle utilisée en physique nucléaire, permet d'enregistrer le signal photonique avec le moins de bruit possible (bruit photonique). Ce dernier, inhérent au processus d'émission de photons, est la limite physique de réduction du bruit et correspond à un bruit égale à la racine carrée du nombre de photons.

$$\Sigma = \sqrt{n} \qquad \text{(II-11)}$$

où n est le nombre de photons.

Cette méthode permet d'obtenir des rapports signal sur bruit (S/B) proportionnels à la racine carrée du nombre de photons détectés

$$S/B = n / \sqrt{n} = \sqrt{n} \qquad \text{(II-12)}$$

et plus le signal photonique sera intense, plus le rapport signal sur bruit sera élevé.

Le paramètre qui limite la précision de cette méthode est la capacité d'enregistrer séparément (sans superposition) le plus

grand nombre de photons par seconde.

Cette limite est de l'ordre de 10^{10}, ce qui permet un rapport signal sur bruit de 10^5. Mais pour obtenir ce genre de résultat, il est important d'utiliser une électronique sophistiquée.

II.3.4 Choix du filtrage

L'instrumentation du groupe de recherche qui était mise à notre disposition pour effectuer le photocomptage avait la capacité d'enregistrer environ 10^9 photons par seconde sans superposition. Si l'on compte les photons pendant un intervalle de 10 ms (intervalle type de la vaporisation laser), on aura 10^4 photons détectés ce qui résultera en un rapport signal sur bruit de 10^3. Le filtrage numérique peut atteindre d'aussi bonne performance mais demande un appareillage moins sophistiqué et permet le storage des résultats. Notre choix fut donc le filtrage numérique.

Toutefois, conjointement au filtrage numérique nous avons utilisé le filtrage par circuit RC pour certaines tâches où la précision n'était pas critique. Plus précisément, lors de l'ajustement initial du montage et lors de l'étude de la diffusion des atomes dans le gaz ambiant.

III Le montage expérimental

Le montage expérimental que nous avons utilisé pour nos travaux est basé sur le prototype de la microsonde laser conçue par F. Lafleur [5,6]. Ce montage permet une mesure de l'absorption atomique produite par l'évaporation de l'échantillon sous l'effet de l'éclairement laser.

Un schéma complet du montage expérimental est présenté à la fig. 7. On peut distinguer, et séparer dans ce dernier, trois parties soit l'atomisateur laser, la sonde et le système de détection du signal photonique.

Ce chapitre est consacré à un rappel du montage expérimental de F. Lafleur et à la description des modifications qui y ont été apportées.

III.1 L'atomisateur laser

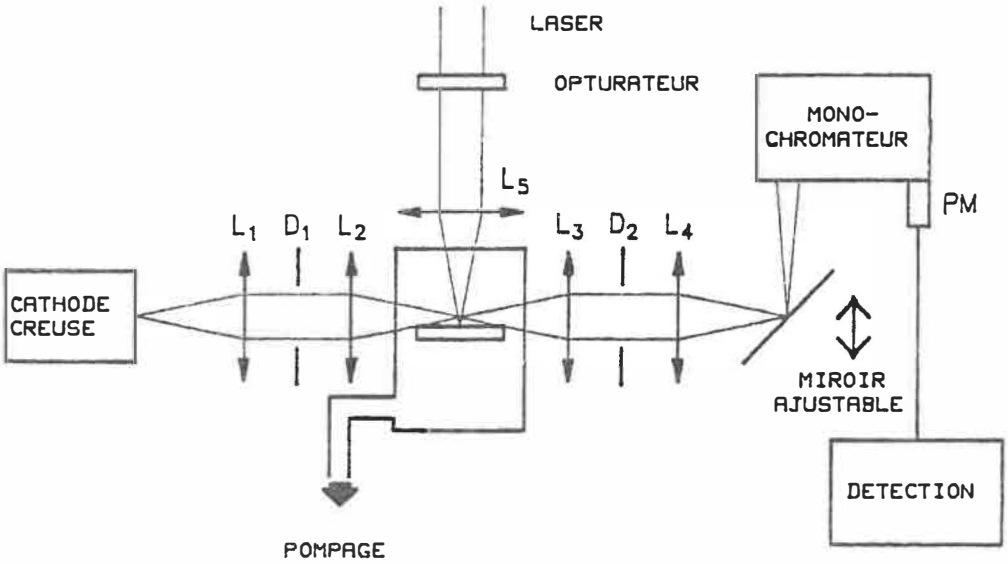
L'atomisateur laser employé dans ces travaux diffère très peu de celui réalisé par F. Lafleur. Il est constitué d'un laser à argon (Spectra Physics modèle 170) opérant en mode continu, et qui est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de quartz de 50 mm de distance focale.

Tenant compte des pertes du faisceau laser dans son parcours, la puissance à la surface des échantillons à été évaluée à 3.8×10^4 Watt/cm^2 pour une puissance laser de 14.5 Watts.

Les échantillons, placés au point focale de la lentille, se trouvent à l'intérieur d'une chambre de vaporisation. Cette

Figure 7

Schéma général du montage



chambre de même que toutes les autres composantes optiques du système sont en quartz ce qui permet une transmission maximale du spectre dans l'ultra-violet où l'on retrouve la grande majorité des raies analytiques étudiées ici (Fe, Cr, Mn, Ni, Mo).

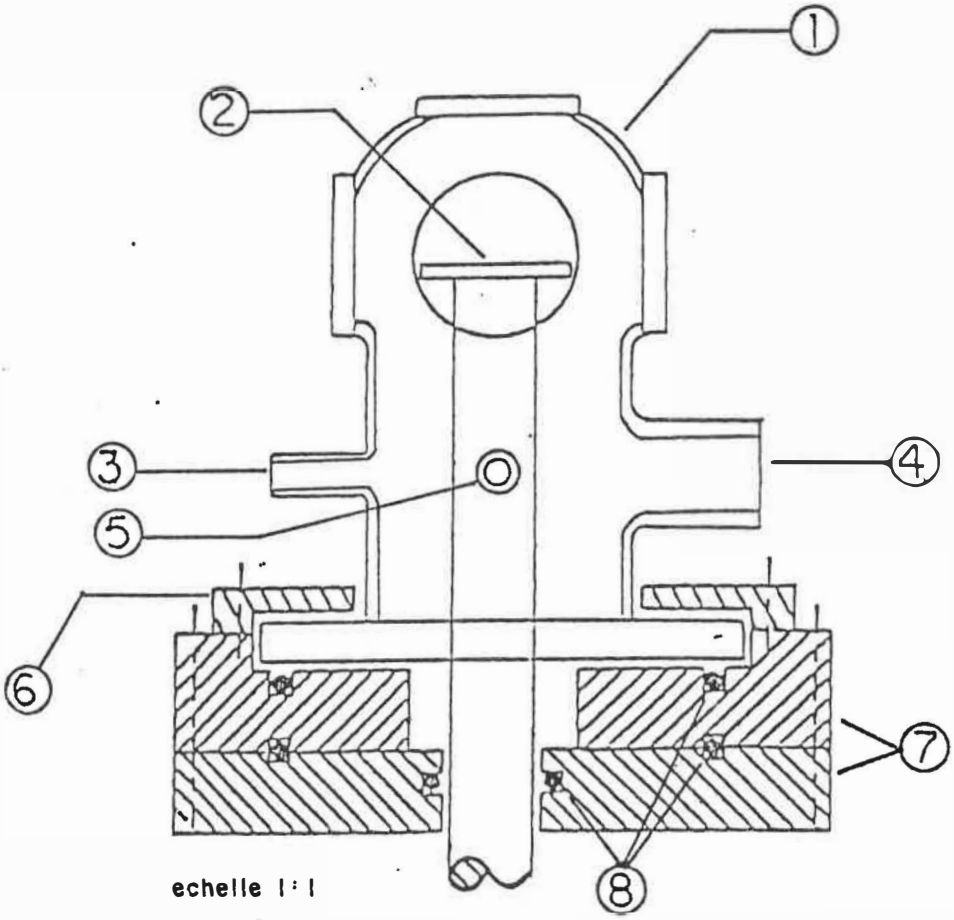
Une vue de côté de la chambre de vaporisation et du porte échantillon tiré de [5] est représenté à la fig. 8. La chambre est composée d'une sphère couplée à un cylindre. Sur la surface de la sphère se trouvent cinq fenêtres qui sont orientées selon un système d'axes orthogonaux. Ces fenêtres servent à laisser passer le faisceau laser atomisateur et le faisceau sonde. Sur la partie cylindrique de la chambre se trouve des entrées et sorties de gaz qui sont reliées à un système de pompage. A l'aide du système de pompage, il est possible de contrôler la composition et la pression du gaz qui entoure les échantillons. L'air à été utilisé comme gaz tout au long de ces travaux car il a été démontré expérimentalement que l'utilisation de l'air donne d'aussi bon résultat que l'emploi d'un gaz rare comme l'argon [6,23].

La pompe mécanique, reliée par un système de valves à la chambre est une Trivac (modèle D16A) et la jauge qui mesure la pression à l'intérieur de la chambre est une jauge à conductivité thermique (modèle TM 2105). Ce système permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-2} Torr.

Le plateau sur lequel les échantillons sont fixés, est relié à une plaque de métal qui joue le rôle de soutien pour le système complet (voir fig. 8). Ce plateau est relié à la plaque de telle façon que l'on peut obtenir un déplacement latéral et rotatif des

Figure 8

Chambre de vaporisation



1 Chambre d'évaporation

2 Plateau tournant

3 Entrée des gaz

4 Sortie vers la pompe

5 Sortie vers la jauge

6 Anneau de teflon

7 Plaque de laiton

8 Joints toriques

échantillons à l'aide de vis micrométriques.

Pour avoir un contrôle précis de la durée de l'impulsion laser, nous avons remplacé l'obturateur manuel utilisé dans le prototype initial par un obturateur Optikon modèle 26L/23X inséré directement dans la cavité du laser. Cet obturateur, relié à un contrôle Optikon modèle SD-1000, permet de sélectionner des impulsions laser variant de 0.1 ms à 99.99 secondes [24] avec des temps de montée et descente d'environ 0.4 ms (mesurés expérimentalement).

III.2 La sonde

La sonde exploratrice est constituée d'un faisceau lumineux provenant d'une cathode creuse commerciale (FE-CR-NI-MN-CO (Spectrex) opérant à un courant maximale de 10 mA) qui après avoir traversée les lentilles F_1 et F_2 est focalisé au-dessus des échantillons. Le diamètre de ce faisceau explorateur à la surface des échantillons est d'environ 10 mm. Les positions relatives de la cathode creuse et des deux premières lentilles (F_1 et F_2) sont fixées de sorte que la radiance du faisceau lumineux à la hauteur de la région éclairée par le laser soit la plus uniforme possible. Les lentilles F_3 et F_4 ont comme rôle de reproduire sur la fente d'entrée du monochromateur, l'image de la radiance au-dessus des échantillons. Le diaphragme D_2 est utilisé pour limiter la divergence du faisceau lumineux qui provient de la chambre de vaporisation. Le diaphragme D_1 utilisé par F. Lafleur a été éliminée dans notre montage car il ne faisait que limiter

l'intensité de la radiance de la cathode creuse.

Les dimensions de la région où l'analyse de la concentration des atomes vaporisés est effectuée, sont déterminées par les dimensions de la fente d'entrée du monochromateur Jarrel Ash (modèle 82-020, focale de 0.5 mètre, monté en Erbert-Fastie). Typiquement, les dimensions de la fente d'entrée sont de 100 µm de large par 1 mm de haut. A cause de l'orientation et de la position de la surface des échantillons relativement à celle de la fente d'entrée du monochromateur et parceque le coefficient de grossissement du système optique L_3 et L_4 (grossissement de 2), la région qui est effectivement analysée est de 50 µm de haut par 500 µm de large dans le plan y-z (voir fig.9).

Pour caractériser la forme du jet atomique produit lors de la vaporisation laser nous avons installé un système qui permettait un balayage en hauteur (selon l'axe y) et en largeur (selon l'axe z) de la région explorée.

Le balayage en hauteur est obtenu par un déplacement parallèle du miroir à 45°. Comme le suggère la fig. 10, ce déplacement est équivalent à un balayage de la région d'analyse.

Le balayage latéral selon l'axe z (fig. 9) est réalisé par le déplacement latéral du faisceau laser vaporisateur. Ceci est équivalent à déplacer latéralement le système optique dans son ensemble.

Ce système de balayage de la région d'analyse sur le jet atomique permet de mesurer l'absorption atomique dans une région s'étendant de 0,5 à 3,0 mm au-dessus des échantillons et de ± 2 mm de chaque côtés du centre du jet.

Figure 9

Schéma du jet atomique

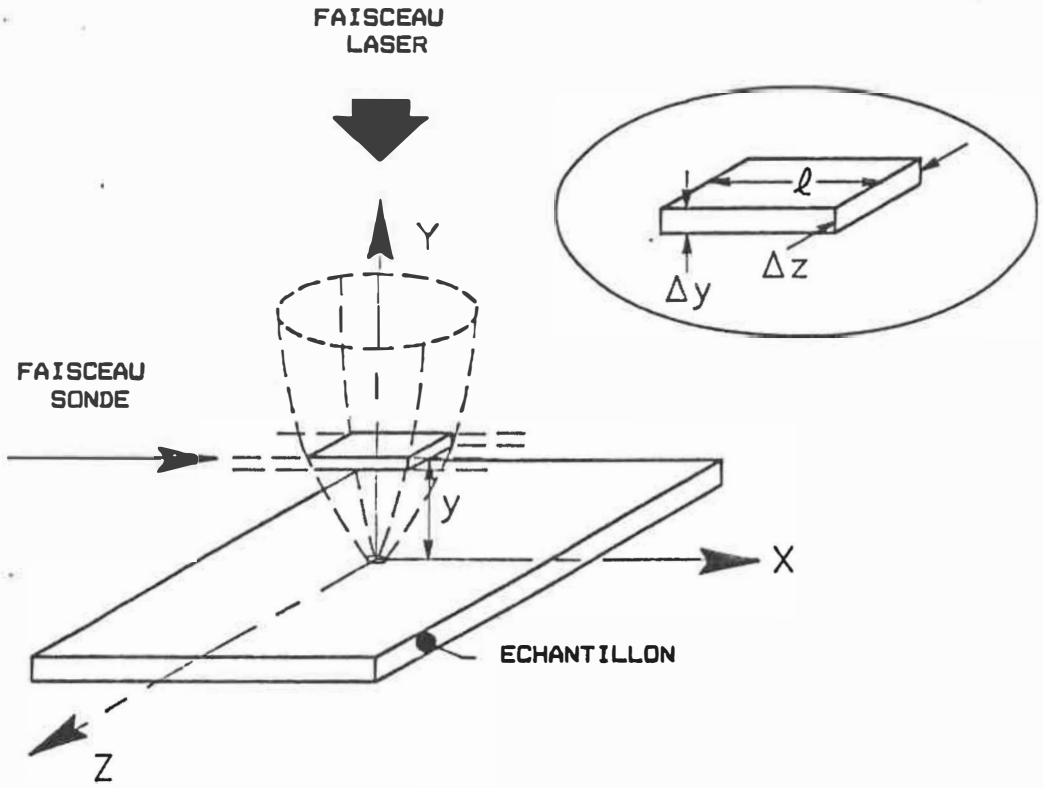
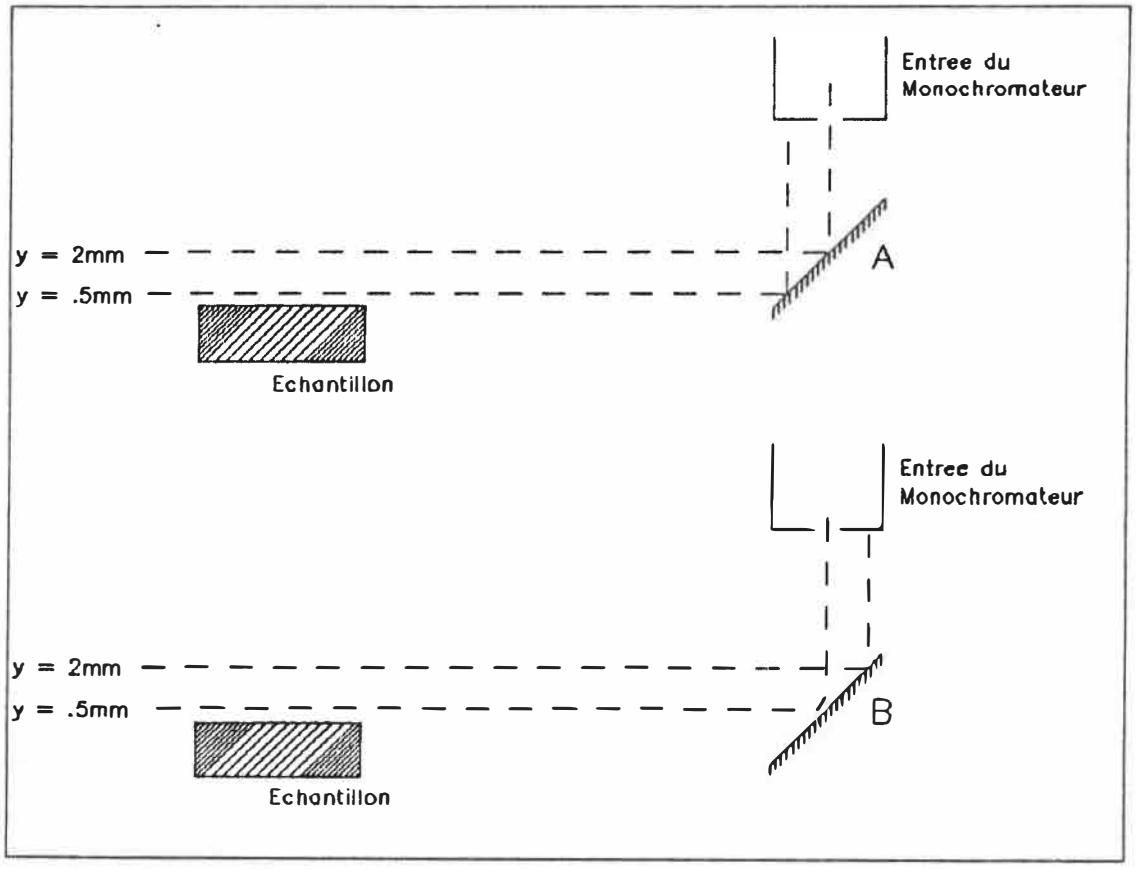


Figure 10

Balayage latéral avec le mirroir à 45°



Position A : Faisceau à 2 mm qui est détecté.

Position B : Faisceau à 0.5 mm qui est détecté.

III.3 Detection et traitement du signal

Comme lors de l'opération du prototype initial, le signal est détecté à l'aide d'un photomultiplicateur placé à la sortie du monochromateur. Ce photomultiplicateur génère un signal électrique proportionnel au flux lumineux incident.

L'enregistrement et le traitement du signal photonique a été obtenu de deux façons différentes. D'une part, on utilise une méthode simple et rapide pour des applications où la mesure de l'absorption ne nécessite pas beaucoup de précision.D'autre part, on utilise un système beaucoup plus sophistiqué pour effectuer des mesures de faibles intensités.

III.3.1 Enregistrement direct

Le montage nécessaire pour réaliser ce type d'enregistrement est essentiellement le même que celui employé dans le prototype initial [5]. Il comprend l'utilisation d'un picoampèremètre rapide (modèle 417 de la compagnie Keithley Instrument Inc) relié à une table traçante analogique (Moseley 7100B Strip chart recorder de la compagnie Hewlett-Packard) qui produisent un enregistrement de la variation du signal photonique en fonction du temps. Avec ce montage, il est possible de visualiser directement et rapidement la variation du signal lumineux transmis à travers le jet atomique. La constante de temps de ce système étant de l'ordre de 100 ms (évalué expérimentalement),

nous avons fixé les impulsions laser à 500 ms.

Ce type de détection a été principalement employé pour ajuster le montage optique et pour caractériser la forme du jet atomique.

III.3.2 Enregistrement précis

Un montage produisant des enregistrements précis de l'absorption atomique à été conçu en utilisant la technique de filtrage numérique présentée à la fin du chapitre II. Il est représenté schématiquement à la fig. 11.

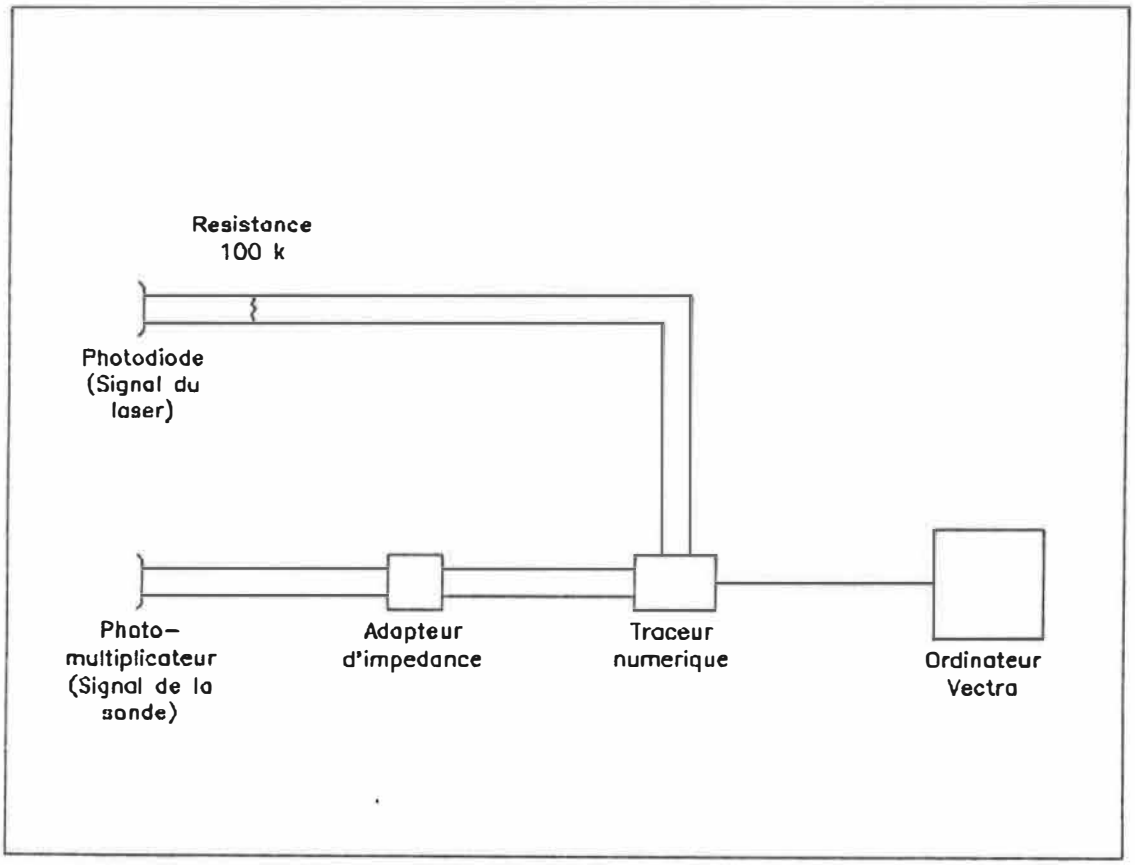
Il se compose d'un adapteur d'impédance monté dans notre laboratoire et d'un traceur numérique (HP 7090A Measurement Plotting System de la compagnie Hewlett-Packard) qui joue le rôle d'un système rapide d'acquisition de données. Le traceur numérique possède trois entrées indépendantes dans lesquelles trois signaux peuvent être digitalisés 1000 fois durant un intervalle de temps défini. La durée de l'intervalle de digitalisation peut varier de 10 ms jusqu'à 1000 seconde [25].

Il est donc possible, par exemple, de digitaliser un signal analogique à tous les 10 µsec si l'on fixe l'intervalle à 10 ms. La fréquence de coupure du traceur est de 3 KHz [25], ce qui correspond à une constante de temps de 0.3 ms. Des signaux de l'ordre de la milliseconde sont donc facilement mesurables.

L'acquisition des données fut réalisée en mesurant simultanément le signal du photomultiplicateur et celui du laser

Figure 11

Montage de l'intégration numérique



vaporisateur. Il se produit un déclenchement automatique des enregistrements lorsque le signal laser augmente et dépasse un certain voltage (V_d sur la fig. 12). De plus, l'enregistrement débute une période de temps fixe (t_d) avant que le signal laser atteigne le voltage V_d. De cette façon, nous pouvons enregistrer le signal photonique avant l'impulsion laser pour une période de temps t_{avant}, le signal pendant l'impulsion laser pour une période de temps $t_{pendant}$ et le signal après l'impulsion laser pour une période de temps $t_{après}$ (fig. 12).

Une fois les 1000 valeurs du signal du laser et de la cathode creuse enregistrées dans le traceur , le traitement numérique des résultats est effectué par un micro ordinateur VECTRA de Hewlett-Packard relié au traceur. De cette façon, dans un intervalle de temps de moins d'une minute, nous obtenons une valeur précise de l'absorption atomique lors de la vaporisation laser.

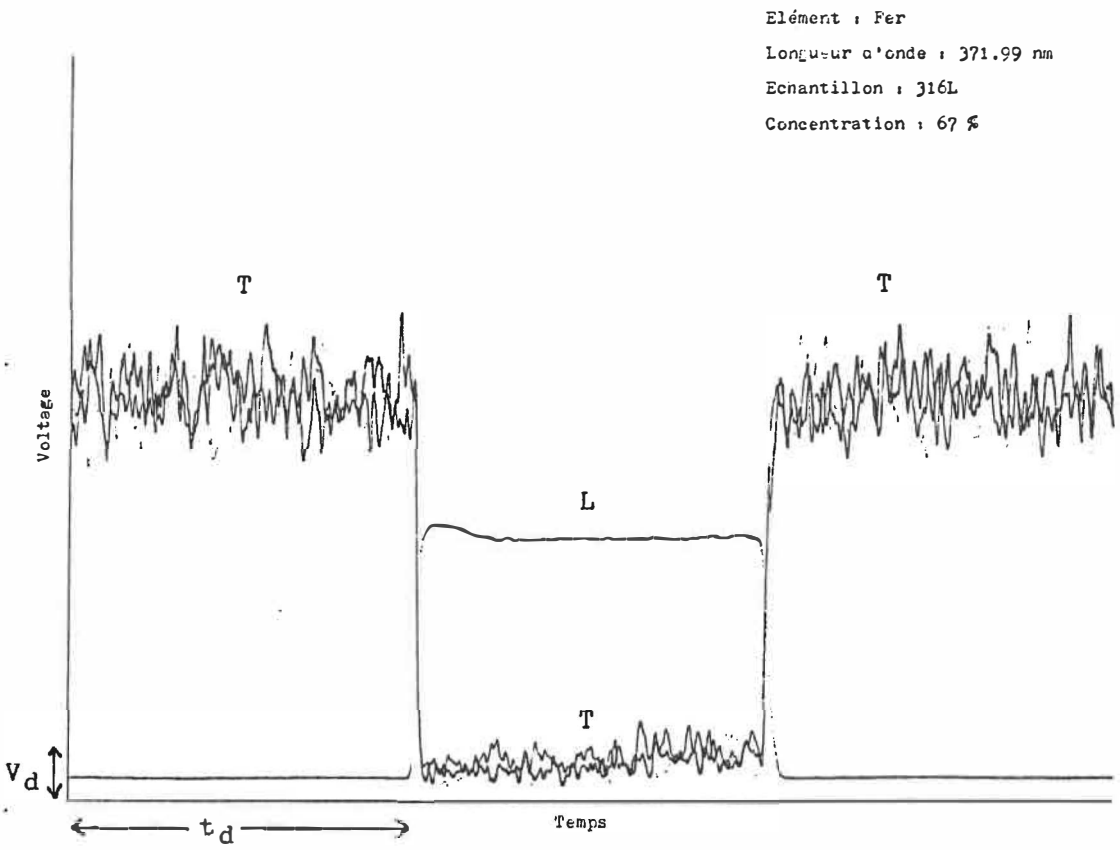
La fig 13 montre un enregistrement typique obtenu lors de nos travaux. L'intervalle de temps total d'enregistrement est de 30 ms avec un temps d'éclairement laser de 10 ms. La mesure de l'absorption atomique est évaluée par ordinateur à l'aide de l'équation suivante

$$\% \text{ Absorption atomique} = 100 * \left(1 - \frac{[\, 2S_{pendant} \,]}{S_{avant}+S_{après}} \right)$$

où $S_{pendant}$, S_{avant} et $S_{après}$ représentent respectivement la moyenne du signal photonique pendant, avant et après

Figure 12

Signal laser qui déclenche l'enregistrement

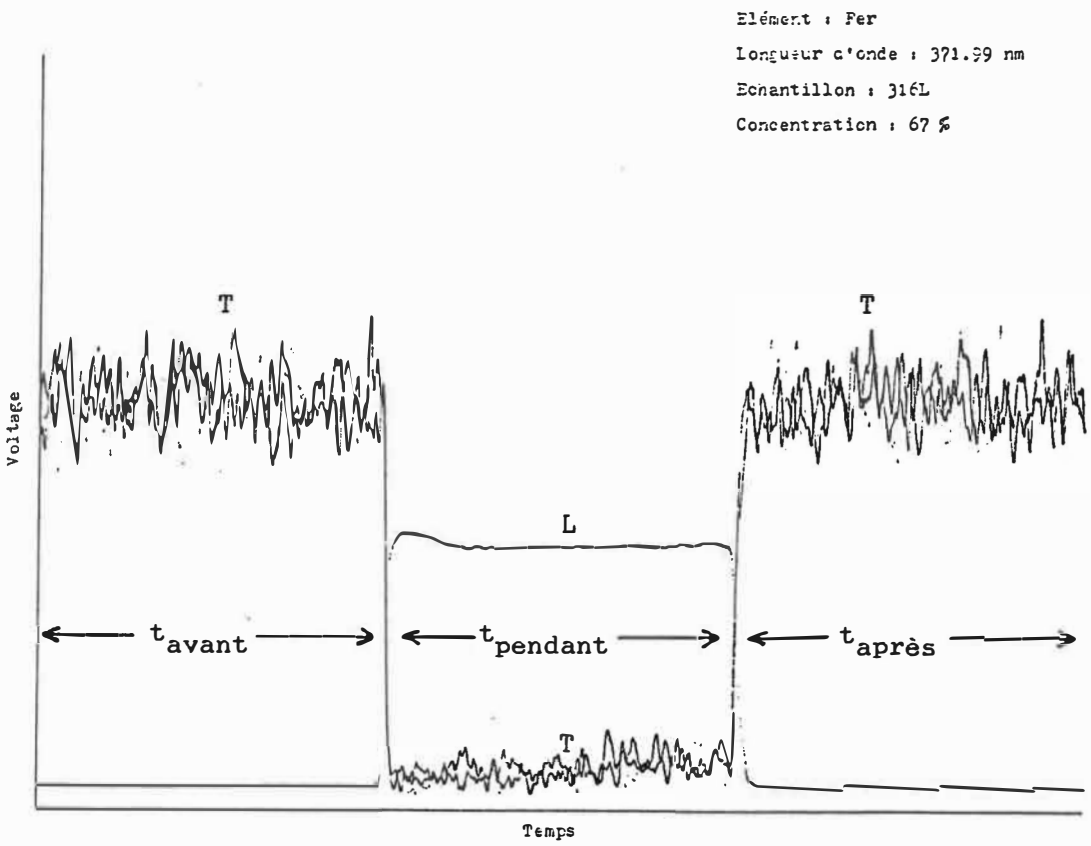


T : Signal de transmission de la cathode creuse.

L : Signal du laser.

Figure 13

Enregistrement type d'intégration numérique



T : Signal de transmission de la cathode creuse.

L : Signal du laser.

l'éclairement laser. En mesurant le signal de la cathode creuse avant et après la vaporisation laser, on minimise les fluctuations indésirables de cette dernière.

Ce système de détection et de traitement des données a été utilisé uniquement pour évaluer la limite de détection de la microsonde laser et pour l'étude du comportement des phénomènes rapides de la vaporisation.

IV Processus de confinement des atomes vaporisés par laser

Les travaux préliminaires décrit dans la réf. 5 avait permis de démontrer la possibilité de produire un jet atomique à l'aide d'un faisceau laser et de mesurer sa concentration à l'aide d'une technique d'absorption. Un phénomène observé lors de ces travaux fut que la pression du gaz entourant les échantillons influençe énormément le signal d'absorption et présente un maximum pour des pressions voisines à 1.5 Torr.

Plusieurs autres chercheurs oeuvrant dans le même domaine ont observé des faits similaires [9,12,26]. Entre autres, R.M. Manabe et E.H. Piepmeier ont étudié les variations du signal d'absorption en fonction du temps et de la pression du gaz à l'intérieur de la chambre de vaporisation. Ils ont mesuré une absorption maximale pour une pression voisine à 50 Torr (66 mbars). Malheureusement, ces résultats sont difficilement comparables aux nôtres puisque ces chercheurs utilisaient des lasers pulsés (puissances élevées et généralement supérieures à 10^9 W/cm^2) pour produire leurs jets atomiques. C'est ce qui explique la grande différence entre les pressions optimales d'opération.

Avant de pouvoir progresser dans la réalisation de notre projet, nous nous devions d'avoir plus d'informations sur le processus de dispersion des atomes vaporisés dans le gaz entourant les échantillons. De plus, nous étions persuadés qu'en étudiant l'influence de la pression sur le comportement du jet atomique, nous approfondirions nos connaissances sur les

caractéristiques à l'atomisation laser.

Dans les pages qui suivent, nous présentons une analyse de l'influence de la pression sur les dimensions spatiales du jet atomique produit à l'aide d'un faisceau laser de faible puissance. Cette analyse a pour objectif de modéliser le jet atomique en modifiant l'équation d'absorption de Beer-Lambert afin de pouvoir l'appliquer à la vaporisation laser.

IV.1 Equation d'absorption atomique générale

Comme nous l'avons mentionné au chapitre II, la variation de l'intensité lumineuse d'un faisceau parallèle qui traverse un volume rempli d'atomes de densité N et de longueur ℓ est donné par [8]

$$I_t = I_o \exp[-\sigma_\nu N \ell] \qquad \text{(IV-1)}$$

si on néglige le fait que le faisceau lumineux n'est jamais parfaitement monochromatique. Etant donné que dans notre expérience, le faisceau sonde possède une étendue de quelques millimètres, nous allons écrire les expressions en fonction de la radiance lumineuse plutôt qu'en fonction de l'intensité lumineuse dans les équations qui suivent (I représentera donc le nombre de Watts par unité de surface).

L'expression précédente est très simple et très facile à manipuler. Mais, qu'advient-il à celle-ci lorsque la concentration des atomes absorbant n'est pas uniforme dans tout

le volume exploré (cas du jet atomique produit par vaporisation laser).

$$N = N(x,y,z) \qquad \text{(IV-2)}$$

Dans ce cas, la variation de la radiance est donnée par une généralisation de l'équation (IV-1)

$$dI(x,y,z) = -I(x,y,z)N(x,y,z)\sigma_\nu dx \qquad \text{(IV-3)}$$

qui doit être intégrée sur le volume formé par l'intersection du faisceau sonde et du jet atomique. Afin de bien visualiser le problème, nous avons reproduit à la fig 9 une représentation de l'intersection du jet atomique et du faisceau sonde.

La radiance transmise est donnée en intégrant l'équation (IV-3) sur la distance ℓ (de $-\ell/2$ à $\ell/2$) (voir fig 9) où la concentration des atomes vaporisés est non-nulle.

$$I(\ell/2,y,z) = I(-\ell/2)\ \exp\left[\int_{-\ell/2}^{+\ell/2} -N(x,y,z)\sigma_\nu dx\right. \qquad \text{(IV-4)}$$

Dans l'équation précédente, le terme $I(-\ell/2)$ représente la radiance de la source qui pour des fins de simplicité est considérée indépendante de y et z.

Afin d'évaluer le pourcentage d'absorption mesuré au détecteur, il est nécessaire d'expliciter le terme $N(x,y,z)$ qui désigne la concentration atomique en tout point du jet produit

par l'éclairement laser.

Comme le suggèrent nos résultats préliminaires, cette densité atomique est fonction des paramètres thermodynamique (c.a.d. la pression p et la température T) qui caractérisent le gaz à l'intérieur de la chambre de vaporisation. Afin d'élaborer la corrélation entre les paramètres thermodynamiques du gaz et la densité atomique, nous allons nous baser sur la théorie cinétique des gaz.

IV.2 Théorie cinétique des gaz

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons tenter d'exprimer d'une façon la plus rigoureuse possible la variation spectrale de la concentration des atomes qui composent le jet à l'aide du modèle très simple de sphères rigides de la théorie cinétique des gaz.

Celui-ci, tiré de "Holman" [27] dit ceci: "un atome de diamètre effectif d pénétrant dans un gaz stationnaire représenté par une infinité de sphères aura une section efficace de collision σ donné par πd^2 et un libre parcours moyen λ donné par $1/2\sigma n$ où n est la densité des atomes du gaz".

Supposons que plusieurs atomes (N_o) de diamètre d se déplacent sous forme d'un jet à travers un gaz stationnaire et qu'aussitôt qu'un atome subit une collision, il est enlevé du jet (devient stationnaire après avoir été thermalisé). Le nombre d'atomes enlevé doit être proportionnel à la distance de parcours dx et au nombre d'atomes composant le jet à la distance x.

$$dN = -\alpha N dx \qquad \text{(IV-5)}$$

Le terme dN représente le nombre d'atomes perdus entre x et x+dx et α est une constante de proportionnalité appelée la probabilité de collision. Si pour x = 0 on pose que $N = N_o$ (à l'origine du jet), alors la solution de l'équation (IV-5) est

$$N(x) = N_o e^{-\alpha x} \qquad \text{(IV-6)}$$

où N(x) est le nombre d'atomes n'ayant subi aucune collision à une distance x du point d'origine.

IV.3 Application à la vaporisation laser

Considérons maintenant un ensemble d'atomes vaporisés d'une surface plane possédant une densité $N_s(x,y,z)$ se déplaçant avec une vitesse V perpendiculairement à la surface des échantillons (direction y de la figure 9).

Selon le modèle décrit plus haut, cette densité de surface diffuse à travers le gaz stationnaire et sa variation dans un élément de parcours dy est donnée par

$$dN_s(x,y,z) = -\alpha N_s(x,y,z) dy \qquad \text{(IV-7)}$$

Si la densité de surface juste au-dessus de l'échantillon est égale à $N_s(x,0,y)$, alors son évolution en fonction de la distance

de parcours y est donnée en intégrant l'équation (IV-7).

$$N_B(x,y,z) = N_B(x,0,z)e^{-\alpha y} \qquad \text{(IV-8)}$$

$N_B(x,y,z)$ est la densité de surface des atomes qui à une hauteur y au-dessus des échantillons n'ont toujours pas subi de collisions avec les molécules du gaz environnant. Ces atomes, à cause de leur grande vitesse (évaluée à environ 10^4 cm/s [28]) ont un temps de résidence très court dans la région d'analyse et ne peuvent pas être détectés par la sonde (voir annexe I).

Par conséquent, les atomes qui contribuent au signal d'absorption sont ceux qui dans l'intervalle dy ont subi une collision avec les molécules de gaz. Leur densité est obtenue en évaluant la variation de la densité de surface (équation (IV-8)) dans l'intervalle dy.

$$dN_B(x,y,z) = -\alpha N_B(x,0,z)e^{-\alpha y}dy \qquad \text{(IV-9)}$$

Le nombre total d'atomes qui ont subi une collision dans un élément de volume dxdydz à une hauteur y de la surface est donné par la variation de la densité selon y (équation (IV-9)) multipliée par l'élément de surface dxdz.

$$dN_B(x,y,z)dxdz = \alpha N_B(x,0,z)e^{-\alpha y}dxdydz \qquad \text{(IV-10)}$$

Ici, nous avons omis le signe négatif devant le terme de droite car ce dernier n'était présent dans les équations

antérieures que pour exprimer une diminution de la densité tandis que maintenant, nous sommes intéressés à la valeur absolue de cette densité. A l'aide de l'expression (IV-10), on peut écrire la densité volumique d'atomes ayant eu une collision en divisant le nombre d'atomes par l'élément de volume dxdydz ce qui donne $\alpha N_B(x,0,z)e^{-\alpha y}$.

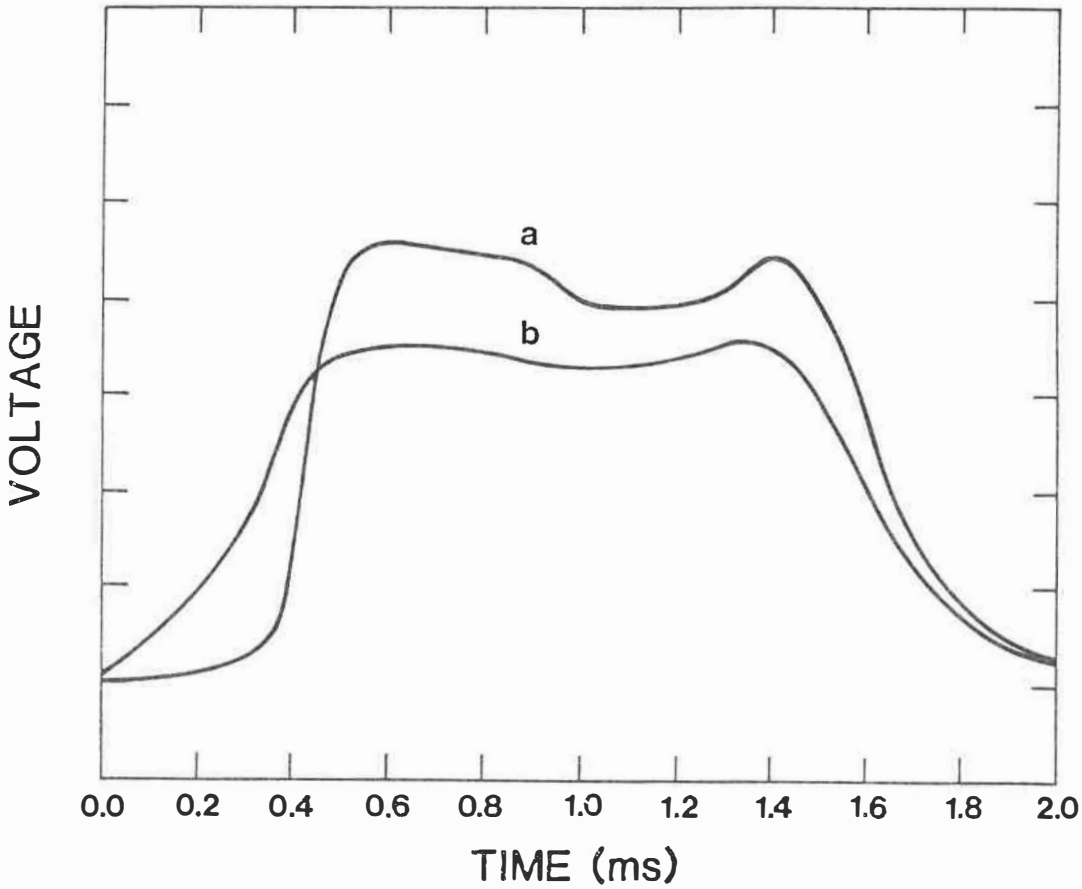
Nous avons donc une expression de la densité atomique produite par la diffusion d'un ensemble d'atomes émis des échantillons ayant une densité de surface initiale de $N_B(x,0,z)$.

Si les collisions sont suffisamment fréquentes dans un intervalle de temps beaucoup plus petit que la durée des impulsions laser utilisées pour la vaporisation (supérieure à quelques millisecondes), il se produit un régime stationnaire de la distribution spatiale des atomes vaporisés. Ceci a été vérifié expérimentalement par l'enregistrement simultané de la puissance laser et de l'absorption atomique (voir fig. 14 tirée de [6]). On peut remarquer très facilement sur cette figure qu'après un intervalle de temps t_a très court (environ 0.1 ms), la concentration des atomes vaporisés (signal d'absorption) varie d'une façon proportionnelle à la puissance laser. Durant ce régime stationnaire, la concentration des atomes qui ont eu des collisions est nécessairement proportionnelle à $\alpha N_B(x,0,z)e^{-\alpha y}$.

De plus, il est raisonnable de supposer qu'il se produit une diffusion latérale (selon les axes x et z) des atomes vaporisés dû au processus de diffusion du phénomène. Ceci résulte donc en un gradient de concentration des atomes vaporisés selon les axes x et z perpendiculaires au jet atomique. Ce gradient peut être

Figure 14

Absorption vs Puissance laser



Courbe a) : Signal d'absorption du Fer (3719.9 Å).

Courbe b) : Impulsion laser.

représenté par une fonction de poids $f(x,y,z)$ qui multiplie $\alpha N_B(x,0,z)e^{-\alpha y}$.

Durant le régime stationnaire, la concentration des atomes vaporisés pouvant contribuer à l'absorption du signal est donc donné par:

$$N(x,y,z) = \alpha f(x,y,z)N_B(x,0,z)e^{-\alpha y} \qquad \text{(IV-11)}$$

En introduisant l'expression (IV-II) dans l'équation (IV-4), nous obtenons l'expression suivante qui donne la valeur de la radiance transmise

$$I(\ell/2,y,z) = I(-\ell/2)\ \exp\left[\int_{-\ell/2}^{+\ell/2} -\alpha f(x,y,z)N_B(x,0,z)\sigma_\nu e^{\alpha y}dx\right] \qquad \text{(IV-12)}$$

ou bien, en réarrangeant les termes,

$$I(\ell/2,y,z) = I(-\ell/2)\ \exp[\ -C(y,z)\sigma_\nu \alpha e^{-\alpha y}] \qquad \text{(IV-13)}$$

avec

$$C(y,z) = \int_{-\ell/2}^{+\ell/2} f(x,y,z)N_B(x,0,z)\ dx \qquad \text{(IV-14)}$$

A première vue, les expressions $f(x,y,z)$ et $N_B(x,0,z)$ sont difficiles à évaluer. Toutefois, ayant pris toutes nos mesures au centre du jet atomique ($z = 0$), on peut admettre que ces deux

expressions varient faiblement à cet endroit et influencent que faiblement les résultats.

Le signal mesuré au détecteur (puissance optique) est égal à la valeur de la radiance intégrée sur la surface du faisceau sonde (dans le plan y,z).

$$P(\ell/2,y,0) = \int_{-\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \int_{-\Delta y/2}^{+\Delta y/2} I(\ell/2,y,0)\, dy\, dz \qquad \text{(IV-15)}$$

$$P(\ell/2,y,0) \approx \Delta y \Delta z\, I(-\ell/2) \exp[-C(y,0)\sigma_v \alpha e^{-\alpha y}] \qquad \text{(IV-16)}$$

Le paramètre α dans l'expression précédente est donné par

$$\alpha = 2^{1/2}\pi d^2 p N_A/RT \qquad \text{(IV-17)}$$

où d est le diamètre effectif de collision (mètre) qui est défini comme étant la moyenne des diamètres des atomes vaporisés et des molécules du gaz $((d_{atomes} + d_{gaz})/2)$ [29], R la constante des gaz parfait et N_A le nombre d'Avogadro (6.02×10^{23}).

La quantité $P(\ell/2,y,0)/P(-\ell/2,y,0)$, qui est habituellement utilisée dans les mesures d'absorption atomique puisqu'elle nous donne la fraction de la lumière transmise (T) devient dans notre cas

$$\frac{P(\ell/2,y,0)}{P(-\ell/2,y,0)} = \exp[\, -C_1 p \exp\{\, -C_2 p y \,\}\,] = T \qquad \text{(IV-18)}$$

avec

$$C_1 = 2^{1/2}\pi d^2 N_a C(y,0)\sigma_v/RT \qquad \text{(IV-19)}$$

$$C_2 = 2^{1/2}\pi d^2 N_a/RT \qquad \text{(IV-20)}$$

L'expression (IV-18) est la généralisation de l'équation de Beer-Lambert dans le cas d'un atomisateur laser ouvert et tient compte des effets du gaz ambiant sur la densité des atomes vaporisés.

Plus spécifiquement, on peut remarquer que les paramètres pC_1 et pC_2 reflètent les effets des conditions thermodynamiques du gaz tandis que C_1 reflète aussi l'expansion latérale du jet atomique à travers le facteur $C(y,0)$ qui peut varier avec la distance y.

L'équation (IV-18) est une expression relativement complexe et peu orthodoxe puisqu'elle est composée d'une exponentielle à l'intérieure d'une autre exponentielle. Toutefois, il est facile de trouver les maximums et les minimums de cette fonction en égalant à zéro la dérivée par rapport à la pression p (voir annexe II). Cette opération nous donne la condition suivante

$$C_2 py = 1 \qquad \text{(IV-21)}$$

qui doit être satisfaite pour avoir un minimum de transmission.

IV.4 Vérification expérimentale du modèle

Pour vérifier la validité du modèle décrivant la dispersion des atomes dans le gaz ambiant, nous avons comparé les valeurs obtenues à l'aide de celui-ci aux résultats expérimentaux.

La diffusion du jet atomique et sa distribution spatiale au-dessus des échantillons ont été étudiées en utilisant le Cr dans une matrice de fer (acier 316L) comme élément d'analyse. Les raisons motivant ce choix sont 1) la transition du Cr du niveau fondamental à une longueur d'onde de 425.6 nm (force d'oscillateur f = 0.08 [30]) produit un signal d'absorption raisonnablement élévé, 2) il n'y a pas d'interférences produites par des raies de d'autres éléments dans l'échantillon d'acier, 3) la concentration du Cr dans l'acier donnée par analyse chimique (17%) se situe entre la concentration des composantes majoritaires et minoritaires.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la production de vapeur atomique dépend grandement de la puissance laser utilisée. Pour ces mesures, nous avons fixé la puissance laser à 9 Watts ce qui correspond à une densité de puissance d'environ $3x10^5 W/cm^2$ à la surface de l'échantillon.

Les variations du signal d'absorption pour différentes hauteurs y au-dessus de l'échantillon en fonction de la pression de l'air à l'intérieur de la chambre de vaporisation à la figure 15. Pour chacun de ces cas, il y a présence d'un maximum prononcé comme prévu par le modèle.

Basé sur la valeur de la pression où se situe l'absorption

maximale, il est possible de déterminer la valeur numérique de la constante théorique C_2 du modèle à l'aide de l'équation (IV-21).

De plus, en utilisant la valeur de C_2 et l'équation (IV-18), on peut calculer C_1 en connaissant la valeur de l'absorption maximale. Les valeurs de C_1 et C_2 qui sont présentées au tableau 1, une fois incérées dans l'équation (IV-18) produisent les courbes continues de la figure 15. On peut remarquer que le modèle théorique prédit un comportement similaire à celui obtenu expérimentalement. Toutefois, les valeurs mesurées très près de la surface de l'échantillon (y = 0,5 mm) ne semblent plus aussi bien suivre le modèle. Le faisceau sonde n'étant pas parfaitement parallèle, des erreurs considérables dans les résultats sont obtenues lorsque l'on effectue la mesure trop près de la surface. C'est ce qui explique la différence entre le modèle et les résultats expérimentaux pour y égal à 0.5 mm.

On peut aussi remarquer à l'aide du tableau 1 que les valeurs de la constante C_1 varie en fonction de y. Ceci est dû à sa dépendance sur le terme d'expansion latérale du jet C(y,0). De plus, comme prédit par le modèle, les valeurs de C_2 sont constantes sur toute l'intervalle balayée. En prenant sa valeur moyenne (1150 ± 100) et en posant une valeur pour d variant entre 0.2 et 0.3 nm [31], on obtient de l'équation (IV-20) une valeur minimum de 1139 K et une valeur maximum de 2555 K pour la température T du gaz dans la région d'analyse (voir fig. 16). Ces valeurs semblent être raisonnables et renforcent encore plus la validité du modèle.

Nous avons aussi mesuré la dispersion latérale des atomes de

Tableau 1

Constante C_1 et C_2

Distance y (mm)	Pression optimum (mbar)	Transmission minimale (%)	C_1 (1/mbar)	C_2 (1/m*mbar)
0.5	1.80	29	1.869	1111
1.0	0.90	43	2.529	1111
1.5	0.55	40	4.529	1212
2.0	0.40	58	3.702	1250
2.5	0.36	57	4.244	1111
3.0	0.30	68	3.494	1111

Figure 15

Absorption vs Pression

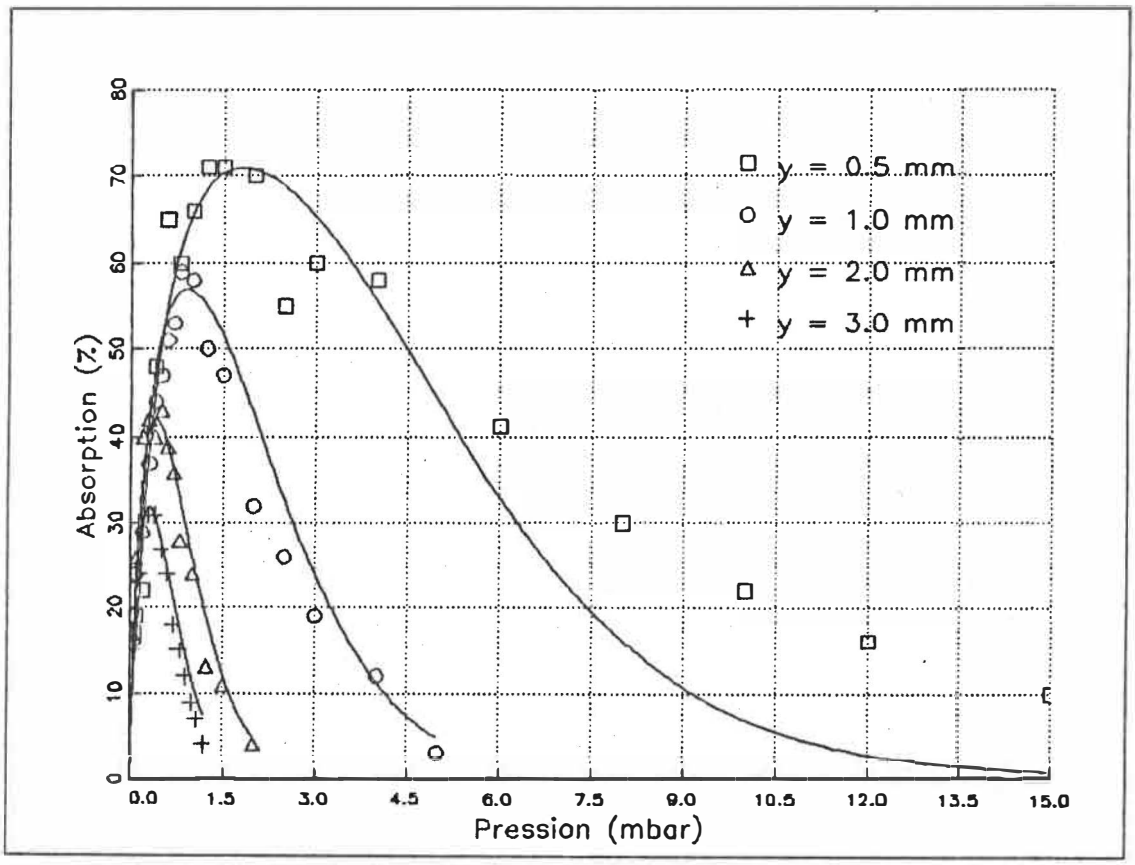
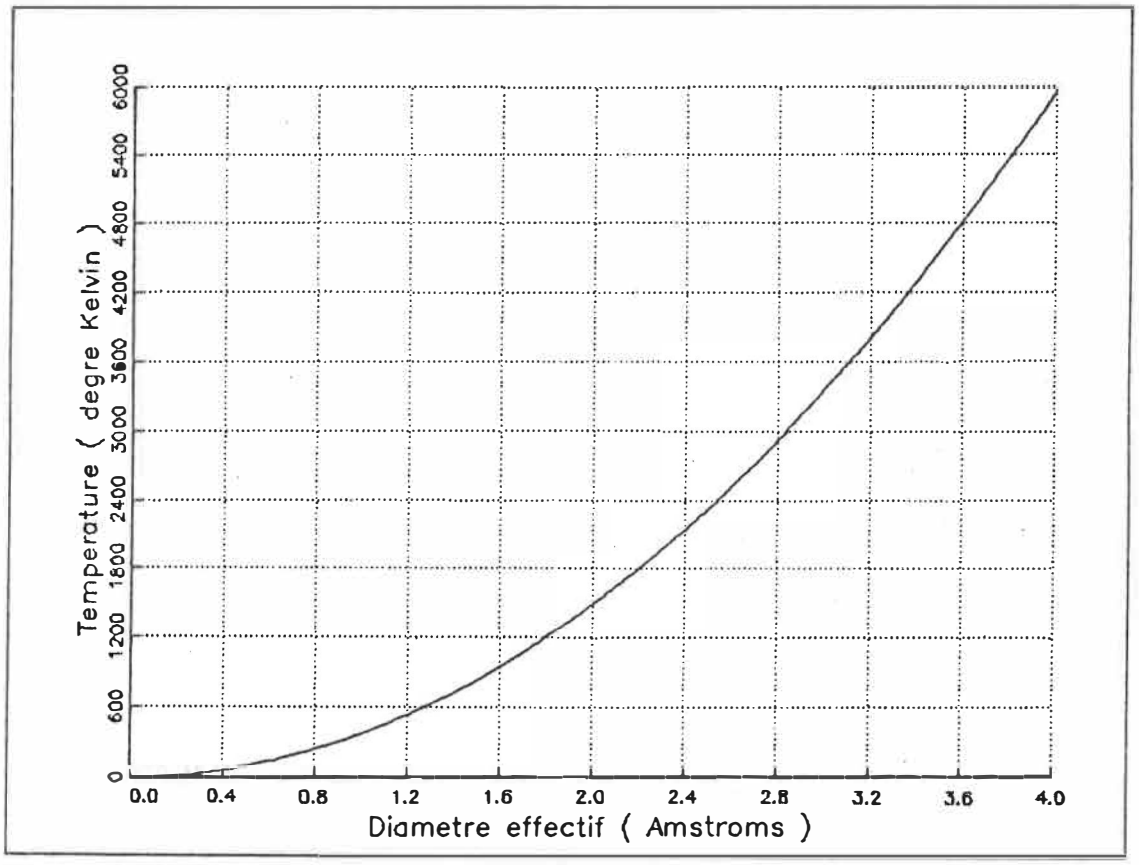


Figure 16

Température vs Diamètre effectif

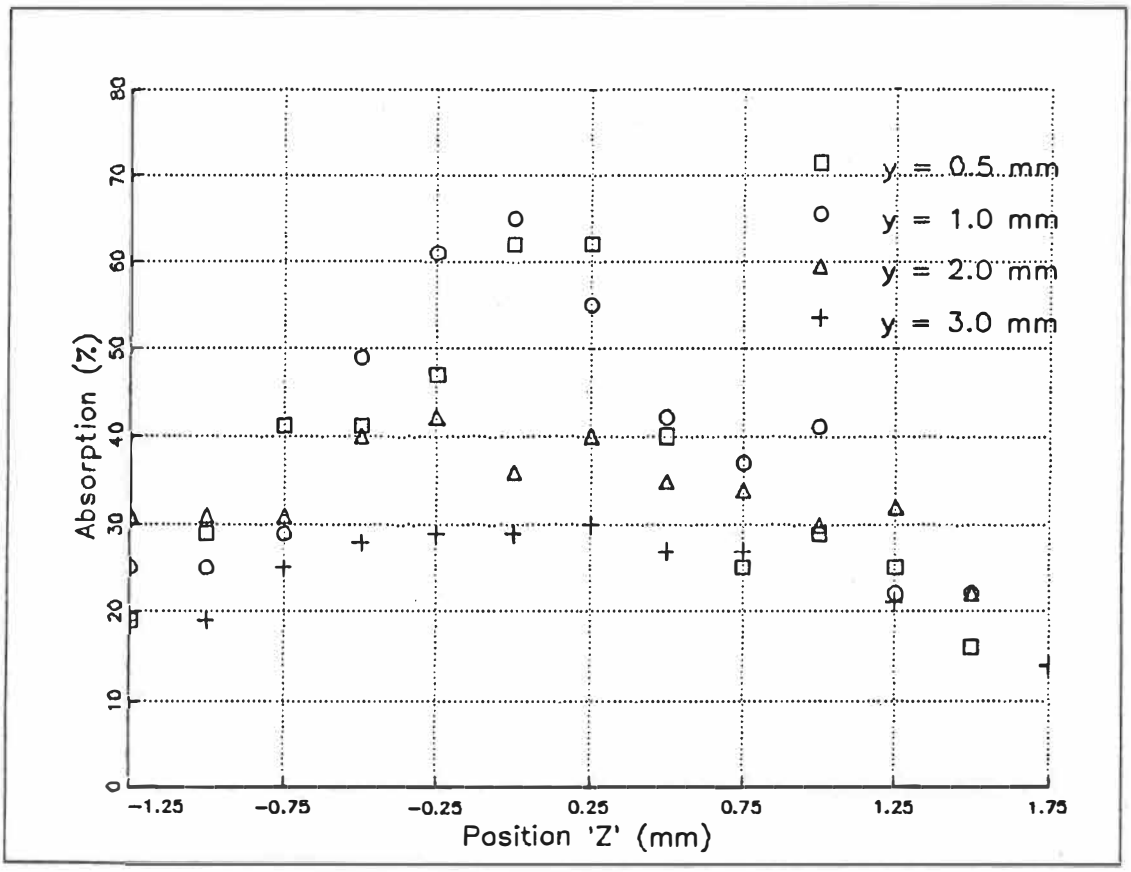


chaque par rapport au centre du jet. Cette mesure a été obtenue en déplaçant la lentille de focalisation selon l'axe z de la fig 9. Nous avons choisi de garder la pression fixe à 0.6 mbar lors de cette étude parce que à cette pression, l'absorption est considérable quelques soit la valeur de y. Les variations de l'absorption en fonction de z, à la fig 17, indiquent une dispersion latérale des atomes vaporisés. A cause de la symétrie de la situation, la forme résultante du jet atomique est conique. Son diamètre évalué à l'aide de la largeur à mi-hauteur (fwhm) des enregistrements de la figure 17 est approximativement de 2 mm à la base et croît avec la hauteur jusqu'à 3.5 mm pour une distance supérieure à 2 mm. Cette grande dispersion latérale des atomes confirme la présence d'un processus de diffusion.

Les seules autres termes qui apparaissent dans le modèle qui n'ont pas été traitées jusqu'ici sont la fonction f(x,y,z) et la fonction $N_a(x,0,z)$. Toutefois, même avec toutes les valeurs expérimentales obtenues, il est très difficile de les évaluer ces deux fonctions puisque ce que l'on mesure effectivement au détecteur est l'intégrale du produit de ces deux fonctions (C(y,0)). Il est donc impossible d'essayer de tirer de ces valeurs la forme analytique de f et N_a.

Figure 17

Absorption vs Distance Z



V Interaction laser-matière

Après avoir bien déterminé la forme et les étendues spatiales du jet atomique, nous sommes en mesure de prendre plein avantage des caractéristiques de la vaporisation laser en ajustant judicieusement les paramètres expérimentaux (pression, hauteur, puissance laser, position latérale, fente d'entrée et de sortie du monochromateur, etc). Nous avons fourni au tableau 2 la liste de toutes les valeurs expérimentales qui furent utilisées pour le reste de nos travaux.

Avant de pouvoir passer à l'étape de l'application du prototype à des mesures quantitatives et a l'évaluation de la limite de détection de cette technique d'analyse, nous avons étudié plus en détail le processus d'interaction du faisceau laser avec les échantillons. Pour ce faire, nous avons utilisé le système de détection décrit au chapitre III,qui permet une analyse dans le temps du signal d'absorption. A l'aide de ce système, nous avons pu étudier la variation temporelle du taux de production d'atomes.

Maintenant, nous allons en premier lieu présenter un modèle mathématique discuté par plusieurs auteurs [32,33,34,35] qui ont décrit la vaporisation d'échantillons métalliques purs soumis à une irradiation laser. Par la suite, nous allons présenter nos résultats expérimentaux obtenus en irradiant différents types d'alliages métalliques. Finalement, en comparant ces résultats au modèle mathématique, nous serons en mesure de conclure que la production de vapeur atomique est vraiment un processus de

Tableau 2

Liste de paramètres d'opération

Puissance laser : 14.5 Watts.

Durée de l'impulsion laser : 10 ms.

Pression du gaz : 2 mbar.

Fente d'entrée du monochromateur : 100 µm par 1mm.

Fente de sortie du monochromateur : 100 µm par 1mm.

Position de la région d'analyse : 0.5 mm au dessus des échantillons, au centre du jet atomique.

Dimension de la région d'analyse : 50 µm par 500 µm.

Courant de la cathode creuse : 10 mA.

Ouverture du diaphragme D_2 : 0.7 cm.

Voltage de polarisation de la diode : 15 Volts.

Voltage d'alimentation du photomultiplicateur : 700 Volts.

Période d'enregistrement : 30 ms.

vaporisation et si la vaporisation d'alliages métalliques peut se comporter comme celle d'éléments purs.

V.1 Modèle théorique

Dans la théorie de l'interaction laser-matière, il existe deux régimes de puissance laser qui sont plus particulièrement intéressants pour la production de vapeur atomique [34]. Lorsque la puissance laser est comprise entre 10^5 W/cm^2 et 10^7 W/cm^2, les atomes sont éjectés de la surface irradiée par le laser par un processus de vaporisation. Contrairement à cette situation, lorsque la puissance laser excède 10^8 W/cm^2, il se produit une ablation de la surface de l'échantillon et la production d'atomes neutres est accompagnée de la production d'ions, d'électrons et d'agglomérations d'atomes.

Nous nous sommes intéressés à étudier le processus de production de vapeur atomique a partir d'alliages métalliques pour des fins analytiques. Pour ce faire, nous allons rappeler ici les équations qui décrivent l'interaction d'un faisceau laser avec des surfaces opaques d'éléments purs en fonction du pourcentage de flux de chaleur absorbé, de l'élévation de la température, de la pénétration de la température et de la vitesse de vaporisation. A l'aide de ces équations, nous serons en mesures de tester si la production de vapeur atomique est en effet une vaporisation et que l'irradiation d'alliages métalliques implique des processus plus complexe que ceux d'éléments purs.

a) Flux de chaleur absorbé

Il est bien connu que le coefficient de réflexion (R) de toutes surfaces solides est un paramètre important lors de la production de vapeur atomique puisqu'il gouverne le pourcentage de flux de chaleur transféré du faisceau laser à la surface de l'échantillon [34,36]. Si le faisceau laser, incident sur une surface solide, possède un flux de puissance I_o [W/cm²] la quantité du flux de puissance absorbée (I) sera

$$I = I_o (1 - R) \qquad (V-1)$$

b) Elévation de température

L'élévation de la température résultant de l'irradiation d'un faisceau laser sur des surfaces opaques à été étudiée en détail par Carslaw et Jeager [35]. Ces auteurs ont montré que si l'on considère ce phénomène comme un problème unidimensionnel et que l'on néglige la puissance réirradiée par l'échantillon, l'élévation de la température (ΔT) de ce dernier (lorsqu'il n'y a pas de changement de phase) en fonction de la profondeur z et du temps t est donnée par

$$\Delta T = \{2I/K\}[\ (\sqrt{kt/\pi})\exp(x^2) - \{z/2\}\mathrm{erfc}(x)\ ] \qquad (V-2)$$

où $x = z/2\sqrt{kt}$, K est la conductibilité thermique ($Wcm^{-1}K^{-1}$) et k

la diffusivité thermique (cm^2s^{-1}).

Avec cette équation, on peut exprimer la température à la surface de l'échantillon ($z = 0$) comme

$$T_s = \{2I/K\}(\sqrt{kt/\pi}) + T_o \qquad (V-3)$$

où T_o est la température initiale de l'échantillon (298 K dans notre cas).

En posant T_s égal à la température de vaporisation (T_v), on peut à l'aide de l'équation (V-3) évaluer le temps d'irradiation nécessaire (t_v) pour que la vaporisation débute. On obtient [37]:

$$t_v = (\pi K^2/4kI^2)\ (T_v - T_o) \qquad (V-4)$$

c) Pénétration de la chaleur

Toujours en se basant sur l'équation (V-2), on peut obtenir la distance de pénétration de la chaleur dans l'écantillon par [34]

$$Z_E = \sqrt{4kt} \qquad (V-5)$$

et évaluer sa vitesse de pénétration (de la chaleur dans l'échantillon) en divisant cette expression par le temps. Ceci nous donne:

$$V_E = (Z_E/t) = 2\nu k/t \qquad (V-6)$$

d) Vitesse de vaporisation

En se basant sur le principe de conservation d'énergie, lorsqu'après un temps d'irradiation t_v l'échantillon commence à être vaporisé, on peut écrire que le taux d'extraction de matière approchera un régime stationnaire donné par

$$S(I) = S\ [\ I/\{L+c(T_v-T_o)\}] \qquad (V-7)$$

si on néglige la quantité de chaleur perdue par diffusion thermique [33,34]. Dans cette expression, I est le flux de chaleur absorbé (W/cm^2) par la surface S (cm^2) de l'échantillon, L est la chaleur latente de vaporisation ($KJmol^{-1}$), c est la chaleur spécifique ($KJmol^{-1}K^{-1}$), T_o et T_v sont respectivement la température initiale et celle de vaporisation du matériel en question dans les conditions expérimentales. Sous cette forme, les unités de la vitesse de vaporisation S(I) sont des moles par seconde.

Ces équations développées pour des échantillons purs seront comparées ultérieurement à la vaporisation d'alliages métalliques.

V.2 Résultats expérimentaux

Le but principal de cette étude de l'intéraction

laser-matière est d'étudier la variation temporelle du processus de vaporisation produit par une impulsion laser.

Dans un premier temps, nous avons étudié la capacité de vaporisation du laser sur divers types d'échantillons (voir liste au tableau 3).

V.2.1 Le type d'échantillons

Pour les aciers utilisés comme échantillons lors de l'étude du confinement du gaz, nous avons observé une très bonne vaporisation des atomes et la production de cratères à la surface des échantillons.

Nous avons aussi étudié la vaporisation atomique de plaques minces de cuivre coupées en section de 1 cm^2 main nous n'avons observé aucune absorption atomique. Même la raie du Cu (λ = 324.75 nm) qui présente une forte absorption (90%) pour des échantillons de bronze (72.1% de Cu) n'était pas détectable. Le coefficient de diffusion thermique élevé de cet échantillon serait la raison de cet absence de vaporisation [38].

En fait, si la vaporisation laser est très performante pour vaporiser des micro-volumes (augmentation localisée de la température) elle est incapable de vaporiser des échantillons de grandes superficies (augmentation de la température de l'échantillon tout entier dû à la diffusion thermique). Le seul moyen qui pourrait permettre la vaporisation d'échantillons dont le coefficient de diffusion thermique est très grand serait de pré-chauffer les échantillons à une température T_1 élevée main

Tableau 3

Autres types d'échantillons étudiés

Echantillon	Elément étudié	Raie d'analyse (nm)
Plaque de cuivre	Cu	324.75
Acier 316L strié	Cr	425.44
Borate	Or	242.80
Bronze	Cu, Mn	324.75, 403.03

inférieure à la température d'ébullition. De cette manière, le faisceau laser aurait comme rôle d'élever localement la température de T_1 à température d'ébullition (T_m).

Conjointement au coefficient de diffusion thermique, il y a le coefficient de réflectivité qui influence la capacité de vaporisation [34,37]. En fait, dans le cas de la plaque de cuivre, l'absence de vaporisation pourrait aussi bien être expliquée par le coefficient de réflectivité trop élevé du cuivre (≈ 90% [39]). Toutefois, cette alternative à été reléguée en second plan puisque la vaporisation du cuivre dans le bronze était si bonne que même avec une réflectivité de 90%, on aurait dû pouvoir vaporiser la plaque de cuivre.

Avec des échantillons de borate fabriqué à l'école, on a observé que le faisceau laser ne produit pas seulement un petit cratère à la surface de ceux-ci mais plutôt une vraie trou d'environ 0.5 mm à 1.0 mm de diamètre en surface accompagnée d'accumulation de matière tout au tour de ces bords. Cependant, le fait d'effectuer nos mesures d'absorption dans la région rasant la surface a pour conséquence que l'absorption est grandement affectée par la déformation des échantillons.

L'analyse d'échantillons n'ayant pas une surface lisse cause aussi beaucoup de problèmes. Par exemple, nous avons tenté d'analyser la composition chimique d'un échantillon d'acier 316L dont la surface était complètement recouverte de rayures d'inégales profondeurs (environ 0.5 mm de profond). Le premier problème causé par de tels échantillons est la difficulté d'ajuster le faisceau sonde de la cathode creuse de façon à ce

que la région d'analyse soit rasante à la surface. De plus, lors de la vaporisation laser, on observe, à l'occasion, une augmentation du signal du photomultiplicateur. La raison est qu'il se produit des réflections multiples du faisceau laser qui finissent par être détectées par le photomultiplicateur. Ceci fut observé même avec l'utilisation d'une ouverture très petite du diaphragme D_2 qui avait le rôle d'éliminer ces faisceaux indésirables.

En résumé, les échantillons pouvant être facilement analysés par notre micro-sonde laser doivent être lisses, avoir une réflectivité faible, avoir une diffusion thermique faible, ne pas produire de fumée contaminante et ne pas produire de déformations de surface trop marquées lors de l'éclairement laser.

V.2.2 Les éléments analysés

Plusieurs faits intéressants ont été observés quant au type d'élément analysé et aux concentrations mises en jeu. Ces observations nous ont permis de mieux comprendre le processus de vaporisation atomique.

a) Elément de la matrice

1° Comportement général

La densité de vapeur du fer (élément de la matrice) lors d'une impulsion laser de 500 ms à 9 Watts sur un échantillon

d'acier 304 est montré à la fig. 18 par la mesure de l'absorption atomique de la raie 371.99 nm. Cet enregistrement indique que l'absorption augmente brusquement jusqu'à une valeur très élevée de 60% juste après le début de l'impulsion laser. Toutefois, cette absorption n'est pas maintenue durant la totalité de l'impulsion. Il y a un maximum d'absorption prononcé pour seulement quelques dizaines de millisecondes suivi par une diminution brusque jusqu'à une valeur d'environ 20% (largeur à la mi-hauteur du pic est d'environ 40 ms). Cette diminution est suivie par un autre maximum moins intense que le premier (≈50%) mais d'une durée plus longue (supérieure à 100 ms). Ce comportement type de l'absorption fut aussi observé sur les autres échantillons.

2° Comportement détaillé juste après le début de l'impulsion laser

En premier lieu, nous avons porté notre attention sur le pic d'absorption initial en réduisant la durée de l'impulsion laser à seulement 10 ms. Un graphique en fonction du temps du signal transmis (pour une puissance laser de 14.5 Watts) est présenté à la fig. 19 pour trois échantillons différents ayant des concentrations de fer variant de 70% à 96%. Nous pouvons remarquer à partir de ces résultats que le signal d'absorption d'éléments à fortes concentrations est constant et très intense (>90%) pour la totalité de l'impulsion laser. En fait, pour des absorptions de l'ordre de 90%, on peut considérer le nuage des

Figure 18

Absorption du Fer pour une impulsion laser de 500 ms

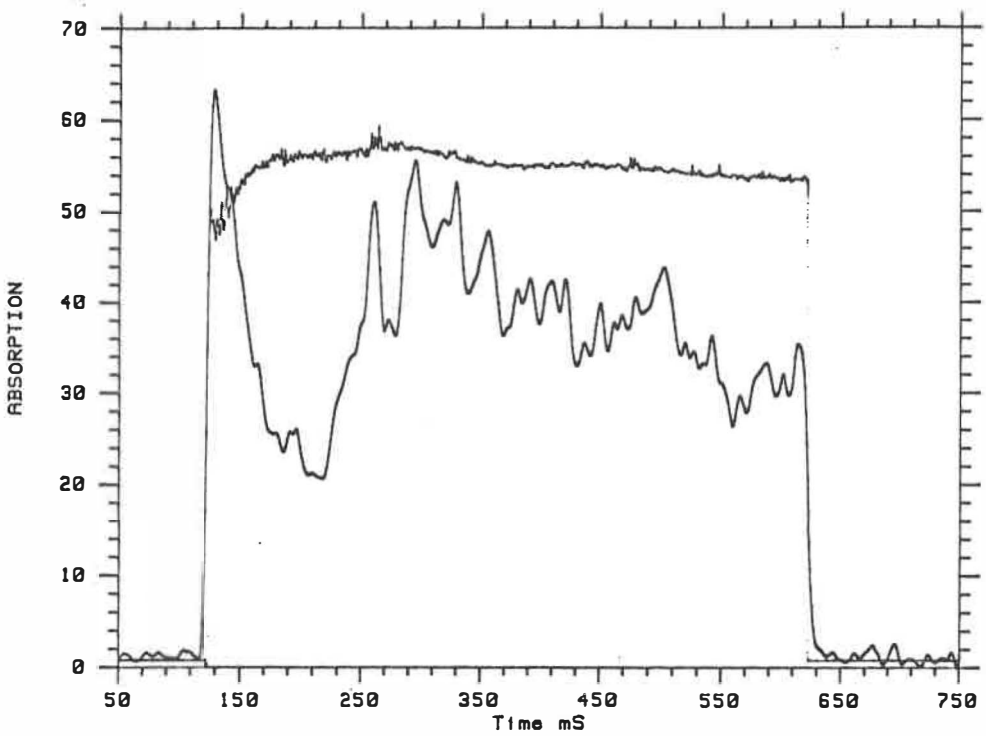
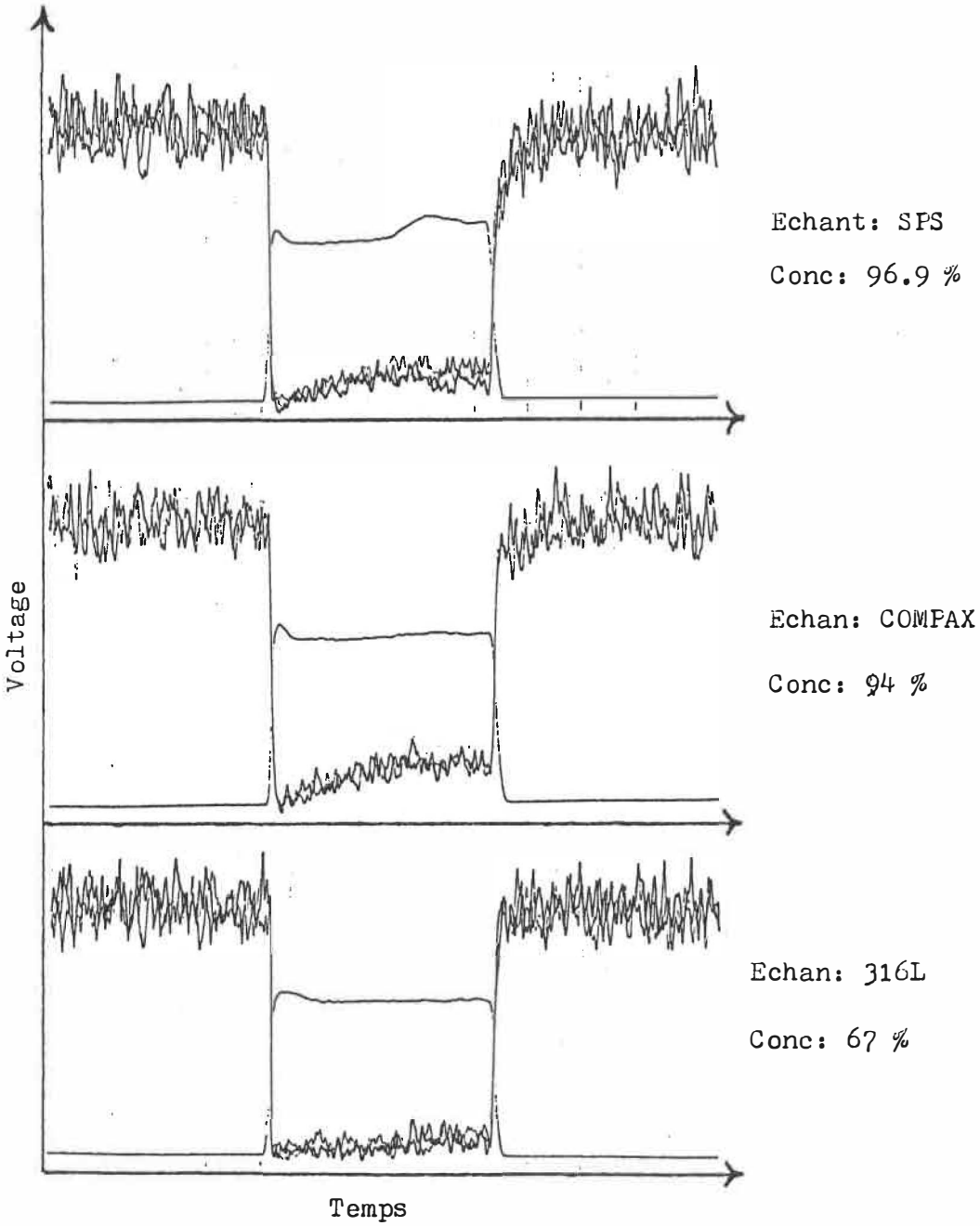


Figure 19

Absorption du Fer pour des impulsions de 10 ms



atomes vaporisés comme étant optiquement épais.

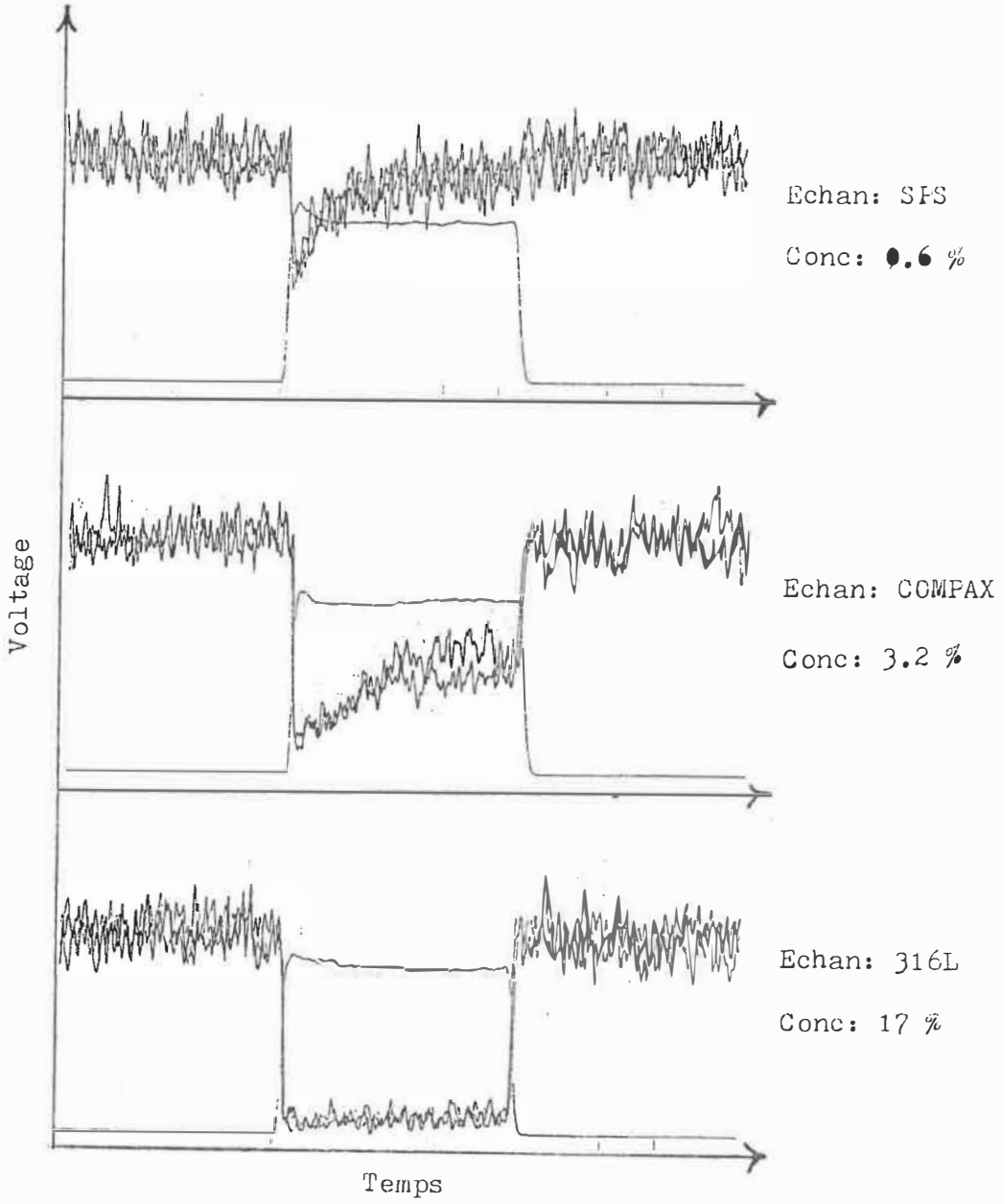
b) Eléments mineurs

1° Chrome

Le comportement de la vaporisation d'éléments mineurs (concentration entre de 0.6% à 17%) fut étudié en enregistrant l'absorption atomique de la raie du chrome (λ = 357.87 nm). Pour les mêmes trois échantillons que ceux de la figure 19, ayant de concentrations de chrome de 0.6, 3.2 et 17% respectivement, nous avons obtenu des résultats totalement différents (fig. 20). Pour de faibles concentrations (0.6%), l'absorption présente un maximum (≈50%) très bref (une ou deux ms) et diminue rapidement par la suite à des valeurs beaucoup plus faibles de 5 à 10%. Au fur et à mesure que la concentration du chrome augmente (3.2%), on peut voir, d'une part, que le maximum d'absorption augmente légèrement (80%) et, d'autre part, que sa durée est considérablement plus grande (après 10 ms, l'absorption est toujours supérieure à 50%). Ce type de comportement se produit jusqu'au point où la concentration atomique est tellement grande (17%) qu'une absorption très intense (>90%) est observée pour la totalité de l'impulsion laser. A ce moment, l'absorption du chrome est parfaitement semblable à celle du fer à 67%. En fait, pour une telle concentration de chrome, la présence d'un deuxième maximum d'absorption fut aussi observé quelques millisecondes après le premier même si le chrome n'est pas l'élément

Figure 20

Absorption du Chrome pour des impulsions de 10 ms



constituant la matrice de l'échantillon.

2° Manganèse

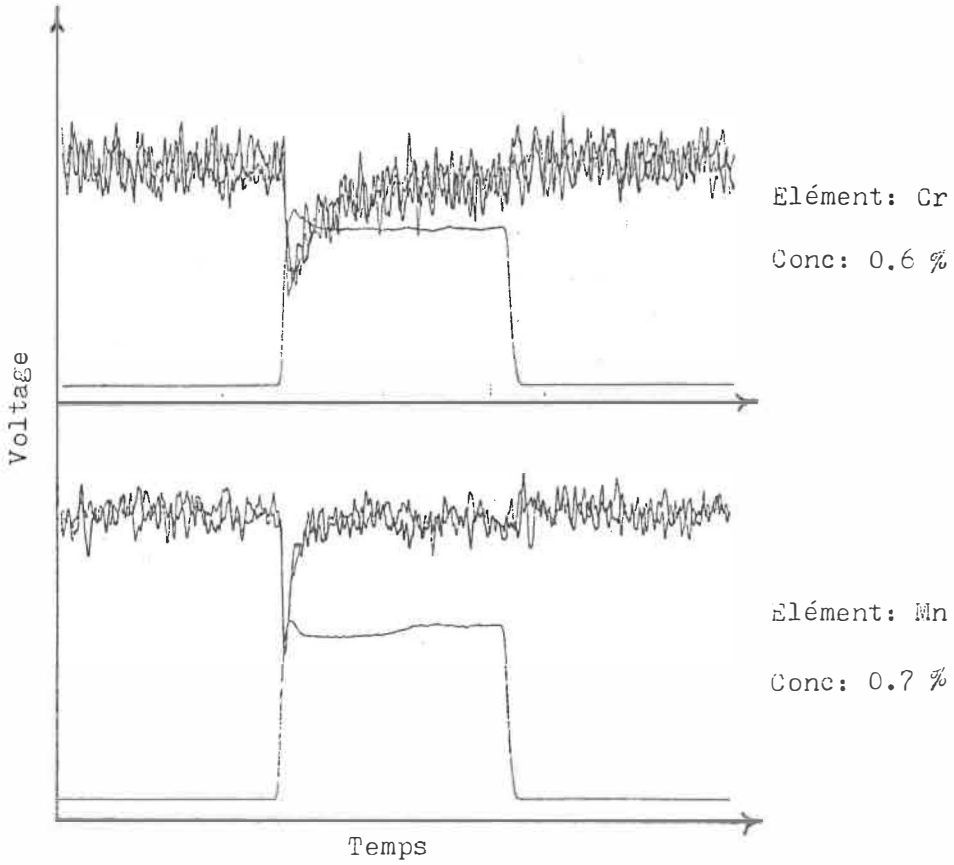
Nous avons aussi étudié la vaporisation du manganèse (λ = 403.08 nm) et nous avons observé le même type de comportement que celui de chrome mais pour des échelles de temps différentes. En comparant le signal transmis du manganèse et du chrome pour des concentrations atomiques presque identiques (0.6% de chrome dans le SPS et 0.7% de manganèse dans le PORTAX) (voir fig. 21), nous pouvons faire quatre observations intéressantes. Premièrement, le maximum d'absorption est similaire dans les deux cas. Deuxièmement, la durée du maximum diffère considérablement. Troisièmement, la valeur de l'absorption à la fin de l'impulsion laser (10 ms après le début de la vaporisation) est très faible dans les deux cas. Finalement, la quantité totale d'atomes de chrome et de manganèse vaporisée de la surface en 10 ms (tel qu'évaluée par l'absorption moyenne de la fig. 21 divisée par la force d'oscillateur des éléments) est en bon accord avec les concentrations respectives des deux éléments dans l'échantillon.

3° Molybdène

Nous avons finalement étudié la vaporisation du molybdène (λ = 313.3 nm) et nous n'avons observé aucune absorption en aucun temps avec le même type d'impulsion laser, même si les

Figure 21

Absorption du Chrome et du Manganèse pour des impulsions de 10 ms



concentrations du molybdène dans nos échantillons sont considérables (≈1%).

V.3 Discussion

Dans les pages qui suivent, nous allons tenter d'interpréter nos résultats à l'aide des expressions théoriques mentionnées dans la première partie de ce chapitre. Il est important de ce rappeler ici que les expression de la section V.1 s'appliquent à la vaporisation d'éléments purs tandis que nous vaporisons des alliages métalliques. Donc, la discussion que suit n'est qu'une tentative de l'interprétation du phénomène complexe de la vaporisation d'alliages à l'aide de la théorie de vaporisation d'éléments purs qui elle est beaucoup plus simple.

Nous avons fourni au tableau 4 les différentes caractéristiques des éléments étudiés ici (chaleur latente, chaleur spécifique, température de vaporisation, conductibilité thermique et diffusivité thermique) pour nos conditions expérimentales. Les valeurs de chaleur latente et de température de vaporisation (pour une pression de 2 mbar) furent obtenues avec la collaboration du département de Génie Métallurgique de l'école (logiciel Fait du CETC).

Si l'on considère que les propriétés thermiques et de réflection des échantillons d'acier sont déterminées par le fer qui est l'élément majoritaire (K égale à 4 $Wcm^{-1}K^{-1}$ et R égale à environ 50%), la quantité de flux de chaleur absorbé (I) est 1.8×10^{6} W/cm^{2}, la température de surface (T_s) à la fin de

Tableau 4

Caractéristiques thermodynamiques des éléments

Element	T_U (K)	L (KJ/mol)	K (W/cmK)	k (cm^2/s)	c (KJ/molK)
Cr	2048.7	351.9	4.0	----	32.6
Mn	1547.0	246.0	4.0	----	34.5
Fe	2160.6	368.0	4.0	0.07	35.0
Mo	3437.3	583.5	4.0	----	60.2

l'impulsion laser (t = 10 ms) évaluée à l'aide de l'équation (V-3) serait de 14000 K et la vitesse de pénétration de la chaleur (V_E) serait de 5.3 cm/s. Toutefois, il est a noter que les équations utilisées pour calculer ces valeurs sont applicables à des élévations de température où aucune transition de phase ne survient (ce qui n'est pas notre cas). C'est pourquoi la valeur de la température de surface (T_S) de 14000 K n'est évidemment jamais atteinte en pratique.

a) Deuxième pic d'absorption

La présence du deuxième pic d'absorption lors de l'enregistrement de l'absorption par l'élément de la matrice peut être expliquée par la grande vitesse de pénétration de la chaleur (V_E = 5.3 cm/s). Initialement, la température (à la surface de l'échantillon) sous le faisceau laser monte presque instantanément (t_v du fer est de 182 µs) à la température de vaporisation T_v et les atomes sont éjectés de l'échantillon. Au fur et à mesure que le temps s'écoule, la température autour du faisceau laser augmente. Lorsque cette dernière atteint la température T_v, les atomes s'y trouvant sont eux aussi éjectés. A un certain moment lors de l'absorption, la contribution des atomes entourant le faisceau laser sera plus grande que celle des atomes sous ce dernier. A cette étape, on observera une nouvelle augmentation de l'absorption.

b) Vitesse de vaporisation

Le comportement du signal d'absorption des éléments mineurs comme le chrome pour différentes concentrations atomiques dans l'échantillon est très intéressant (fig 20). Pour de fortes concentrations (17%), le signal d'absorption est semblable à celui du fer. Toutefois, pour de plus faibles concentrations (3.2%), nous commençons à voir que la plupart des atomes de chrome sont éjectés de la surface dans un intervalle de temps beaucoup plus court que le premier pic d'absorption de l'élément de la matrice (10 ms comparé à 40 ms). A partir des propriétés du tableau 4 et de l'équation (V-7), nous avons estimé la vitesse de vaporisation de chaque élément pur (voir tableau 5). A partir de ces résultats, nous sommes portés à penser que l'observation précédente est due au fait que la vitesse de vaporisation du chrome est supérieure à celle du fer. A cause de cela, même s'il reste la majorité des atomes de fer sous le faisceau laser qui n'ont toujours pas été vaporisés, tous les atomes de chrome sont déjà vaporisés. Ce phénomène est encore plus évident pour des concentrations de chrome plus faible (0.6%) simplement parcequ'il faut moins de temps pour vaporiser un nombre inférieur d'atomes si la vitesse de vaporisation est toujours la même.

De plus, le même comportement est bien visualisé lorsque l'on compare le signal d'absorption du manganèse et du chrome pour une même concentration atomique (fig 21) parce que la vitesse de vaporisation de ces deux éléments diffère considérablement (voir tableau 5).

Nous pouvons donc résumer ce comportement comme suit: un

Tableau 5

Vitesse et temps de vaporisation des éléments

Element	Vitesse de vaporis. ($x10^{-5}$mol/s)	Temps de vaporis. (µs)
Cr	1.4	161
Mn	2.0	82
Fe	1.3	182
Mo	7.5	520

élément mineur d'un échantillon sera vaporisé d'autant plus rapidement que sa vitesse de vaporisation (élément pur) sera plus grande que celle de la matrice ($S_{mineur} > S_{matrice}$).

Pour ce qui est du molybdène, la raison pour laquelle on observe aucune vaporisation de ce dernier, même si l'équation (V-7) nous dit que sa vitesse de vaporisation est seulement 10 fois plus faible que celle du fer, est simplement que la température à la surface de l'échantillon (T_s) n'atteint jamais le point d'ébullition du molybdène. Selon l'équation (V.3), la valeur de T_s atteint rapidement T_v du fer. Toutefois, après avoir atteint cette valeur, la température à la surface cesse d'augmenter puisque le surplus additionnel d'énergie fourni par le faisceau laser est utilisé pour transformer les atomes (en phase vapeur) possédant un point d'ébullition inférieure à T_s. Il en résulte donc que la température T_s n'atteint jamais T_v du molybdène et ce dernier ne peut être vaporisé.

Suite à ces résultats et observations, on peut dire que le processus d'éjection des atomes semble être en bon accord avec les équations du modèle basé sur la vaporisation d'échantillons purs si l'on fait exception du phénomène de diffusion des atomes à la surface des échantillons. Ceci implique deux faits très importants. Premièrement, ceci implique que notre production d'atomes en phase vapeur est vraiment un processus de vaporisation et non d'ablation puisqu'il y a formation d'une phase transitoire ou se produit la diffusion des atomes minoritaires. . Deuxièmement, ceci implique que la vaporisation de chaque élément de nos alliages complexes s'effectue sans

influance des autres éléments présent de la matrice. Toutefois, la température de la surface T_s, déterminée par la valeur de T_v de la matrice, indique à son tour le taux d'éjection de chaque type d'élément qui est aussi régit par la diffusion des atomes à la surface des échantillons.

Par contre, certains auteurs [43,44] prétendent que le taux d'éjection des atomes minoritaires dans de tels échatillons peuvent être considérablement différent de celui d'un échantillon pur dû à des processus de tensions de surface qui empèchent certains éléments minoritaires de se vaporiser. Ceci ne fût toutefois pas observé lors de l'analyse de nos échantillons.

Etant donné que notre production de vapeur atomique est un processus de vaporisation plutôt que d'ablation présente des avantages et des inconvénients lors de l'application du prototype pour des analyses chimiques. C'est le sujet du prochain chapitre.

VI Limite de détection et sensibilité d'un tel montage

Le présent chapitre sera consacré à évaluer la limite de détection de la microsonde laser en considérant que la vaporisation de chaque élément minoritaire s'effectue de façon indépendante des autres éléments présents ce qui semble être le cas pour nos échantillons.

Pour ce faire, nous avons utilisé le système de détection du signal qui élimine le bruit parasite en effectuant un filtrage numérique comme décrit au chapitre III. Nous allons tout d'abord définir les termes "sensibilité" et "limite de détection". Par la suite, nous regarderons les facteurs qui influencent la performance de la méthode de même que les moyens pour l'optimiser. Finalement, nous présenterons nos résultats expérimentaux.

VI.1 Définitions des termes

A cette étape du mémoire, il est important de bien définir ce que l'on veut signifier lorsque l'on parle de la sensibilité et de la limite de détection d'une méthode d'analyse.

Plusieurs auteurs définissent la sensibilité pour un élément comme étant la concentration atomique nécessaire pour produire une absorption de 1% [40]. Dans le cadre de ces travaux, la sensibilité est définie comme étant le rapport du pourcentage d'absorption atomique sur la concentration des atomes étudiés dans l'échantillon. Par exemple, un échantillon contenant 0.5%

d'un élément X et produisant une absorption atomique de 20% aura une sensibilité de 20%/0.5% ce qui donne 40. Donc, de ce point de vue, plus l'absorption atomique sera intense, plus la sensibilité sera grande.

Contrairement à cette définition, la limite de détection est une estimation de la quantité minimale de matière détectable par une méthode d'analyse. Par exemple, si on ne peut pas détecter l'absorption pour des concentrations inférieures à 0.05%, alors la limite de détection sera de 0.05%. Le critère fixant la limite de détection est arbitraire. Certains auteurs la définissent comme étant la concentration qui génère un signal égal à une, deux ou trois fois le bruit [40]. Dans notre cas, nous définissons la limite de détection comme étant la concentration des atomes dans la matrice qui crée un signal d'absorption égale au signal du bruit.

En résumé, on peut dire que la sensibilité évalue le rapport signal sur concentration, tandis que la limite de détection est une évaluation de la plus faible concentration d'atomes détectables. Il est à noter qu'une grande sensibilité permet d'obtenir des limites de détection faibles mais n'implique pas nécessairement une grande précision dans les résultats.

Voyons maintenant quels sont les facteurs expérimentaux qui influencent la performance de notre microsonde laser.

VI.2 Facteurs qui influencent la limite de détection

Plusieurs facteurs peuvent influencer la limite de détection.

Le plus important est sans aucun doute la présence du bruit de fond dans les enregistrements [11,18]. Comme nous l'avons dit précédemment, nous nous intéressons présentement à des échantillons ne produisant pas de bruit de fond. Ce facteur limitatif ne sera donc pas traité ici.

Comme définie à la section précédente, la sensibilité joue un grand rôle dans la performance d'une méthode d'analyse. Cette sensibilité est dictée par la valeur de la concentration des atomes vaporisés dans la région d'analyse. Ainsi, pour obtenir une bonne sensibilité, il est important de définir la région d'analyse de façon à ce que la concentration des atomes vaporisés y soit maximale.

L'autre facteur qui influence grandement la limite de détection est le bruit parasite. Voyons maintenant quelles sont les principales causes de bruit.

VI.3 Les causes de bruit

Le bruit peut provenir d'une multitude de raisons qui sont déterminées par le type de phénomène étudié et par le montage expérimental.

Premièrement, dans notre cas, la vaporisation laser est un phénomène complexe qui génère sûrement des fluctuations dans la concentration des atomes vaporisés au dessus des échantillons, ce qui produit des variations dans le signal d'absorption (σ_{ce}). Ce type de fluctuation est un facteur qui ne peut être amélioré si ce n'est que de s'assurer d'effectuer la mesure à un endroit du

jet atomique où la concentration est la plus stable que possible.

Deuxièmement, le signal détecté dans ce genre de technique est naturellement accompagné du bruit photonique (σ_{ph}) qui est inhérent à tout processus d'émission de lumière. De plus, le photomultiplicateur qui détecte ce signal engendre lui aussi un bruit électronique (σ_{el}) à cause des fluctuations de son facteur d'amplification M. Ces deux types de bruit ont le même genre de comportement et varient selon la racine carrée du signal [19].

Troisièmement comme nous l'avons dit antérieurement, la stabilité de la source lumineuse engendre du bruit sur les enregistrements. Toutefois, dans notre cas, ce bruit (σ_{cc}) semble être très faible parcequ'on utilise une source de courant très bien stabilisée pour alimenter nos cathodes creuses.

Quatrièmement, comme le signal d'absorption est proportionnel à la puissance laser, une instabilité de la puissance laser résultera en un bruit additionnel (σ_{laser}). Il est donc important d'utiliser un appareillage qui génère des impulsions laser très stables et reproductibles.

Finalement, lors de la calibration et de l'évaluation de la limite de détection de la microsonde, on doit utiliser des valeurs de la composition chimique des échantillons étudiés. Comme toutes techniques d'analyse chimique ne donne pas des mesures absolues, une incertitude additionnelle ($\sigma_{matrice}$) doit être prise en considération. Aussi, étant donné que l'on effectue ici des analyses localisées, la concentration des atomes peut varier en fonction de la région de l'échantillon étudiée.

En résumé, le bruit obtenu sur les enregistrements est donné

par la somme quadratique de tous ces facteurs.

Bruit $\propto \sigma_{cc}$, σ_{ph} , σ_{el} , σ_{cc} , σ_{la} , σ_{ma}

Il est intéressant de noter que la dépendance du bruit en fonction du flux lumineux peut permetre de trouver l'origine du bruit prédominant [3]. Lorsque le bruit varie linéairement en fonction du flux, l'instabilité de la source en est la cause (σ_{cc}). Par contre, le bruit électronique et photonique est responsable pour des variations quadratiques du rapport signal sur bruit. Finalement, si le bruit ne varie pas en fonction du flux lumineux, ce sont les fluctuations de la concentration du jet (σ_{cc}), du laser (σ_{la}) ou de la concentration dans l'échantillons (σ_{ma}) qui en sont la cause.

VI.4 Moyen pour minimiser le bruit

Nous énumérons ici les différents points importants à vérifier afin d'avoir le meilleur rapport signal sur bruit possible.

La variation de la concentration des atomes vaporisés au dessus des échantillons était un facteur très peu connu de notre part. Nous avons donc décidé d'effectuer les mesures au centre du jet d'une part parceque la densité des atomes y est maximale et d'autre part parcequ'il est raisonnable de penser que les fluctuations de la concentration de atomes y estétait minimale.

Le bruit photonique est un phénomène que l'on ne peu pas

éliminer. La seule façon de minimiser son effet est d'opérer avec des flux lumineux les plus intenses possibles. C'est pourquoi, le premier diaphragme du montage initial [5] a été éliminé. De plus, étant donné que les cathodes creuses possèdent chacune leurs limites de courant d'opération, pour certains éléments, le flux lumineux n'est pas très intense et beaucoup de bruit se retrouve dans les enregistrements. C'est le cas du molybdène (Mo). Une alternative pour accroître le flux lumineux est d'agrandir les fentes d'entrée et de sortie de monochromateur. Toutefois, en faisant ceci, on modifie la région d'analyse de même que le pouvoir de résolution du monochromateur ce qui n'est pas désirable.

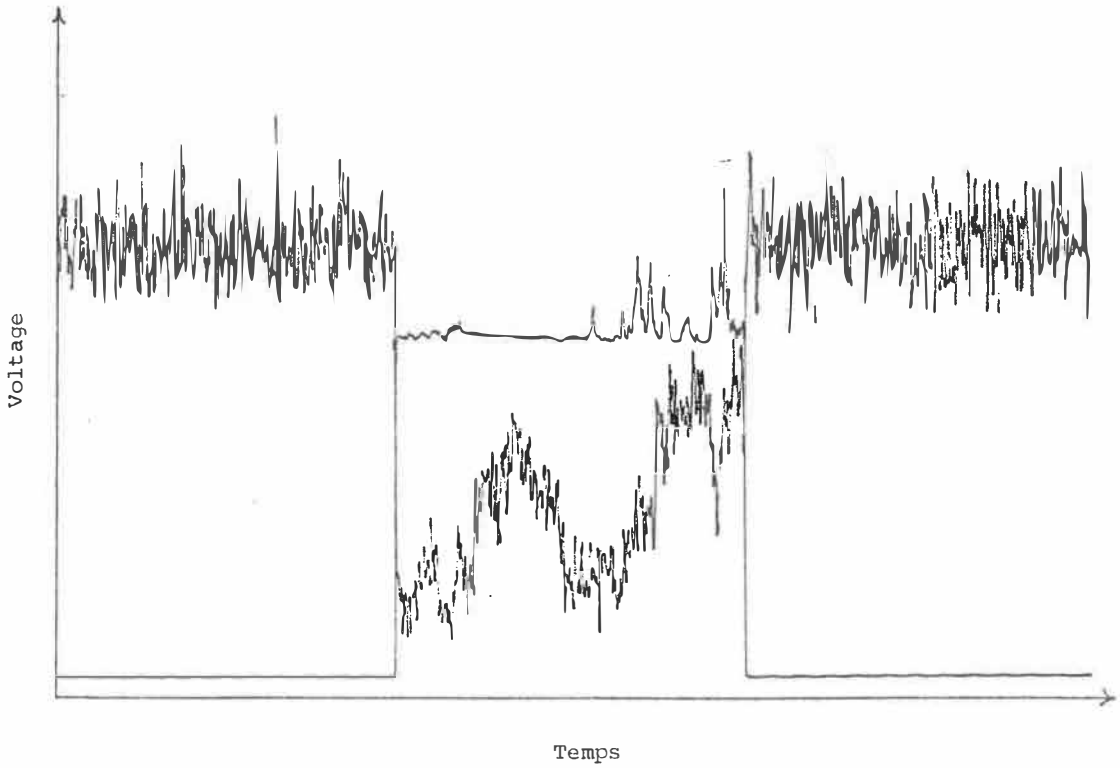
Le bruit électronique du photomultiplicateur est aussi un bruit qui ne peut être éliminé complètement. La façon de le minimiser est d'opérer à très grand flux lumineux et d'abaisser la tension du photomultiplicateur lorsque le signal électrique de ce dernier dépasse 2 µA (courant pour lequel le photomultiplicateur commence à saturer).

Finalement, le bruit causé par l'instabilité du laser est le dernier paramètre qui peut être contrôlé. Sur certains enregistrements, on pouvait observer de grandes fluctuations de la puissance laser ce qui influençe la mesure de l'absorption atomique comme on peut le voir sur la figure 22. Lorsque cela se produit, la seule alternative est tout simplement de reprendre la mesure.

Pour ce qui est du bruit causé par la stabilité de la cathode creuse et par la précision des concentrations des atomes dans la

Figure 22

Exemple d'instabilité du laser (raie du Fer)



matrice, il n'existe aucune façon de les minimiser si ce n'est que d'utiliser des sources de courant très stables et des échantillons dont les concentrations atomiques sont bien connues.

VI.5 Optimisation de la sensibilité

Le dernier paramètre pouvant augmenter la limite de détection est la sensibilité. Cette dernière est directement reliée à la concentration des atomes vaporisés au dessus de la surface.

Comme donné par l'analyse du confinement du jet atomique, la concentration maximale des atomes se situe au centre du jet. Il s'agit donc de définir une région d'analyse aussi petite que possible de façon à détecter seulement l'absorption des atomes dans la plage (Δz) où leurs concentration est grande (voir la fig 9). Toutefois, en diminuant trop les dimensions de la région d'analyse, le flux lumineux devient si faible que l'avantage d'augmenter la sensibilité est annulée par une augmentation drastique du bruit photonique.

De plus, l'analyse du jet atomique nous fournit une condition pour laquelle la sensibilité est maximale (relation pression distance de l'équation (IV-21)). Selon l'équation de Beer-Lambert modifiée, plus la pression sera grande (petit y), plus l'absorption sera forte (sensibilité élevée). Toutefois, à cause de problèmes de géométrie du faisceau sonde, on ne peut pas effectuer de mesure pour des distances inférieures à 0.5 mm. Nous avons donc effectué toutes nos mesures à cette distance en

ajustant la pression de façon à satisfaire l'équation (IV-21) (pression égale à environ 2 mbar).

Finalement, la sensibilité peut être accrue par une augmentation de la puissance laser. Nous avons choisi d'opérer à des puissances laser toutes raies de 14.5 Watts. Nous aurions pu opérer à des puissances laser plus élevées mais à cause de problèmes techniques avec le laser, on a effectué nos mesures à cette puissance.

VI.6 Résultats expérimentaux

A l'aide d'échantillons d'aciers ayant des compositions chimiques bien connues, nous avons tenté d'évaluer la limite de détection de la microsonde laser.

Les paramètres d'opération que nous avons utilisé pour faire nos mesures sont toujours ceux énumérés au tableau 2.

Les échantillons d'aciers que nous avons utilisé et leur composition sont présentés au tableau 6.

Avec ces aciers, nous avons étudié plus particulièrement les concentrations chimiques du chrome (la raie 357.89 nm ayant une force d'oscillateur de 0.3 et la raie 425.44 ayant une force d'oscillateur de 0.08) et du manganèse (la raie 403.08 nm ayant une force d'oscillateur de 0.056). Le choix de ces deux éléments a été motivé par les valeurs de leurs concentrations (concentrations différentes dans chaque échantillon). Ceci facilitait la calibration de la microsonde.

Pour chaque élément de chacun des échantillons, nous avons

Tableau 6

Composition fournis par le fabricant des aciers utilisés pour évaluer la limite de détection

Echan-tillons	Concentration (%)									
	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Al	Cu	C	Si	Va
304	70.8	17.3	7.1	1.5	0.1	0.0	0.0	0.02	0.0	0.0
SPS	96.9	0.6	1.25	0.75	1.5	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0
COMPAX	94.0	3.2	0.0	0.7	1.4	0.0	0.0	0.5	0.25	0.0
IMPAX	96.0	1.4	1.4	0.7	0.2	0.0	0.0	0.36	0.0	0.0
PORTAX	96.0	1.4	1.3	0.2	0.2	0.0	0.0	0.45	0.0	0.0
INCONNU	97.0	1.0	0.2	0.9	0.07	0.0	0.0	0.53	0.2	0.1
316L	67.0	17.0	12.0	2.0	2.5	0.0	0.0	0.03	0.0	0.0

effectué trois mesures (à des positions différentes sur les échantillons) du signal d'absorption produit par des impulsions laser de 10 ms. L'absorption atomique a été mesurée de deux façons différentes, soit en mesurant l'absorption maximale (Abs. max.), soit en mesurant l'absorption intégrée (Abs. int.) comme décrit dans la partie expérimentale de ce rapport (voir tableau 7 pour résultats). Afin de pouvoir comparer les limites de détection ainsi obtenues. Selon T. Ishizuka et al. [9], la mesure de l'absorption maximale permet d'obtenir des limites de détection plus faible que l'absorption intégrée. Toutefois, l'absorption maximale génère des résultats moins précis.

De façon à calibrer les mesures enregistrées, nous avons fait analyser nos échantillons par la technique d'activation neutronique au département de génie nucléaire. Ce type d'analyse fourni la composition chimique moyenne d'éléments sur le volume entier des échantillons. Cette technique permet des mesures de très faibles concentrations de chrome et de manganèse (de l'ordre d'ue partie par million) ce qui est amplement suffisant pour nos besoins. Les résultats (tableau 8) démontrent qu'il existe pour le chrome une très bonne corrélation entre les mesures par activation neutronique et celles données par les fournisseurs. Toutefois, ce n'est pas le cas pour le manganèse. On peut remarquer pour certains échantillons, des écarts considérables entre les deux valeurs. La seule explication possible de ceci serait qu'il y aurait eu une contamination de manganèse lors de l'usinage des échantillons.

Suite à ces résultats, nous avons cru bon d'utiliser les

Tableau 7a

Résultats des mesures quantitatives

Echan-tillons	Chrome (425.44 nm)							
	Absorption Maximale				Absorption Integrée			
	1ier	2ie	3ie	Moyenne	1ier	2ie	3ie	Moyenne
304	94.2	92.6	92.6	93.1± 0.1	85.5	84.8	86.3	85.5± 0.8
SPS	39.1	37.3	44.8	40.4± 3.9	8.9	9.2	11.0	9.7± 1.1
COMPAX	81.0	83.2	81.2	81.8± 1.2	46.0	56.5	52.4	51.6± 5.2
IMPAX	44.7	53.7	55.7	51.4± 5.9	20.4	23.1	24.2	22.6± 1.9
PORTAX	64.3	57.2	60.4	60.6± 3.6	25.6	23.1	28.2	25.6± 2.6
INCONNU	58.9	47.9	45.9	50.9± 7.0	20.9	18.4	18.8	19.4± 1.3
316L	91.3	94.6	93.2	93.0± 1.6	86.4	86.0	87.0	86.5± 0.5

Tableau 7b

Résultats des mesures quantitatives

Echan-tillons	Chrome (357.88 nm)							
	Absorption Maximale				Absorption Integrée			
	1ier	2ie	3ie	Moyenne	1ier	2ie	3ie	Moyenne
304	92.3	94.6	92.0	93.0± 1.4	85.0	85.0	85.8	85.3± 0.5
SPS	49.7	55.2	47.2	50.7± 4.1	14.7	16.2	16.8	15.9± 1.0
COMPAX	84.7	81.8	85.3	83.9± 1.9	60.9	57.5	55.9	58.0± 2.4
IMPAX	74.8	65.0	71.5	70.4± 5.0	38.6	35.4	34.4	36.1± 2.1
PORTAX	72.6	79.8	74.3	75.6± 3.8	40.0	45.2	37.7	40.9± 3.8
INCONNU	68.6	69.2	68.5	68.8± 0.4	27.9	29.2	32.0	29.7± 2.1
316L	93.2	91.8	92.3	92.4± 0.7	85.9	85.4	85.5	85.6± 0.3

Tableau 7c

Résultats des mesures quantitatives

Echan-tillons	Manganèse (403.03 nm)							
	Absorption Maximale				Absorption Integrée			
	1ier	2ie	3ie	Moyenne	1ier	2ie	3ie	Moyenne
304	67.2	61.2	58.2	62.2± 4.6	10.4	11.4	11.4	11.1± 0.6
SPS	44.4	43.2	43.0	43.5± 0.8	3.9	4.4	2.9	3.7± 0.7
COMPAX	46.9	42.6	42.9	44.5± 2.2	4.9	4.2	3.6	4.2± 0.6
IMPAX	60.1	54.3	50.9	55.1± 4.7	8.9	8.0	6.3	7.7± 1.3
PORTAX	39.4	36.7	35.4	37.2± 2.0	2.3	3.4	3.1	2.9± 0.6
INCONNU	65.1	56.2	56.6	59.3± 5.0	8.5	7.9	6.0	7.5± 1.3
316L	65.5	65.8	65.8	65.7± 0.2	16.0	15.6	17.6	16.4± 1.1

Tableau 7d

Résultats des mesures quantitatives

Echan-tillons	Fer (371.99 nm)							
	Absorption Maximale				Absorption Integrée			
	1ier	2ie	3ie	Moyenne	1ier	2ie	3ie	Moyenne
304	----	----	----	----± ---	----	----	----	----± ---
SPS	99.1	95.5	97.1	----± ---	90.1	87.8	87.3	----± ---
COMPAX	96.4	98.1	97.4	----± ---	85.3	85.5	86.5	----± ---
IMPAX	97.2	96.0	96.5	----± ---	87.8	88.6	90.4	----± ---
PORTAX	94.6	94.4	93.2	----± ---	80.9	82.1	80.2	----± ---
INCONNU	97.5	98.2	98.8	----± ---	88.4	90.1	91.6	----± ---
316L	96.0	96.2	95.6	----± ---	90.7	90.7	88.8	----± ---

Tableau 8

Résultats d'analyse chimique

par activation neutronique

Echan-tillons	Concentration (%)			
	Chrome		Manganèse	
	Fournisseur	Act. Neutro	Fournisseur	Act. Neutro
304	17.3	18.8	1.5	1.24
SPS	0.6	0.54	0.75	0.78
COMPAX	3.2	3.5	0.75	0.72
IMPAX	1.4	1.89	0.7	1.37
PORTAX	1.4	1.99	0.2	0.90
INCONNU	1.0	1.09	0.9	0.88
316L	17.0	16.0	2.0	1.57

mesures données par les fournisseurs pour calibrer notre système car elles semblaient être aussi fiable que celles provenant de l'analyse chimique par activation neutronique.

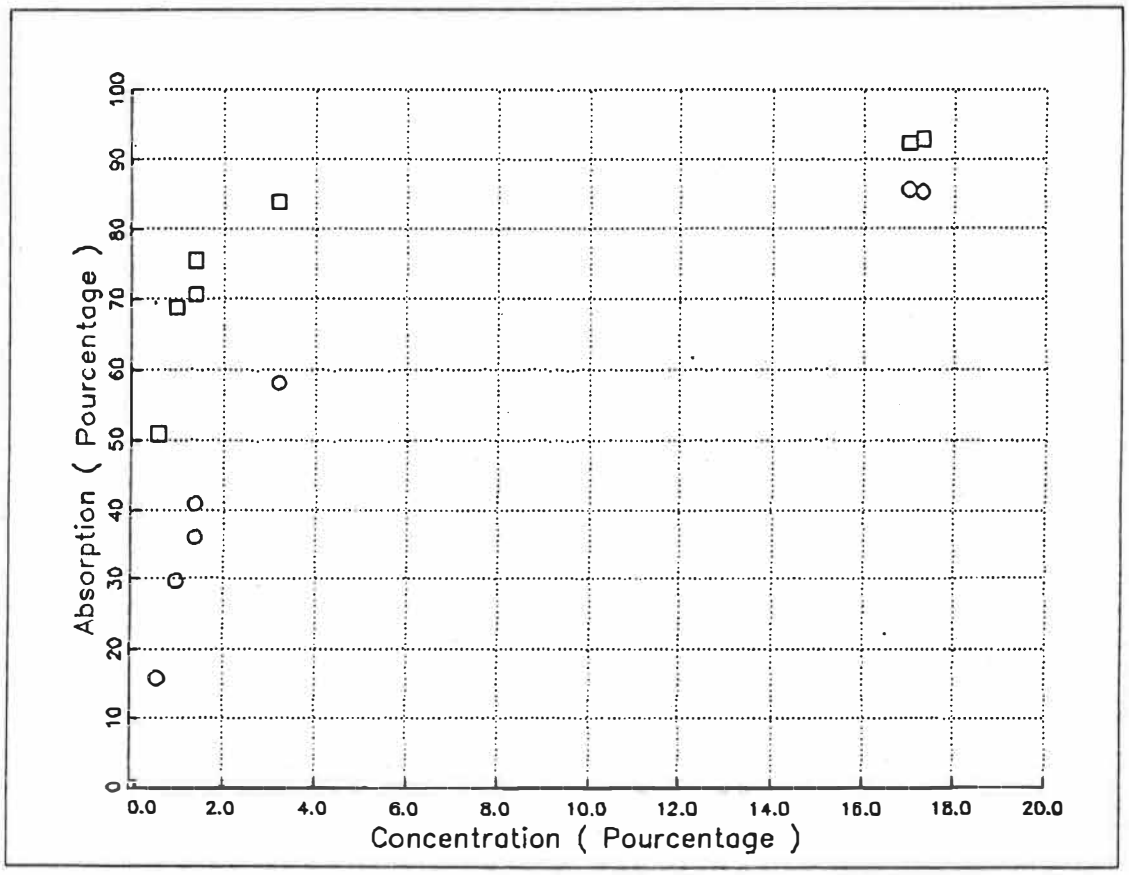
Les figures 23, 24 et 25 présentent les courbes de calibration pour le chrome et le manganèse dans le cas de l'absorption maximale et intégrée à l'aide de la moyenne des mesures du tableau 7a-7d. On remarque sur ces courbes que même pour de faible absorption, la relation entre l'absorption et la concentration n'est pas parfaitement linéaire (principalement pour l'absorption maximale) puisque l'on est dans la partie non-linéaire de la loi exponentielle d'absorption.

En interpolant linéairement les courbes de calibration des figures 23 et 25, on obtient les limites de détection du tableau 9 (en posant la limite de détection comme étant la concentration atomique pour laquelle l'absorption est égale au bruit).

Comme prévu, la limite de détection du chrome pour l'absorption intégrée est plus faible que celle du manganèse dû à la différence entre leurs forces d'oscillateur. Contrairement à ce que l'on aurait pu croire, les limites de détection de l'absorption maximale ne sont pas systématiquement plus faibles que celles de l'absorption intégrée. Dû au fait que le maximum d'absorption du manganèse diminue moins rapidement en fonction de la concentration, on obtient une limite de détection plus performante pour l'absorption maximale. Par contre, c'est le contraire qui se produit pour le chrome. Toutefois, dans la totalité des cas, l'absorption intégrée fourni des résultats plus précis à cause principalement de son bruit parasite faible

Figure 23

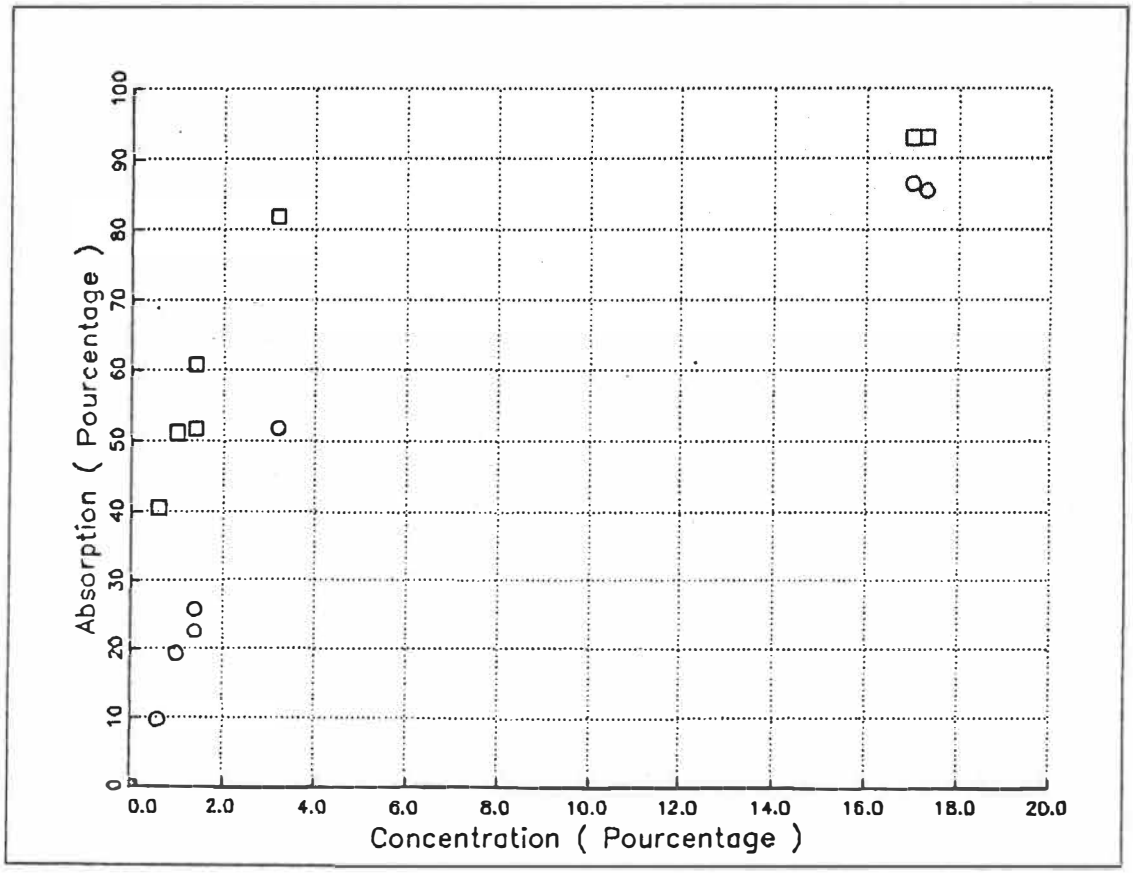
Calibration du Chrome (3578.7 A)



Cercles : Absorption Intégrée
Carrés : Absorption Maximale

Figure 24

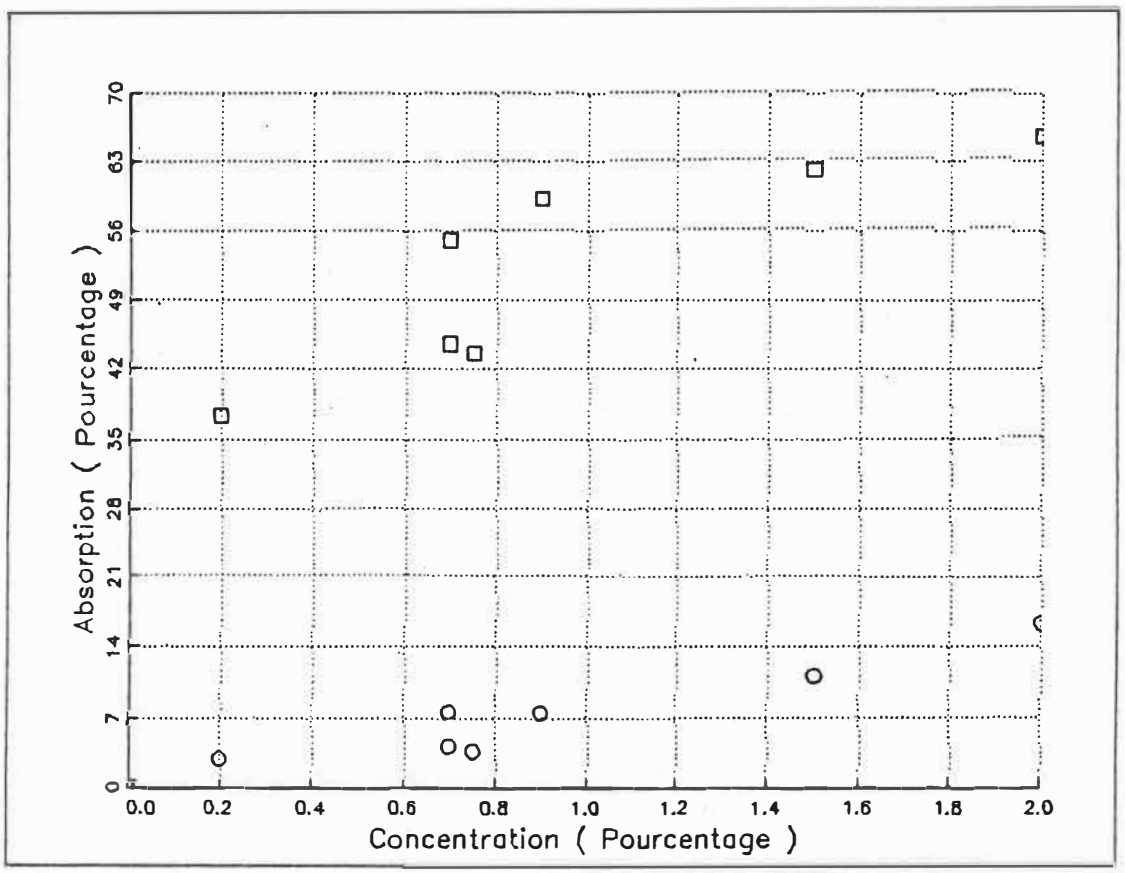
Calibration du Chrome (4254.4 Å)



Cercles : Absorption Intégrée
Carrés : Absorption Maximale

Figure 25

Calibration du Manganèse (4030.8 Å)



Cercles : Absorption Intégrée
Carrés : Absorption Maximale

Tableau 9

Limites de détection estimées

Elément	Abs. Max. (%)	Abs. Int. (%)
Cr	0.025	0.01
Mn	0.010	0.014

(±0.25% pour l'absorption intégrée versus ±3% pour l'absorption maximale).

Un système d'analyse de surfaces localisées où seulement un µg de l'échantillon est analysé à la fois, ayant de telles limites de détection (de l'ordre de 100 ppm) est très performant. Si on le compare à d'autres techniques semblables, on peut s'apercevoir de sa puissance. La technique de XPS qui est une technique d'analyse très bien établie, possède en général des limites de détection de l'ordre de 1% à 0.1% (pour des temps de comptage de une heure) [41]. Le SIMS quant à lui est une technique d'analyse qui n'est pas encore très bien étalonné, et qui possède des limites de détection d'environ 1ppm [42].

Conclusion

L'objectif de ce projet qui était de développer une nouvelle méthode de spectroscopie analytique à été réalisé.

Pour y arriver, nous avons modélisé la dispersion des atomes produits par l'éclairement laser à l'aide de la théorie cinétique des gaz. Cette dernière, nous a permis de vérifier que les atomes éjectés de la surface des échantillons diffusent à travers les molécules de gaz et que la température de la surface à cet endroit se situe aux environs de 2000 K.

La capacité de production de vapeur du laser employé dans ce travail varie en fonction du type d'échantillons. Celle-ci est déterminée par le coefficient de réflectivité et le coefficient de conductibilité thermique des échantillons. Il est donc important avant d'utiliser cette méthode de connaître ces deux caractéristiques si l'on désire obtenir des résultats représentatifs.

Une analyse de la variation temporelle de l'absorption atomique nous a permis de constater que notre production de vapeur à partir d'alliages métalliques se comporte de façon très similaire à celle d'éléments purs contrairement à ce que l'on aurait pû croire. Ceci est bien visualisé par le fait que dans une matrice donnée chaque élément se vaporise de la surface à une vitesse différente qui est déterminée par la température d'ébullition et la chaleur latente de ces derniers. Lorsque la

concentration de l'élément étudié est très faible, la présence d'atomes de cet espèce dans le jet est de très brève durée ce qui complique la prise des mesures quantitatives.

Avec des limites de détections au voisinage de 100 ppm, un tel type d'appareil possède des caractéristiques très intéressantes pour des applications analytiques localisées où l'échantillon est de l'ordre du µg. En comparant notre méthode avec d'autres types d'analyses localisées, on s'aperçoit que sa limite de détection est au moins égale sinon supérieure à celle des autres méthodes. De plus, en utilisant la technique de fluorescence au lieu de l'absorption, des limites de détection de un ou deux ordres de grandeur inférieurs devrait être atteintes.

Puisque le signal d'absorption varie en fonction des particularités physico-chimiques des échantillons, l'utilisation de notre méthode d'analyse doit être basée sur des standards de calibration pour obtenir des résultats précis.

Les avantages de cette méthode sont nombreux: les pressions d'opération ne sont pas difficiles à atteindre; la méthode nécessite aucun dégazage du système au préalable; l'équipement requis est beaucoup moins coûteux et sophistiqué que pour d'autres méthodes; elle permet de faire des analyses directes et rapides; les échantillons étudiés ne nécessitent aucun traitement spécial et finalement, cette méthode est simple.

Il est important de noter que cette méthode d'atomisation est différente de celle où l'on utilise un laser pulsé de puissance élevée. Dans ce dernier cas, nous obtenons une ablation qui est un processus physique complexe qui produit un plasma fortement

ionisé et des agrégats d'atomes.

Nous voulons souligner aussi que cette technique d'atomisation localisée par chauffage laser, opérant en mode continu de faible puissance, nous semble très intéressante pour des applications en spectroscopie d'ionisation résonnante. Nous croyons que son jumelage avec une technique de photoionisation résonnante par laser permettrait probablement d'atteindre les limites ultimes de l'analyse quantitative des éléments réfractaires (ppb).

Bibliographie

[1] Desserre, J.et Eloy,J.F., "Interaction d'un faisceau de lumière cohérente pulsée,"Thin Solid Film, no.29, 1975, pp.29-41.

[2] Davies, S.C. et Brock, J.R., Laser Evaporation Droplets," Ap. Opt., vol.26, no.5, mars 1987.

[3] L'VOV, B.V., "Atomic Abs. Spectrochemical Analysis," London, 1970, 324 p.

[4] Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., "Instrumental Methods of Analysis," D. Van Nostrand Company, 1974, 859 p.

[5] Lafleur, F., "Vaporisation par laser d'échantillons ferreux: analyse par absorption atomique," Mémoire de maîtrise, Ecole Polytechnique de Montréal, mars 1987, 111 p.

[6] Gagné, J.M., Pianarosa, P.,Lafleur, F., "Low-power Continuous-wave Laser Atomisation for Spectrochemical Analysis," Journal of Anal. At. Spectr., août 1988, vol 3, pp.683-686.

[7] Mitchell, A.C.G., Zemanski, M.W., Resonnance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, 2ième édition, 1961.

[8] Loudon, R., "The Quantum Theory of Light," Oxford University Press, 1983, 393 p.

[9] Ishizuka, T., Uwamimo, Y., et al., Analytical Chemistry, vol 49, no. 9, 1977, pp.1339-1343.

[10] Yang, C-C., Legallais, V., "A Rapid and Senditive Recording Spectrophotometer for the Visible and Ultraviolet Region.I.

Description and Performance," The Review of Scientific Instruments, vol 25, no. 8, août 1954.

[11] Siemer, D.D., "An Alternate Approach to Background Correction in Atomic Absorption Spectrometry," Ap. Spectr., vol 37, no. 6, 1983.

[12] Manabe, R.M., Piepmeier, E.H., Anal. Chem., vol 51, no. 13, 1979.

[13] Yasuda, K.,"Relationship Between Resonance Line Profile and Absorbance in Atomic Absorption Spectrometry," Anal. Chem., vol 38, no. 4, avril 1966.

[14] Konig, K.H., Neumann, P., Anal. Chem., vol 279, 1976, p.337.

[15] Sumino, K. et al.,"Laser Atomic Absorption Spectrometry for Histochemistry," Anal. Chem., vol 52, no. 7, juin 1980.

[16] Dick, D.L. et al., "Modification of an Atomic Absorption Unit for Dual Beam, Background Correction Measurements," Ap. Spectr., vol 27, no. 6, 1973.

[17] Woodriff, R. et al., "A Background Correction Technique for Furnace or Flame Atomic Absorption With Double Beam Spectrophotometers," Ap. Spectr., vol 24, no. 5, 1970.

[18] Smith, S.B.JR.et Hieftje, G.M., "A New Background-correction Method for Atomic Absorption Spectrometry," Ap. Spectr., vol 37, no. 5, 1983.

[19] Coulon de, F., "Théorie et traitement des signaux," Dunod, 1984.

[20] Ingle, J.D.et Crouch, S.R.,"Critical Comparison of Photon Counting and Direct Current Measurement Techniques for Quantitive Spectrometric Methods," Anal. Chem.,

vol 44, no. 4, avril 1972.

[21] Darland, E.J. et al., "Pulse (Photon) Counting: Determination of Optimum Measurement System Parameters," Anal. Chem., vol 51, no. 2, février 1979.

[22] Niemczyk, T.Y. et al.,"Optimization of Parameters in Photon Counting Experiments," Anal. Chem., vol 51, no. 12, octobre 1979.

[23] Lewis, A.L. et Piepmeier, E.H.,"Chemical and Physical Influences of the Atmosphere Upon the Spatial and Temporal Characteristics of Atomic Fluorescence in a Laser Microprobe Plume," Ap. Spectr., vol. 37, no. 6, 1983.

[24] Manuel Technique, Optikon.

[25] Manuel Technique, Hewlett-Packard.

[26] King, A., Astrophys. J. 56, 318 (1922).

[27] Holman, J.P., "Thermodynamics," McGraw-Hill, pp 254-239, 1969.

[28] Laqua, K.,"Analytical Spectroscopy using laser atomizer," dans Analytical Laser Spectroscopy, Wiley, New-York, édit. Nicolo Omenetto, 1979.

[29] Kennard, E.H., "Kinetic Theory of Gases," McGraw-Hill, 1939.

[30] "CRC Handbook of Spectroscopy," J.W. Robinson, 1974.

[31] "American Institute of Physics Handbook," D.E. Gray, McGraw-Hill, 1972.

[32] Prokhorov, A.M. et al.,"Metal Evaporation Under Powerful Optical Radiation,"IEEE J. of Quantum Electronics, vol. QE-9, no. 5, mai 1973.

[33] Ready, J.F., "Effects Due to Absorption of Laser Radiation,"

J. of Ap. Phys., vol. 36, no. 2, février 1965.

[34] Dumas, J.L., "Interaction d'un faisceau laser avec une cible métallique," R. de Phys. App., no. 6, décembre 1970.

[35] Carslaw, H.S., Jeager, J.C., "Conduction of Heat in Solids," 2ième édition, Oxford, 1959.

[36] Chun, M.K.et Rose, K.,"Interaction of High-Intensity Laser Beams with Metals," J. of Ap. Phys., vol. 41,no. 2, février 1970.

[37] Ready, J.F.,"Effects of High-Power Laser Radiation,"Academic Press Inc., New-York, 1971.

[38] De Vriendt, A.B.,"La transmission de la chaleur," vol. 1, tome 1, Gaétan Morin éditeur, 1978.

[39] Ready, J.F.,"Industrial Application of Lasers," Academic Press Inc., New-York, 1979.

[40] Kirkbright, G.F.et Sargent, M.,"Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy," London, 1974, 798p.

[41] Briggs, D., Seah, M.P.,"Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy," John Wiley & Sons, 1983, 533 p.

[42] Benninghoven, A., Rudenauer, F.G., Weine, H.W., "Secondary Ion Mass Sperctroscopy," John Wiley S Sons, 1987, 1227 p.

[43] Magill, J., Bloem, J. et Ohse, R.W., "The Mechanism and Kinetics Evaporation from Laser Irradiated UO_2 Surfaces," J. Chem. Phys., no 12, 15 juin 1982.

[44] Tabor, D., "Gases, Liquids and Solids," 2nd ed., Cambridge University Press, New York, 1979.

Annexe I: Absorption maximale mesurable sans collisions

Nous allons décrire ici les calculs effectués pour vérifier effectivement que l'absorption atomique produite par les atomes qui n'ont pas eu de collisions avec le gaz ambiant est négligable.

A l'aide de notre modèle simplifié, on à la relation suivante pour l'absorption atomique.

$$Abs = 1 - T = 1 - \exp[\ -N_o \sigma_v \ell\ ]$$

avec

N_o = densité des atomes vaporisés.
σ_v = section efficace de collision.
ℓ = longueur de la région ou sont contenu les atomes.

Pour les fins de notre démonstration, prenons comme exemple la vaporisation du chrome dans l'acier KCR171 analysé avec la raie 425.44 nm.

Si le faisceau laser d'une seconde produit un cratère (de forme conique) de 50 µm de diamètre et de 25 µm de profond, on peut calculer le nombre d'atomes émis de la surface lors de l'éclairement laser à l'aide de la densité atomique dans l'acier.

$$N_T = n \ .\ \text{volume occupé}$$

où

$$n = \text{densité atomique} \approx \frac{7.14\ g/cm^3}{52\ g/mol} \times 6.02\times10^{23} at/mol$$

$$\approx 8.3\times10^{22}\ at/cm^3 \times 0.244\%$$

$$\approx 2.025\times10^{22}\ at/cm^3 \text{ de Cr}$$

et où le volume occupé par les atomes dans l'acier est donné par l'équation suivante (volume d'un cône).

$$\text{volume occupé} = \frac{\pi d^2 h}{12} = \frac{\pi\ (50\mu m)^2\ 25\mu m}{12} = 1.636\times10^{-8} cm^2$$

On obtient alors N_T égale à 3.3×10^{14} atomes vaporisés durant l'éclairement laser.

La vitesse d'éjection des atomes peut être estimée par la relation suivante.

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2}\ kT$$

$$v = \frac{\sqrt{kT}}{\sqrt{m}} = 6.6\times10^4\ cm/s$$

Après une seconde d'éclairement, en supposant une

vaporisation uniforme des atomes, le volume occupé par ces derniers sera un cylindre de 50 µm de diamètre et 6.6×10^{-4} cm de haut. La densité des atomes y est de N_o.

$$N_o = \frac{3.3\times10^{14}\ \text{at}}{\frac{\pi d^2}{4} 6.6\times10^{-4}\ \text{cm}} = 2.5\times10^{14}\ \text{at/cm}^3$$

Notre mesure expérimentale de l'absorption est faite sur une surface de 50 µm de haut par 1 mm de large. La transmission du signal est donc donné par

$$T = 2\times(0.5\text{mm} - 25\mu\text{m})\times1 + 50\mu\text{m}\exp[-N_o\sigma_\nu\ell] \qquad (1)$$

avec ℓ qui peut être approximé à 30µm. La valeur de σ_ν pour la raie du chrome (425.44 nm) est donné par [7]

$$\sigma_\nu = \sigma_o \exp[-\{\frac{2(\nu-\nu_o)\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D}\}^2$$

avec

$$\Delta\nu_D = \text{largeur Doppler} = \frac{2\nu\sqrt{2R\ln 2T}}{c\sqrt{M}} = 3.8\times10^9\ \text{Hz}$$

σ_o = coefficient d'absorption au centre de la raie

$$= \frac{2\pi e^2 f\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D m c\sqrt{\pi}} = 5.2\times10^{-13}\ \text{cm}^{-1}$$

$e = 4.77\times10^{-10}$esu
$m = 9.035\times10^{-28}$g
$c = 3\times10^{10}$cm/s
$f = 0.08$
$T = 3000$ K
$m = 52$ g/mol

En prenant $\sigma_\nu = \sigma_o$, on peut évaluer l'absorption atomique mesuré en calculant l'équation 1.

$$\text{Abs} = 1 - T = 1 - [\ 0.95 + 50\times10^{-3}e^{-.65}\ ] = 0.0024$$

Compte tenu des erreurs possibles, on voit clairement que l'absorption maximale produite si les atomes n'étaient pas diffusés (0.24%) est négligable devant l'absorption mesuré expérimentalement (≈90%).

Annexe II: Calcul des extrémums de l'équation de Beer-Lambert modifié.

Les lignes qui suivent servent à calculer les conditions nécessaires pour lesquelles l'expression de Beer-Lambert modidiée dans le cas d'un atomiseur laser est extrémum.

Pour ce faire, il faut tout d'abord évaluer la dèrivée de l'expression par rapport à la presion.

$$T = \exp[\ -C_1 p \exp\{-C_2 py\}\ ]$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{d}{dp}\{\ \exp[]\ \}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{d}{dp}\{-C_1 p \exp[-C_2 py]\ \}\ \exp[]$$

$$= \left(\ \frac{d}{dp}\{-C_1 py\} + \{-C_1 p\}\frac{d}{dp}\{\exp[-C_2 py]\}\ \right)\ \exp[]$$

$$= (\ -C_1 \exp\{-C_2 py\} + C_1 p C_2 y \exp\{-C_2 py\}\ )\ \exp[]$$

$$= [-1 + pC_2 y]C_1 \exp\{-C_2 py\}\ \exp[]$$

L'expression précédante peut être nulle si une des trois conditions suivantes est satisfaite.

$$-1 + pC_2 y = 0$$

$$\exp\{-C_2 py\} = 0$$

$$\exp[] = 0$$

La troixième conditions doit être éliminé car celle-ci ne peut jamais être satisfaite. A l'aide des deux premières expressions, on peut tirer les conditions suivantes.

$$C_2 py = 1$$

$$p = \infty$$

Calculons maintenant la deuxième dérivée par rapport à p pour vérifier s'il s'agit de maximums oubien de minimums.

$$\frac{d}{dp}\{\frac{dT}{dp}\} = \frac{d}{dp}\{-1 + C_2 py\}C_1 \exp\{-C_2 py\}\exp[]$$

$$+ \{-1 + C_2 py\}C_1 \frac{d}{dp}\{\exp[-C_2 py]\}\exp[]$$

$$+ \{-1 + C_2 py\}C_1 \exp\{-C_2 py\}\frac{dT}{dp}$$

$$= C_1 C_2 y \exp\{-C_2 py\}T + \{-1 + C_2 py\}C_1\{-C_2 y\}\exp[-C_2 py]T$$

$$+\{-1 + C_2py\}C_1\exp\{-C_2py\}\{-1 + C_2py\}C_1\exp\{-C_2py\}T$$

Si $p = \infty$, le terme $p \exp\{-C_2py\}$ tend vers 0 car l'exponentielle croît toujours plus vite que le polynôme. Alors, le facteur de transmission tend vers 1 ce qui est un minimum d'absorption.

Si $p = 1/C_2y$, le deuxième dérivée selon p devient

$$\frac{d^2T}{dp^2} = C_1C_2e^{-1} \exp[-\frac{C_1e^{-1}}{C_2y}] + \{-C_1+C_1\}...$$

$$+ \{-C_1+C_1\}$$

ce qui est une valeur toujour positive, donc un maximum d'absorption.

Annexe III: Enregistrements digitalisés des absorptions atomiques

Nous présentons ici tous les enregistrements qui ont été obtenus lors de la prise des mesures pour évaluer les limites de détections de la microsonde laser.

Sur chaque enregistrement sont indiqués les différents paramètres d'opérations de même que l'élément étudié de façon à faciliter la comparaison des courbes.

Les trois mesures prises à des endroits différents de l'échantillon se retrouvent sur chaque figure de même que l'impulsion laser de la première mesure. La durée de l'impulsion laser est de 10 ms avec un temps total d'acquisition de 30 ms. L'échelle des voltages a comme valeur maximale 4 volts pour tous les enregistrements.

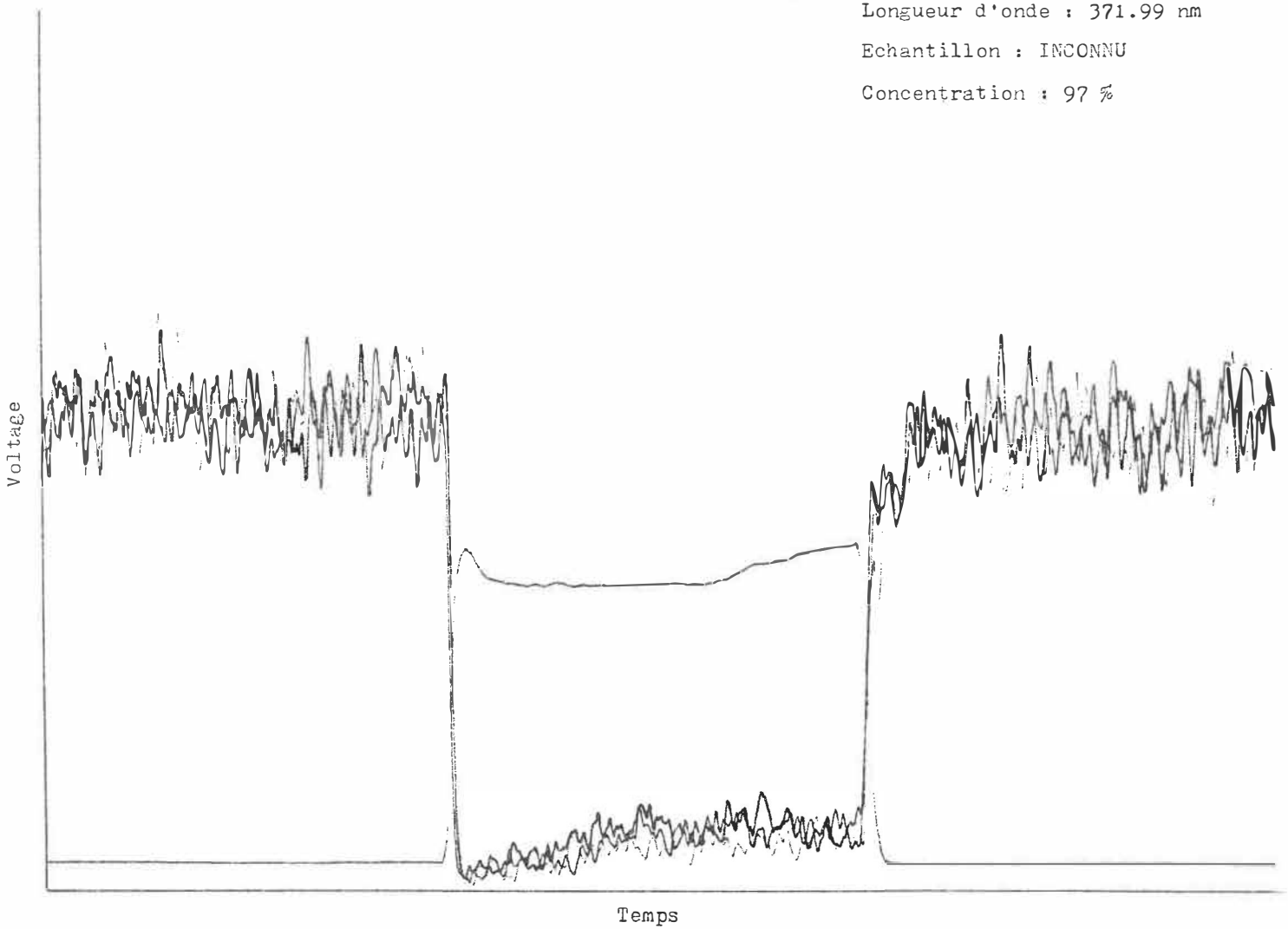
Ces résultats démontrent bien l'excellente reproductibilité de la microsonde laser.

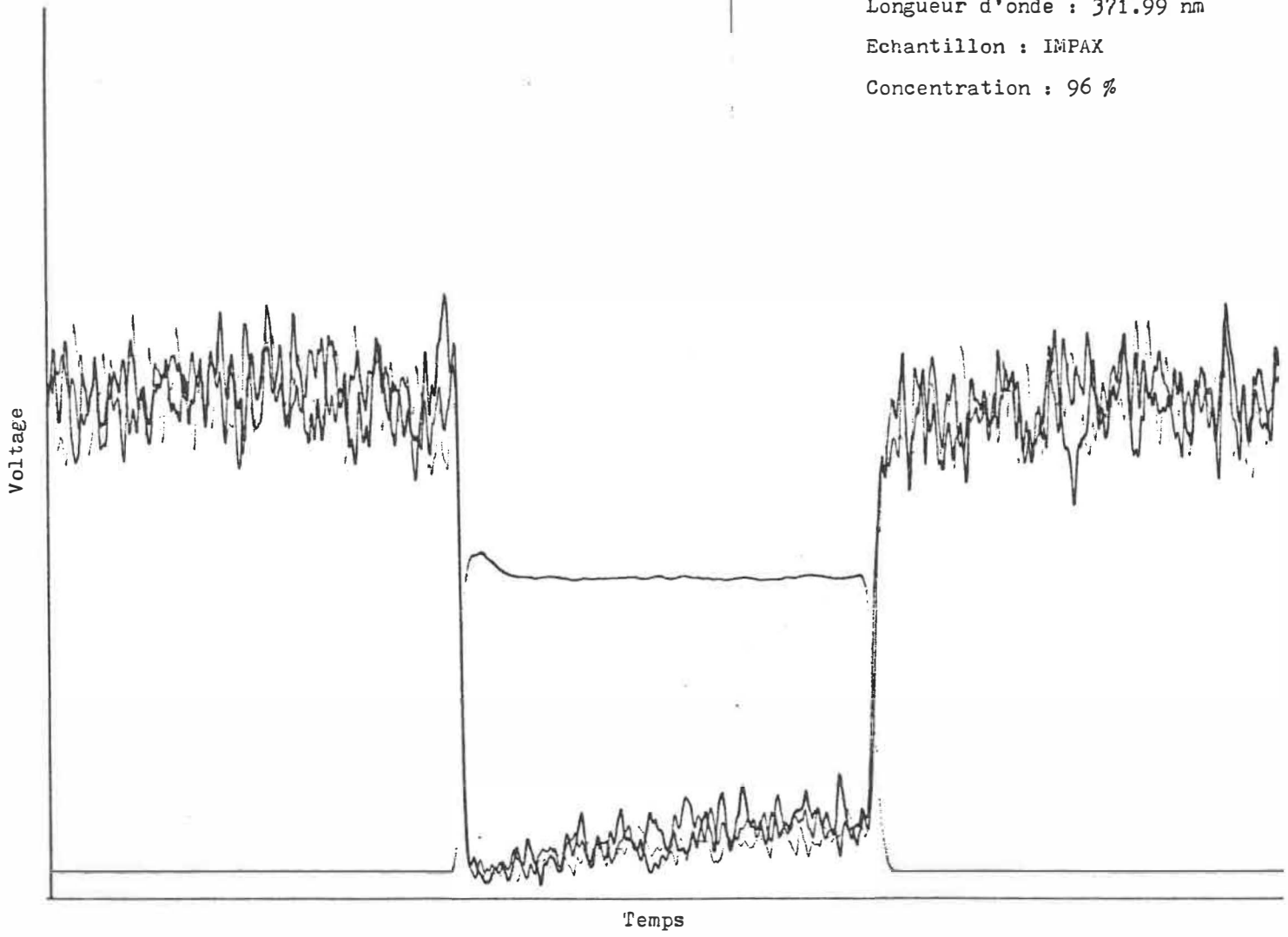
Elément : Fer

Longueur d'onde : 371.99 nm

Echantillon : INCONNU

Concentration : 97 %



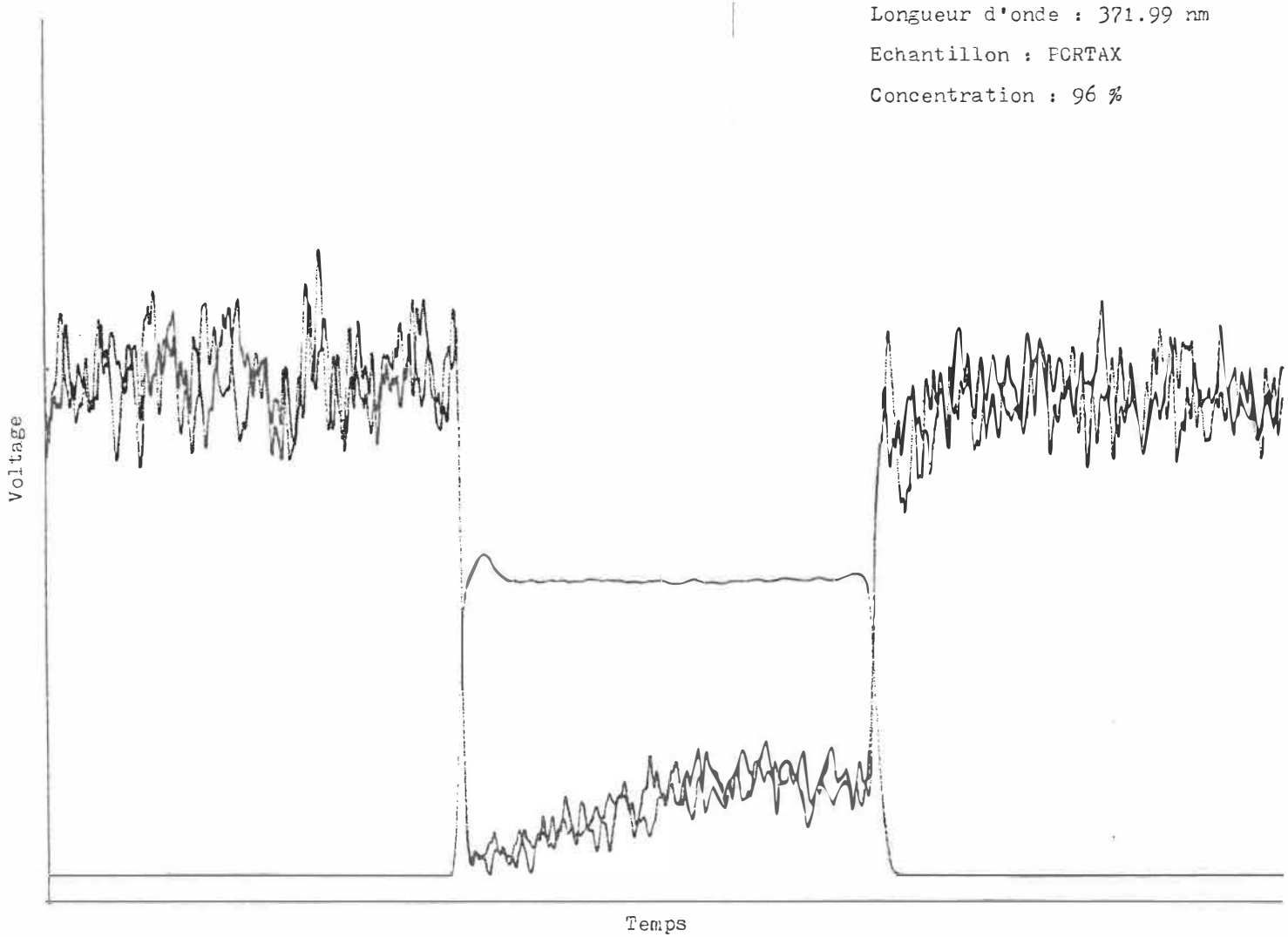

Elément : Fer
Longueur d'onde : 371.99 nm
Echantillon : IMPAX
Concentration : 96 %
Voltage
Temps

Elément : Fer

Longueur d'onde : 371.99 nm

Echantillon : PORTAX

Concentration : 96 %

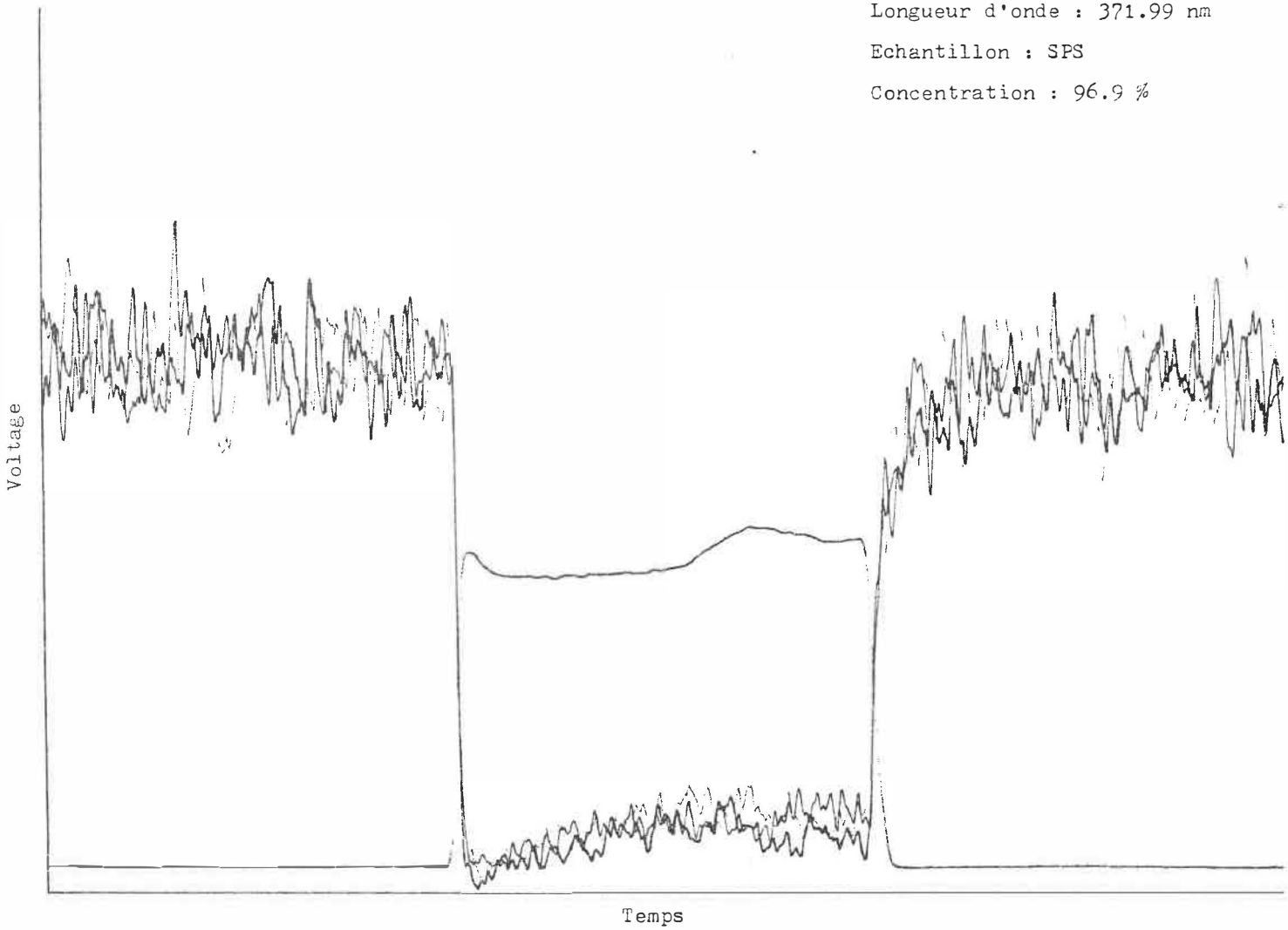


Elément : Fer

Longueur d'onde : 371.99 nm

Echantillon : SPS

Concentration : 96.9 %

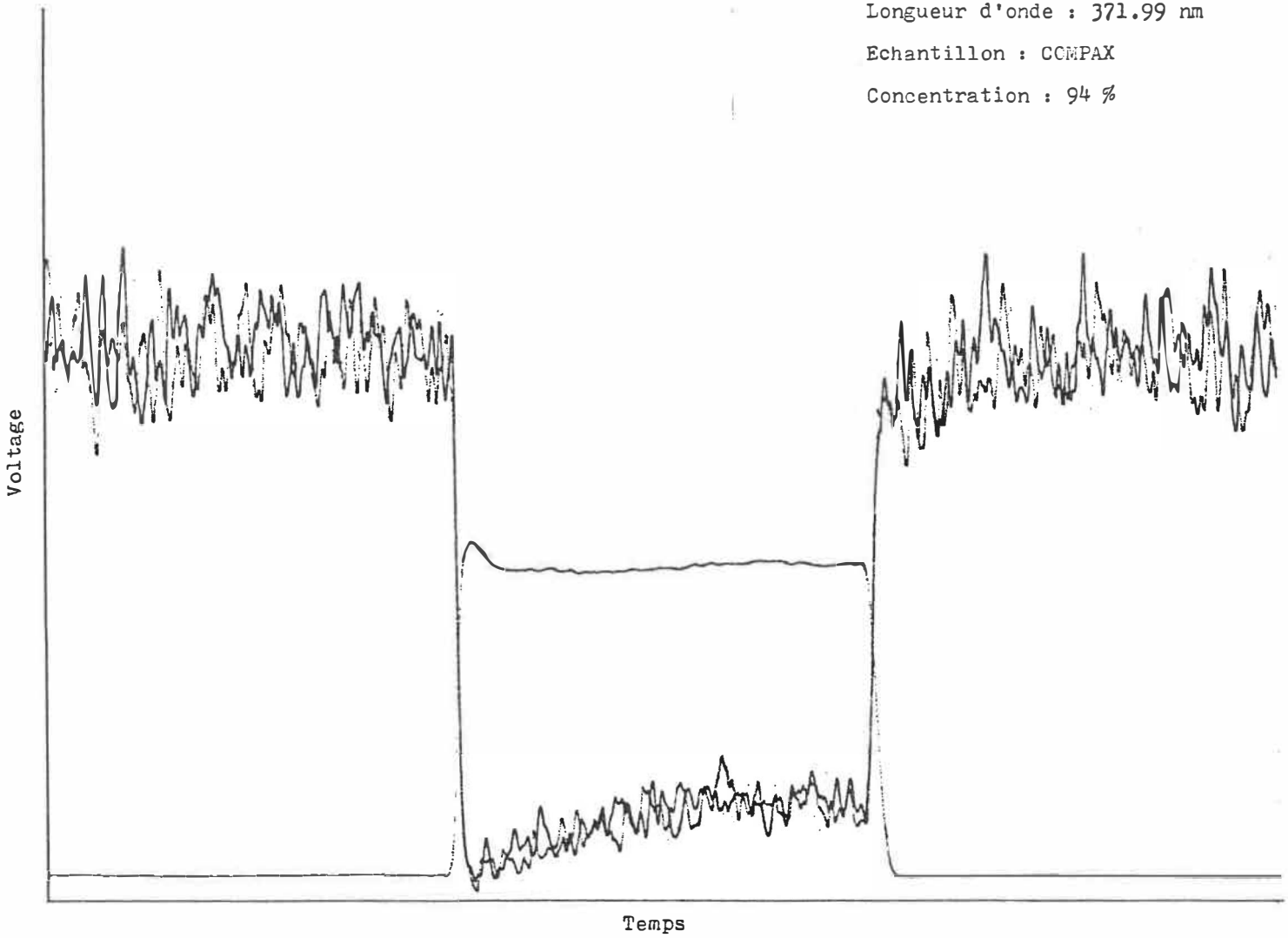


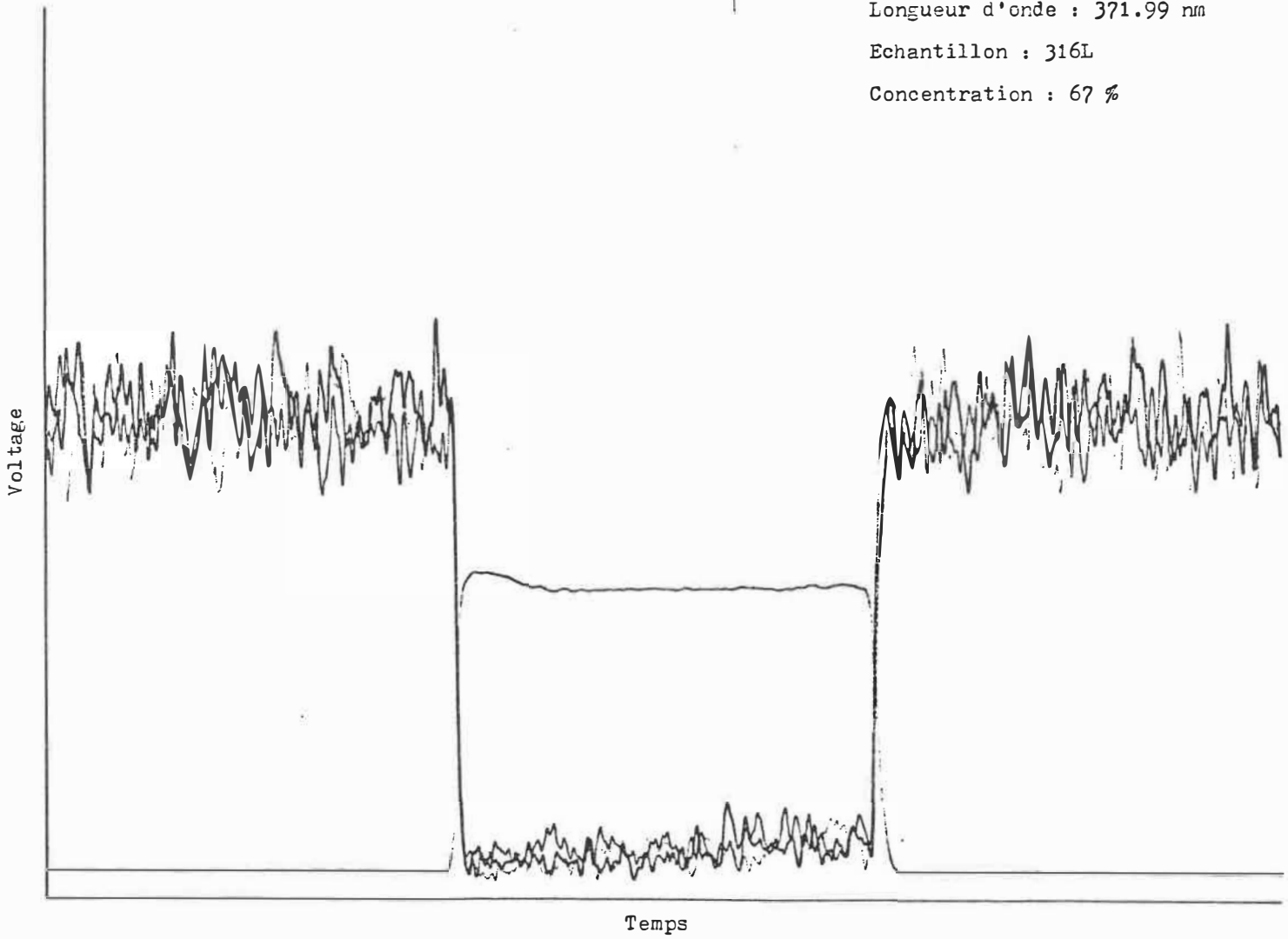
Elément : Fer

Longueur d'onde : 371.99 nm

Echantillon : COMPAX

Concentration : 94 %



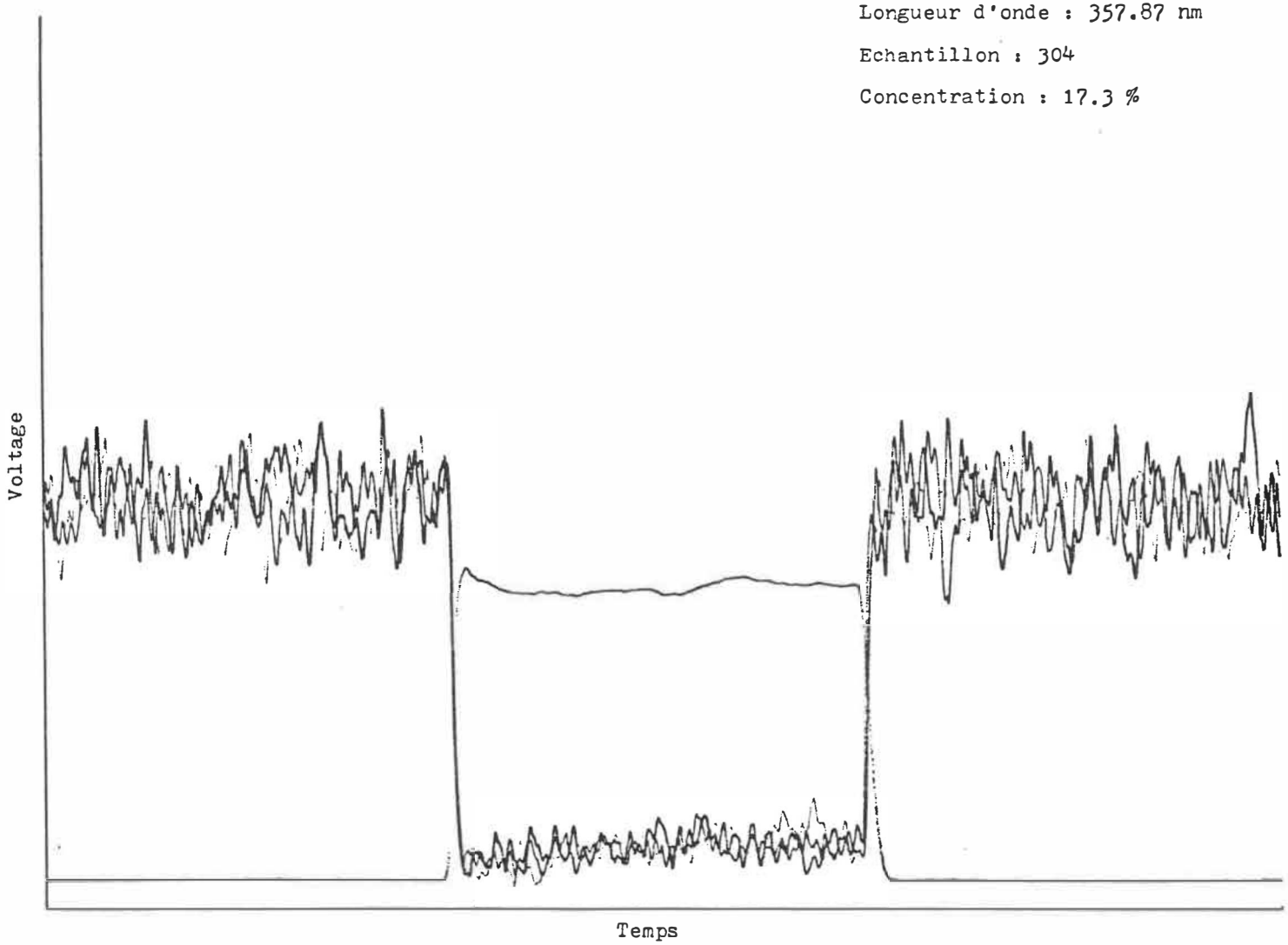

Elément : Fer
Longueur d'onde : 371.99 nm
Echantillon : 316L
Concentration : 67 %
Voltage
Temps

Elément : Chrome

Longueur d'onde : 357.87 nm

Echantillon : 304

Concentration : 17.3 %

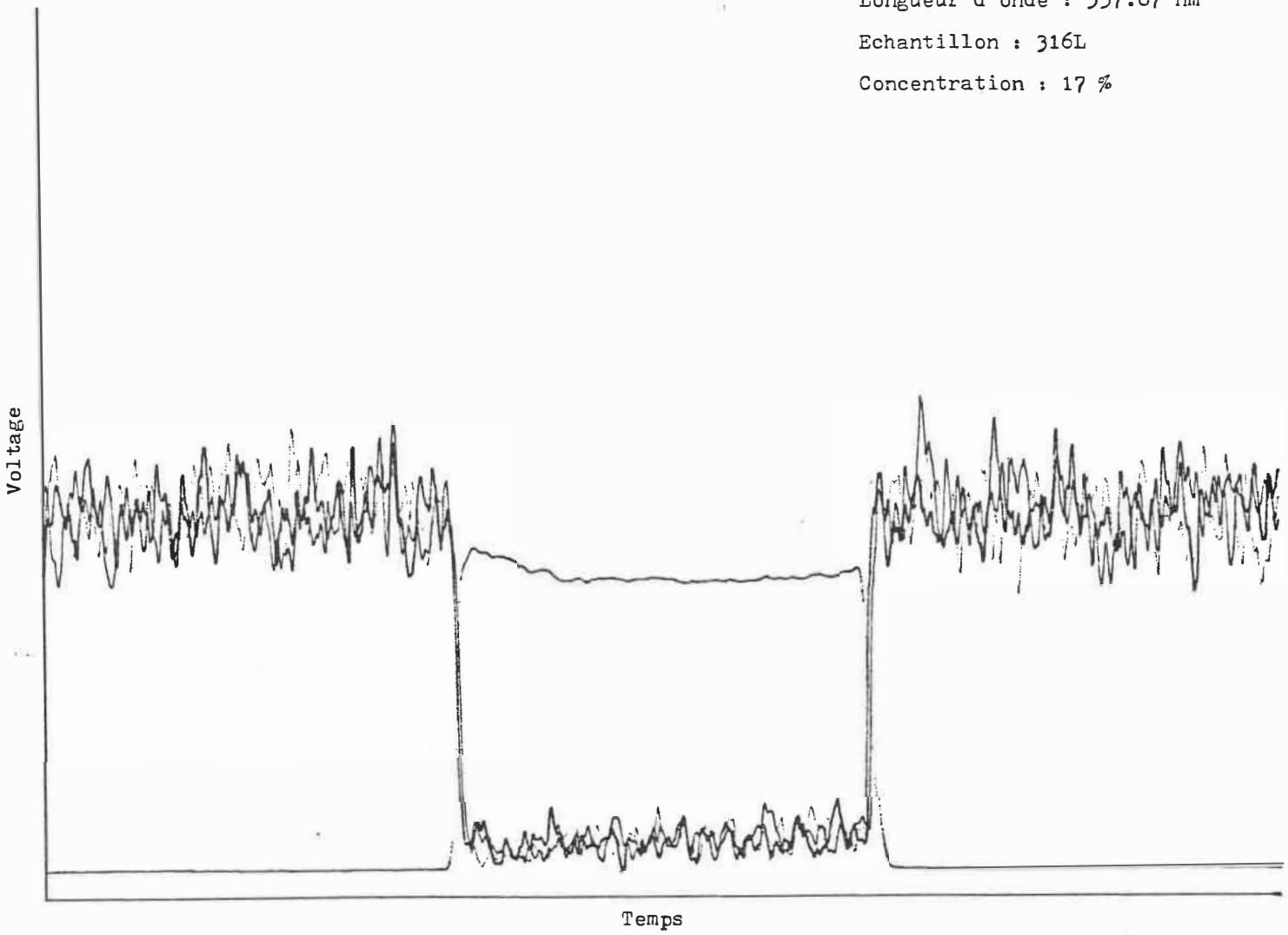


Elément : Chrome

Longueur d'onde : 357.87 nm

Echantillon : 316L

Concentration : 17 %

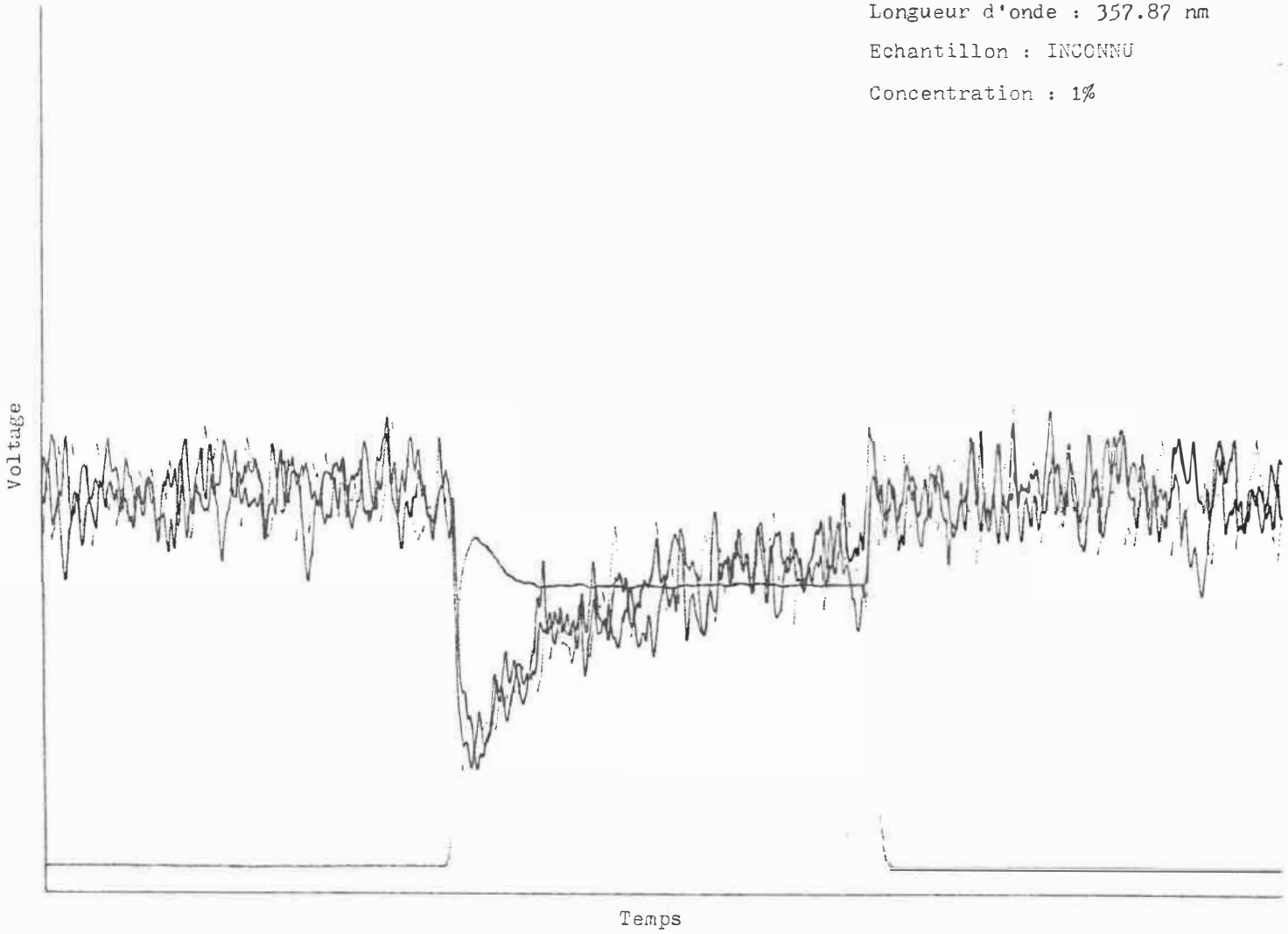


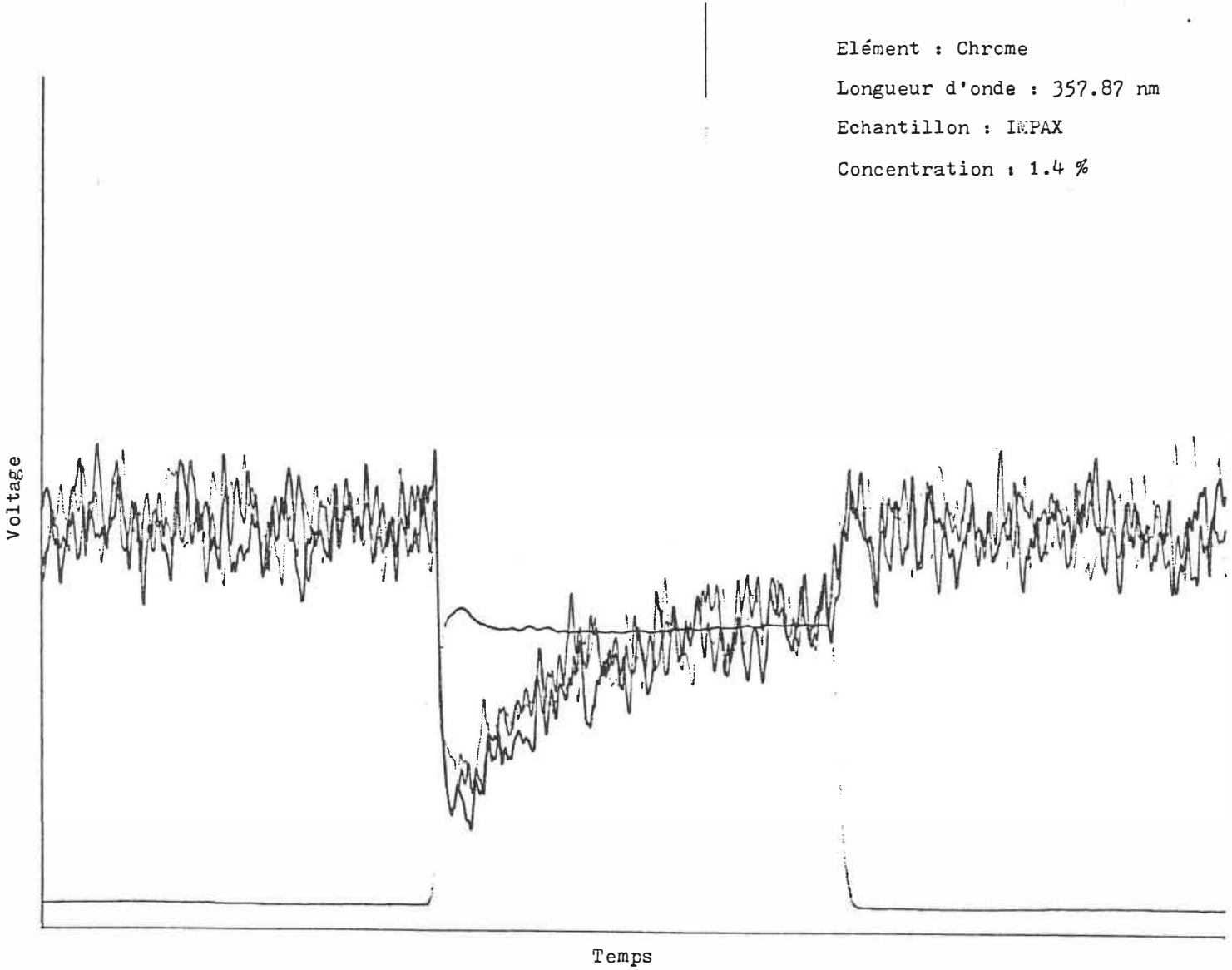
Elément : Chrome

Longueur d'onde : 357.87 nm

Echantillon : INCONNU

Concentration : 1%



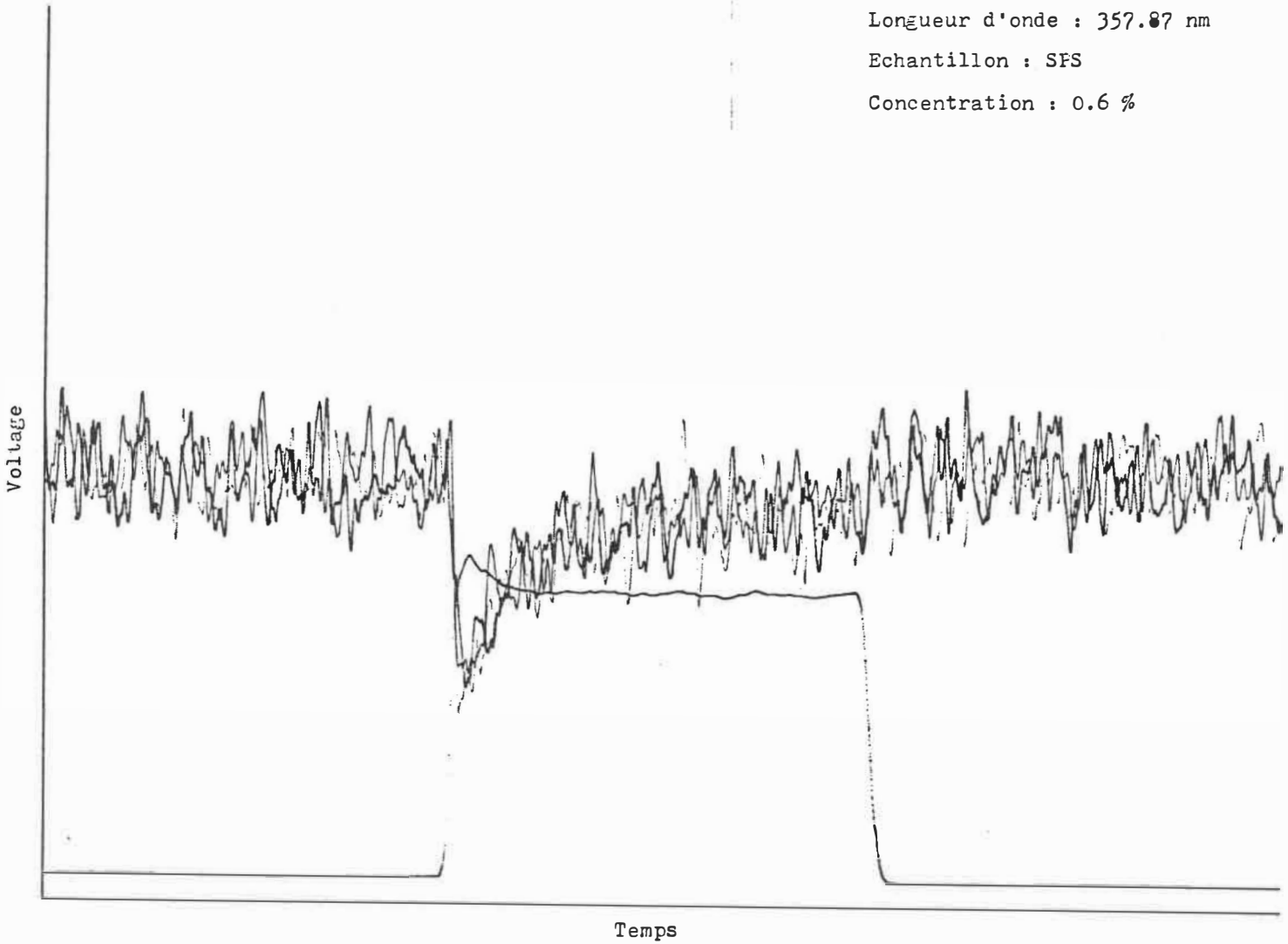

Elément : Chrome
Longueur d'onde : 357.87 nm
Echantillon : IMPAX
Concentration : 1.4 %
Voltage
Temps

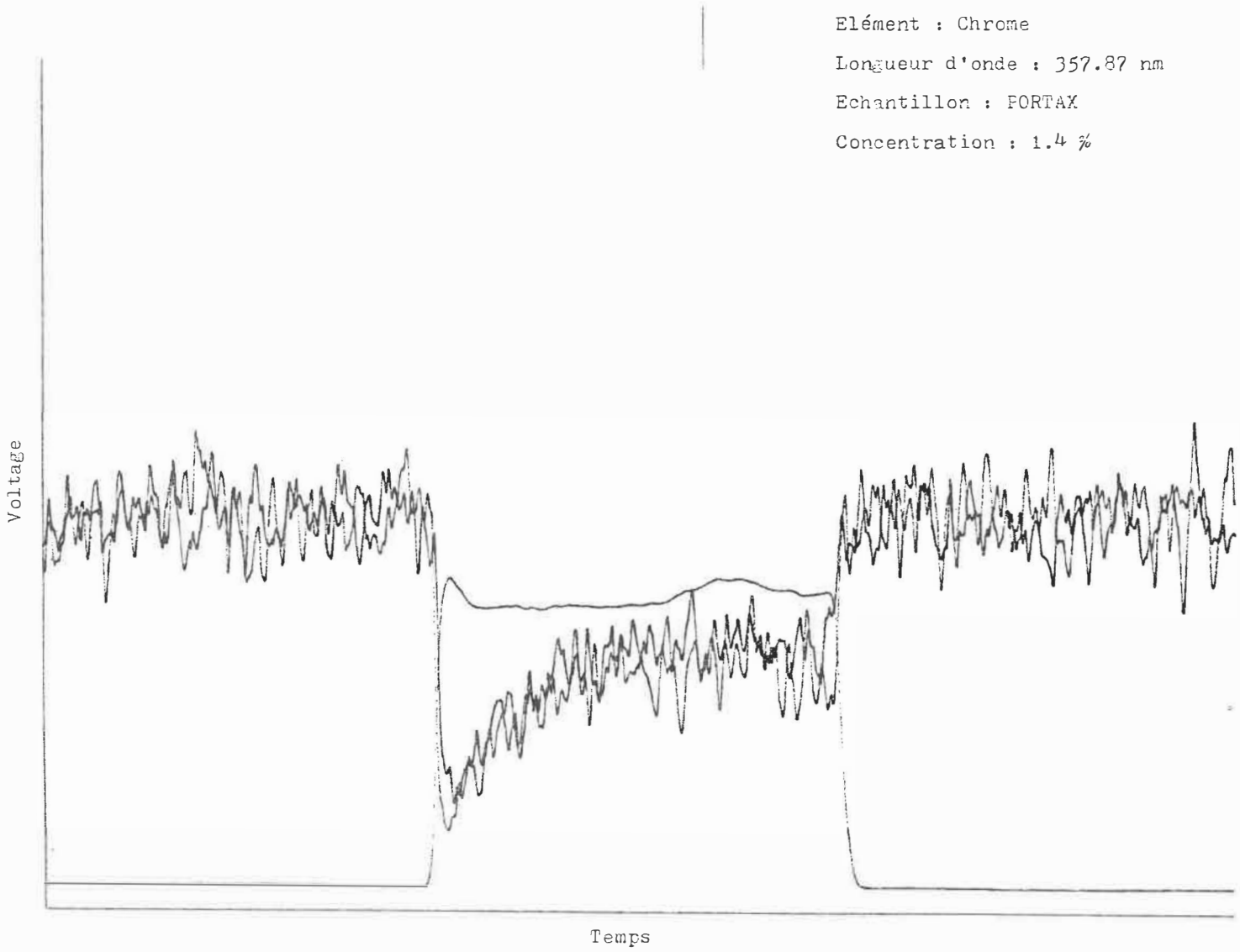
Elément : Chrome

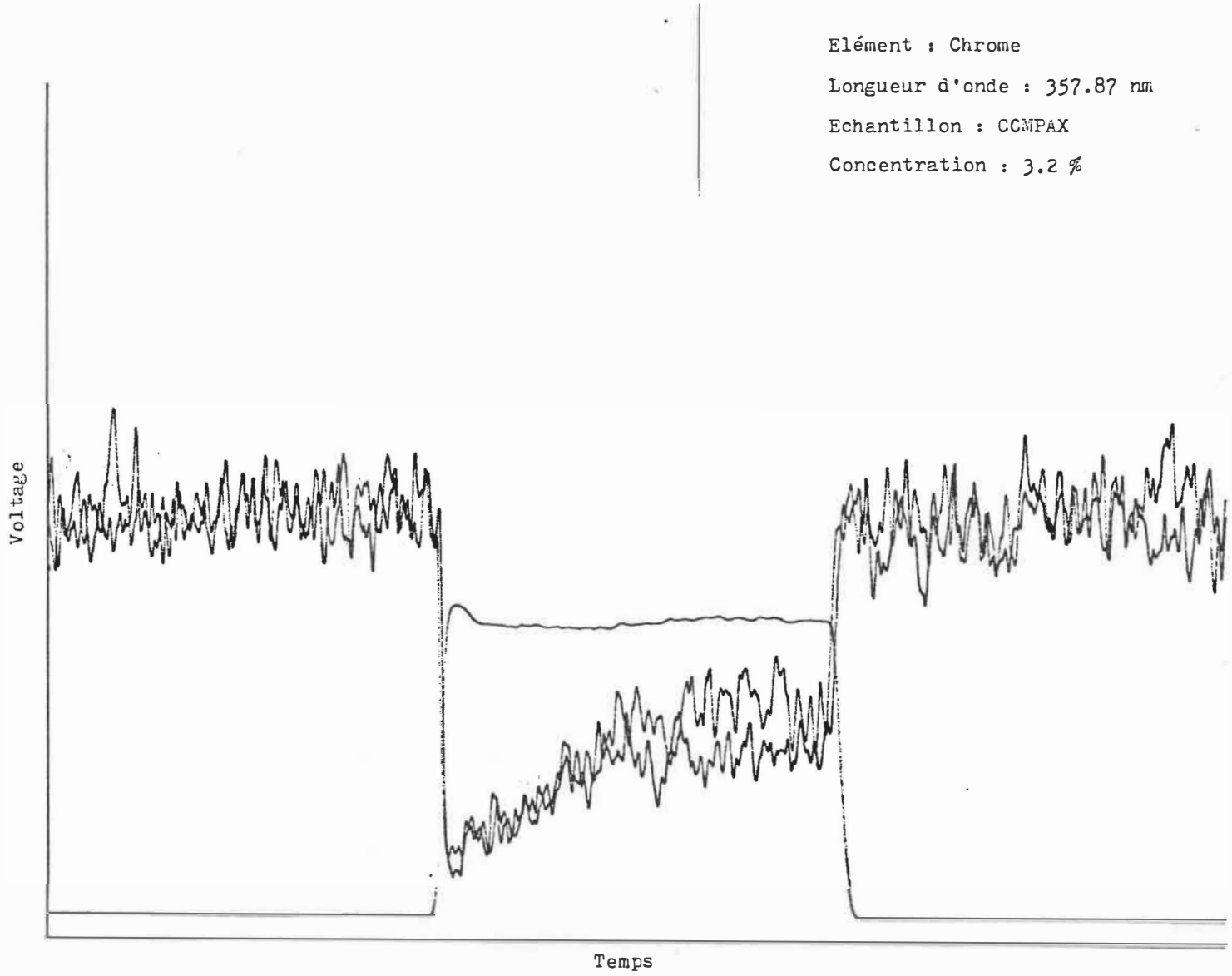
Longueur d'onde : 357.87 nm

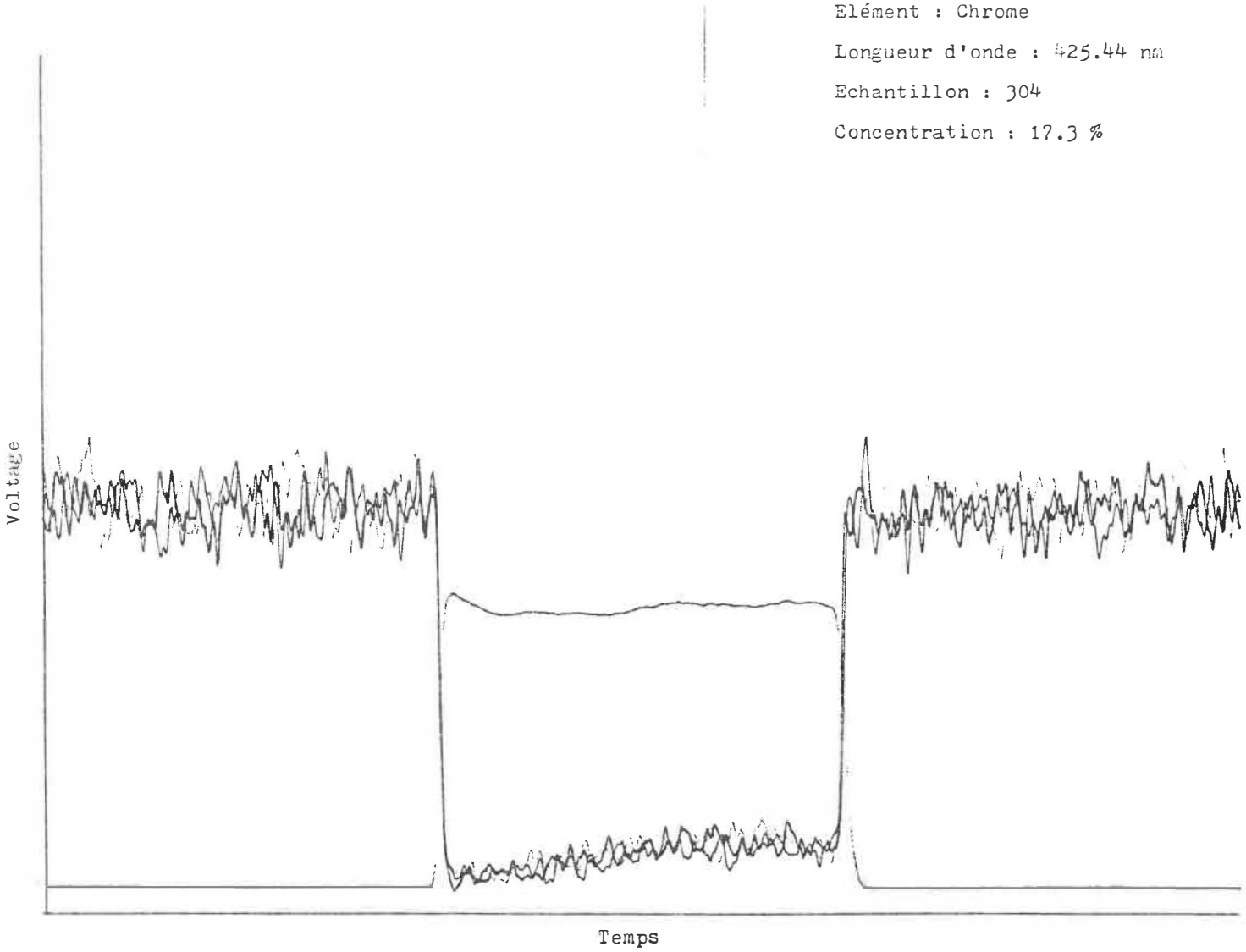
Echantillon : SFS

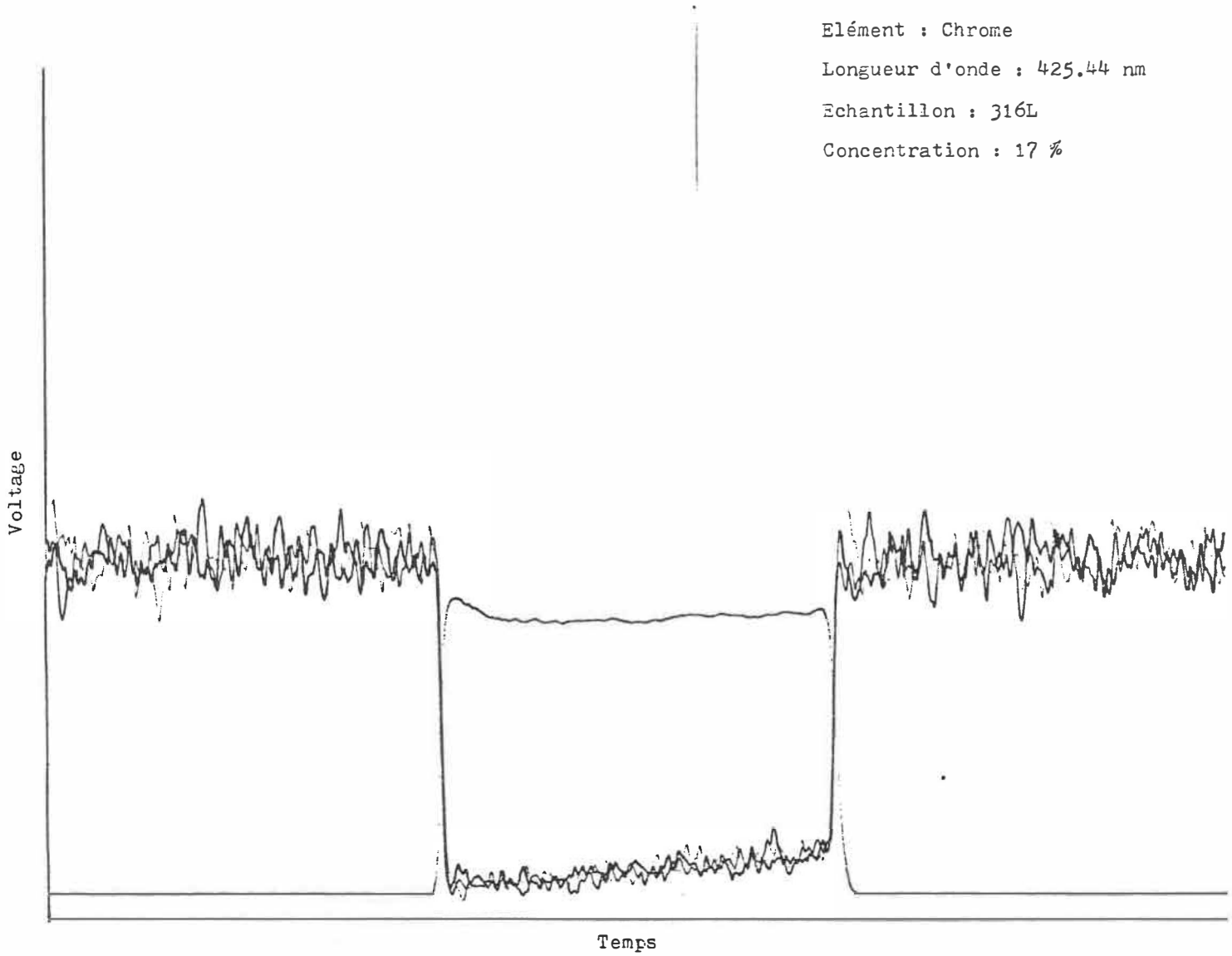
Concentration : 0.6 %




Elément : Chrome
Longueur d'onde : 357.87 nm
Echantillon : PORTAX
Concentration : 1.4 %
Voltage
Temps


Elément : Chrome
Longueur d'onde : 357.87 nm
Echantillon : COMPAX
Concentration : 3.2 %
Voltage
Temps


Elément : Chrome
Longueur d'onde : 425.44 nm
Echantillon : 304
Concentration : 17.3 %
Voltage
Temps

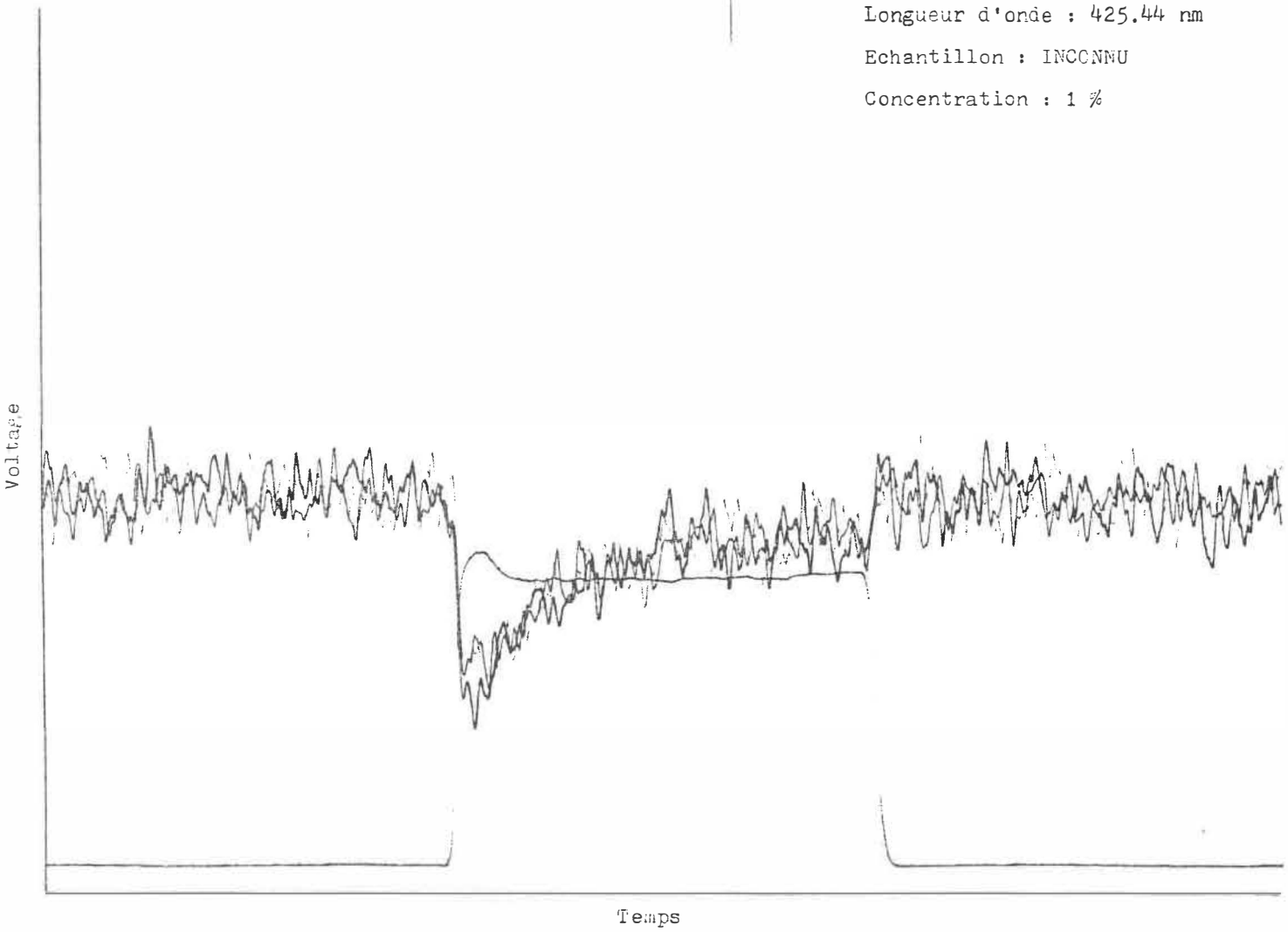

Elément : Chrome
Longueur d'onde : 425.44 nm
Echantillon : 316L
Concentration : 17 %
Voltage
Temps

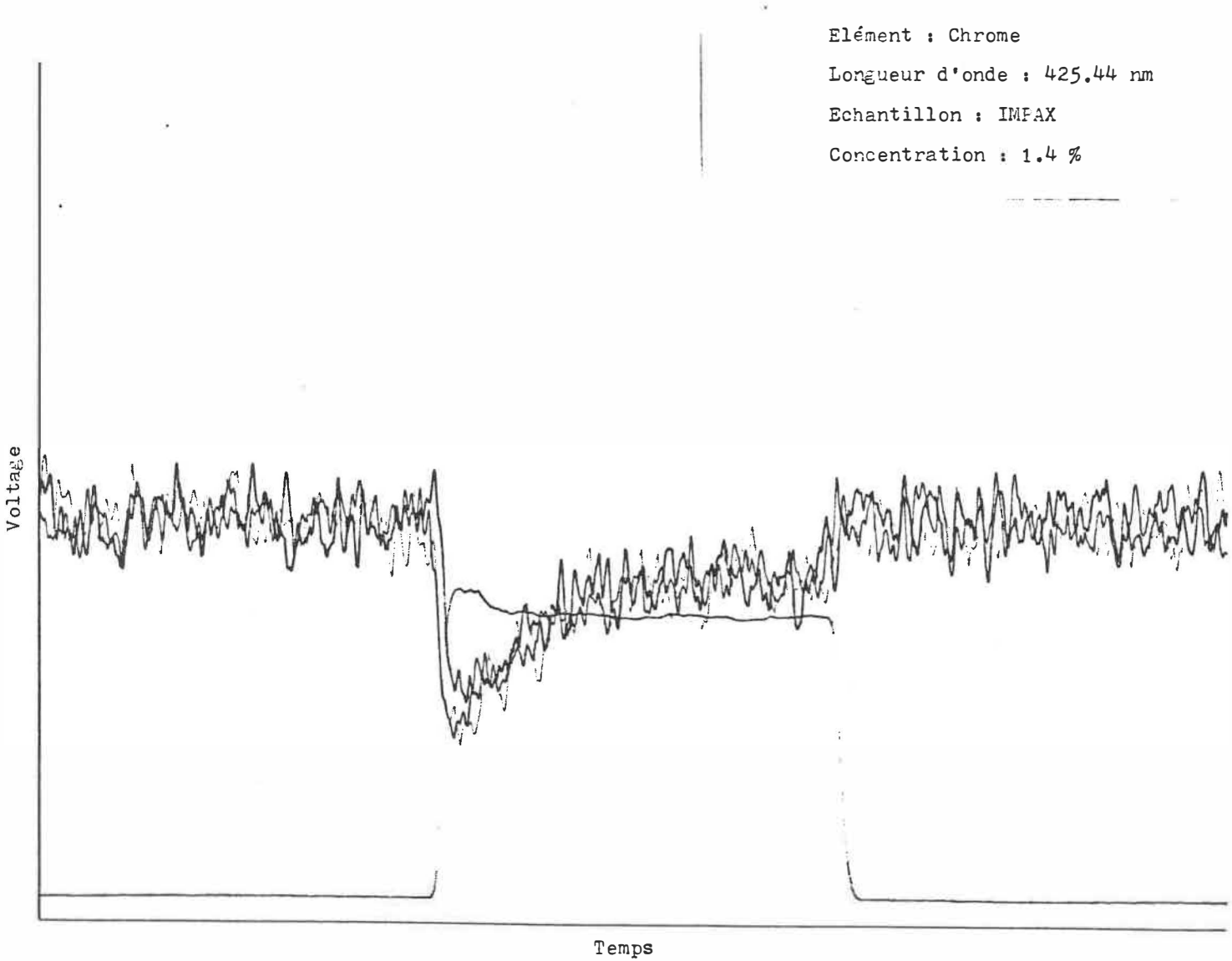
Elément : Chrome

Longueur d'onde : 425.44 nm

Echantillon : INCONNU

Concentration : 1 %



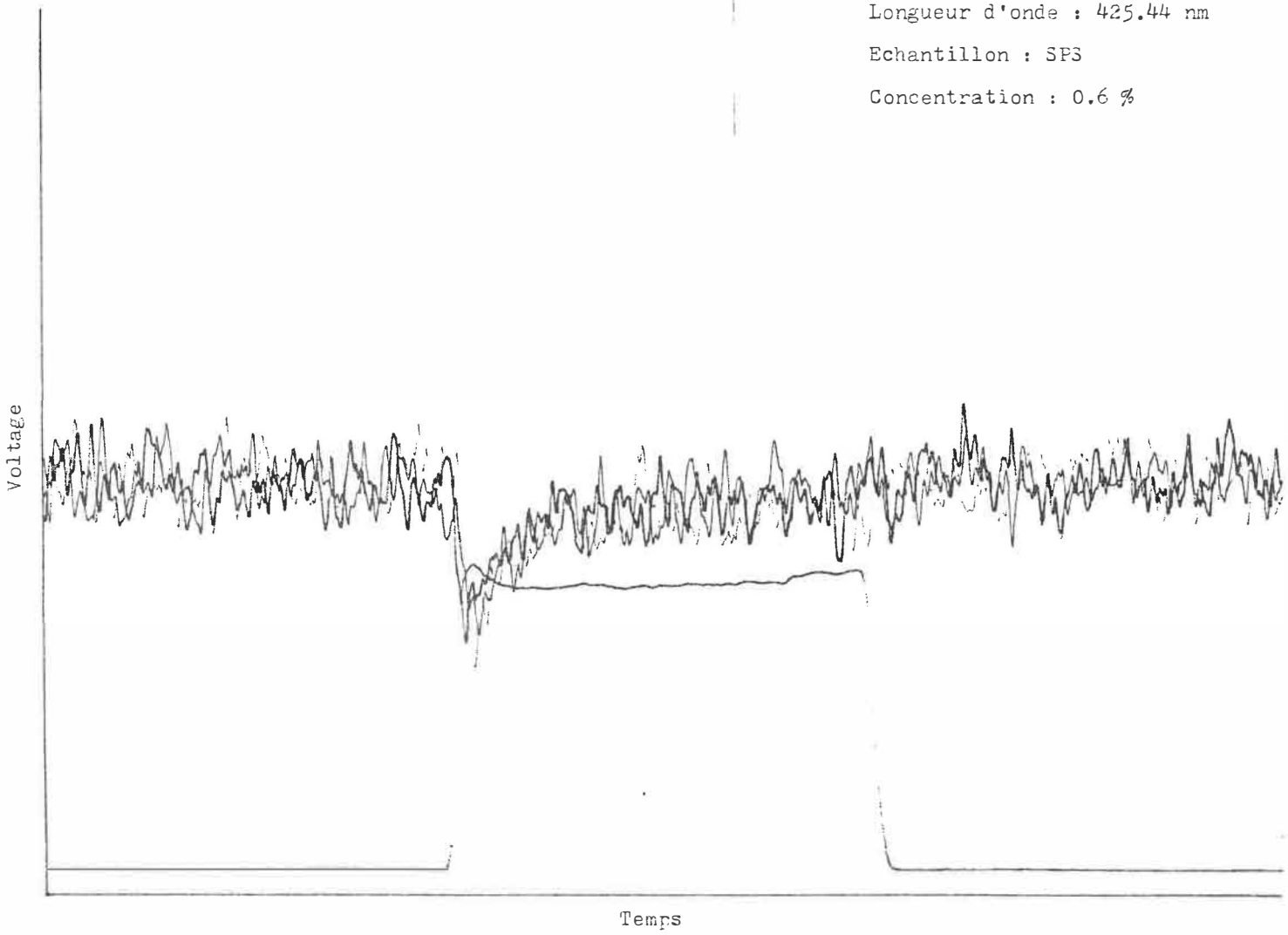

Elément : Chrome
Longueur d'onde : 425.44 nm
Echantillon : IMPAX
Concentration : 1.4 %
Voltage
Temps

Elément : Chrome

Longueur d'onde : 425.44 nm

Echantillon : SP3

Concentration : 0.6 %

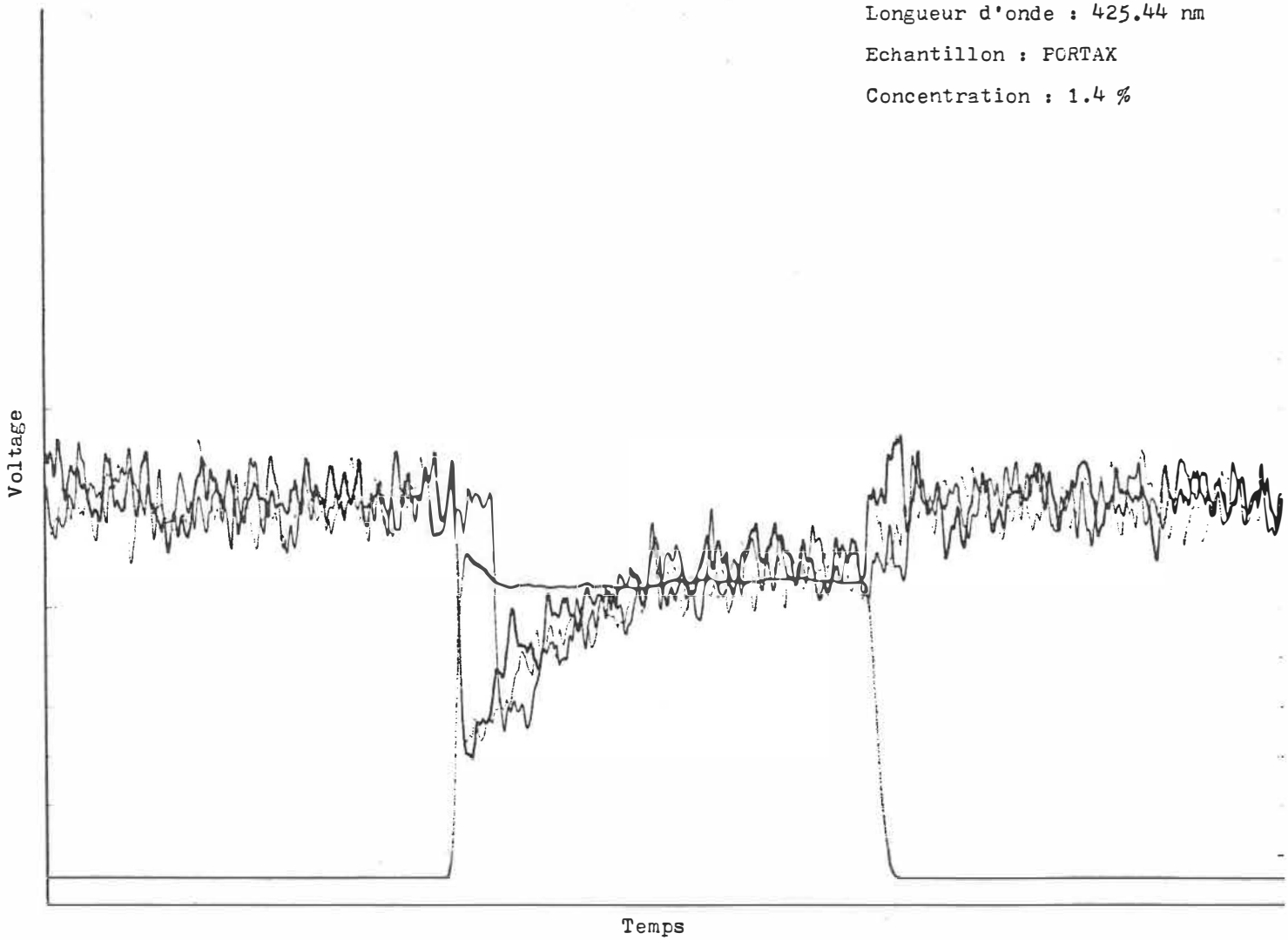


Elément : Chrome

Longueur d'onde : 425.44 nm

Echantillon : PORTAX

Concentration : 1.4 %

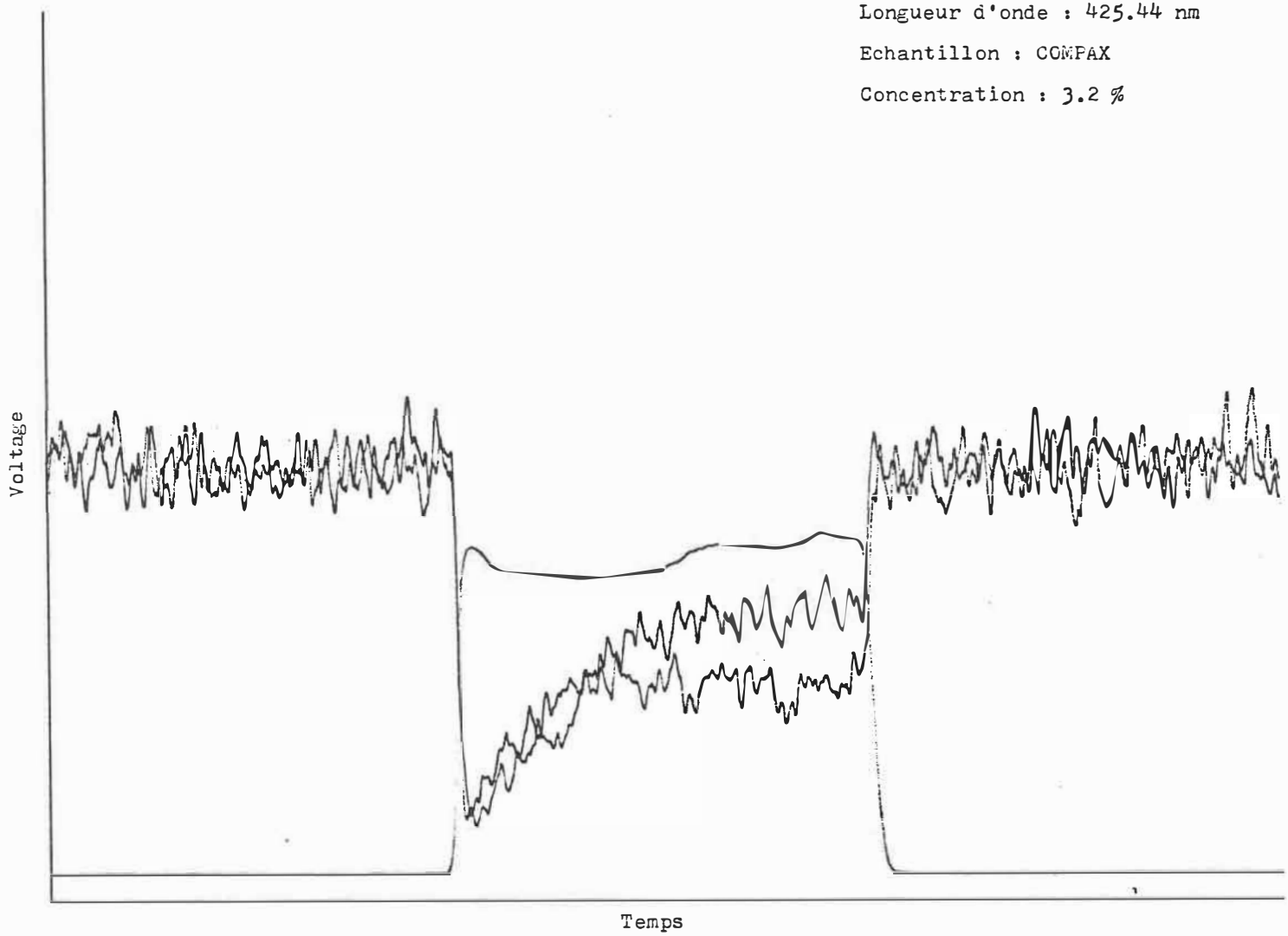


Elément : Chrome

Longueur d'onde : 425.44 nm

Echantillon : COMPAX

Concentration : 3.2 %

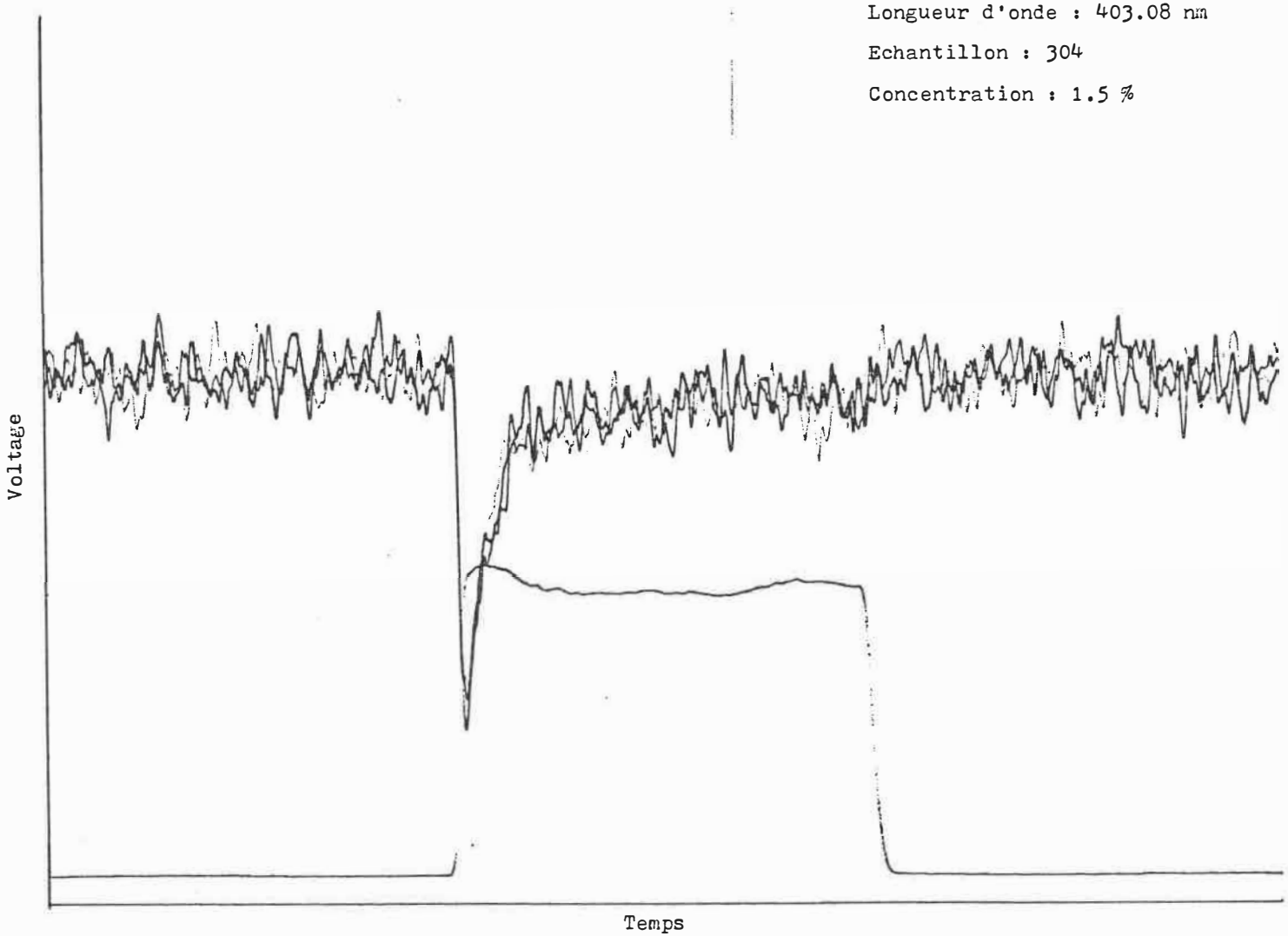


Elément : Manganèse

Longueur d'onde : 403.08 nm

Echantillon : 304

Concentration : 1.5 %

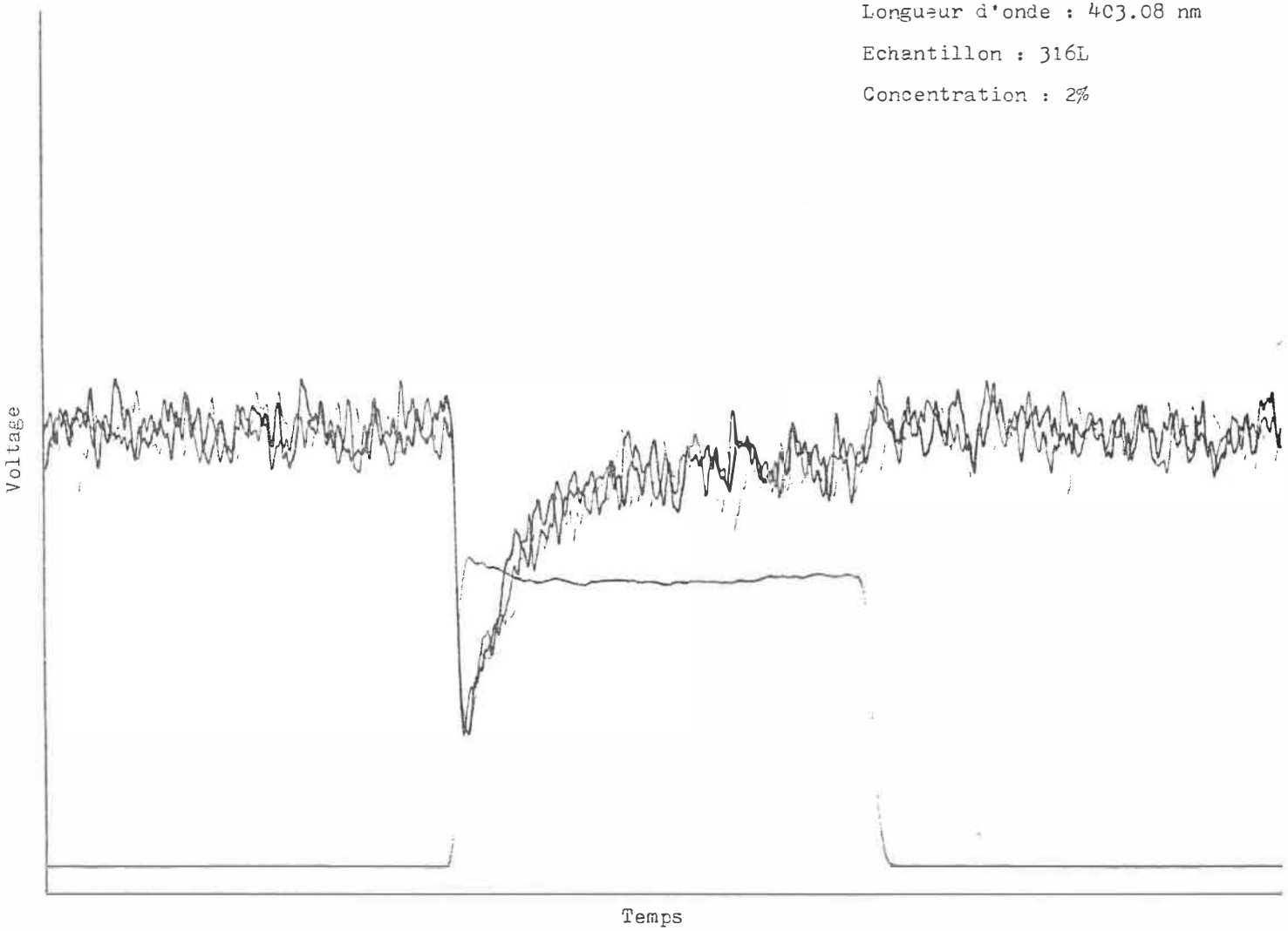


Elément : Manganèse

Longueur d'onde : 403.08 nm

Echantillon : 316L

Concentration : 2%

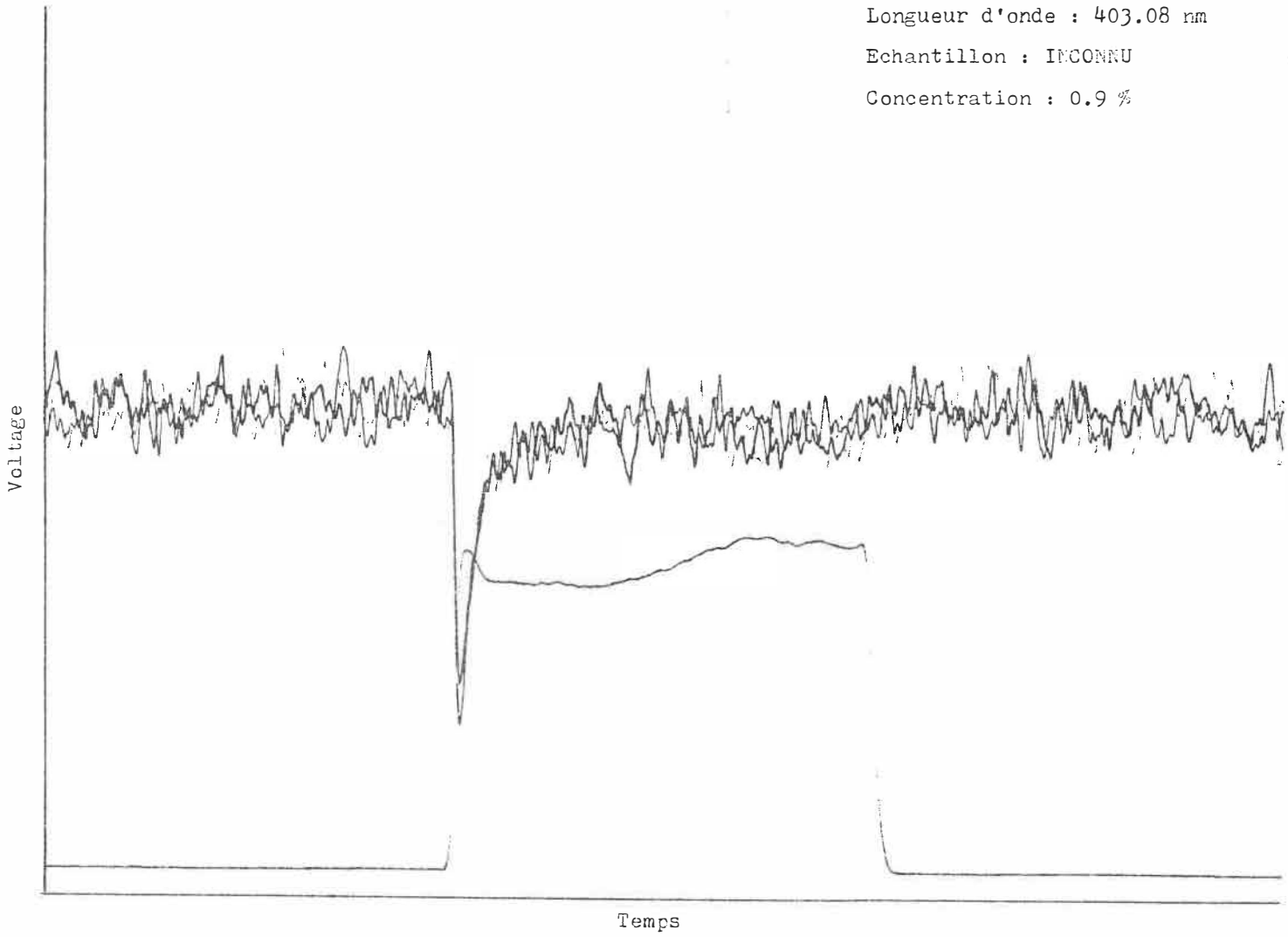


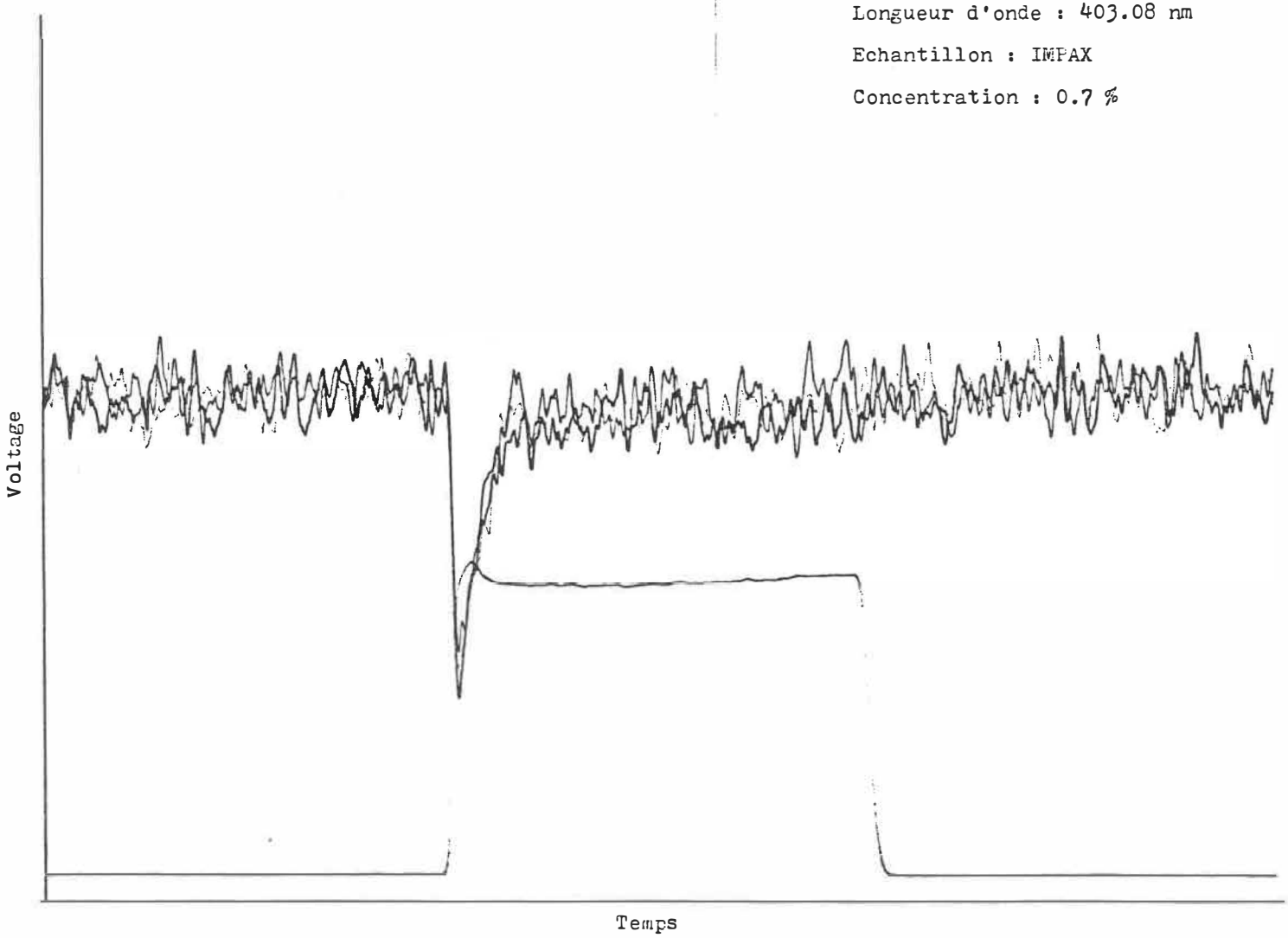
Elément : Manganèse

Longueur d'onde : 403.08 nm

Echantillon : INCONNU

Concentration : 0.9 %



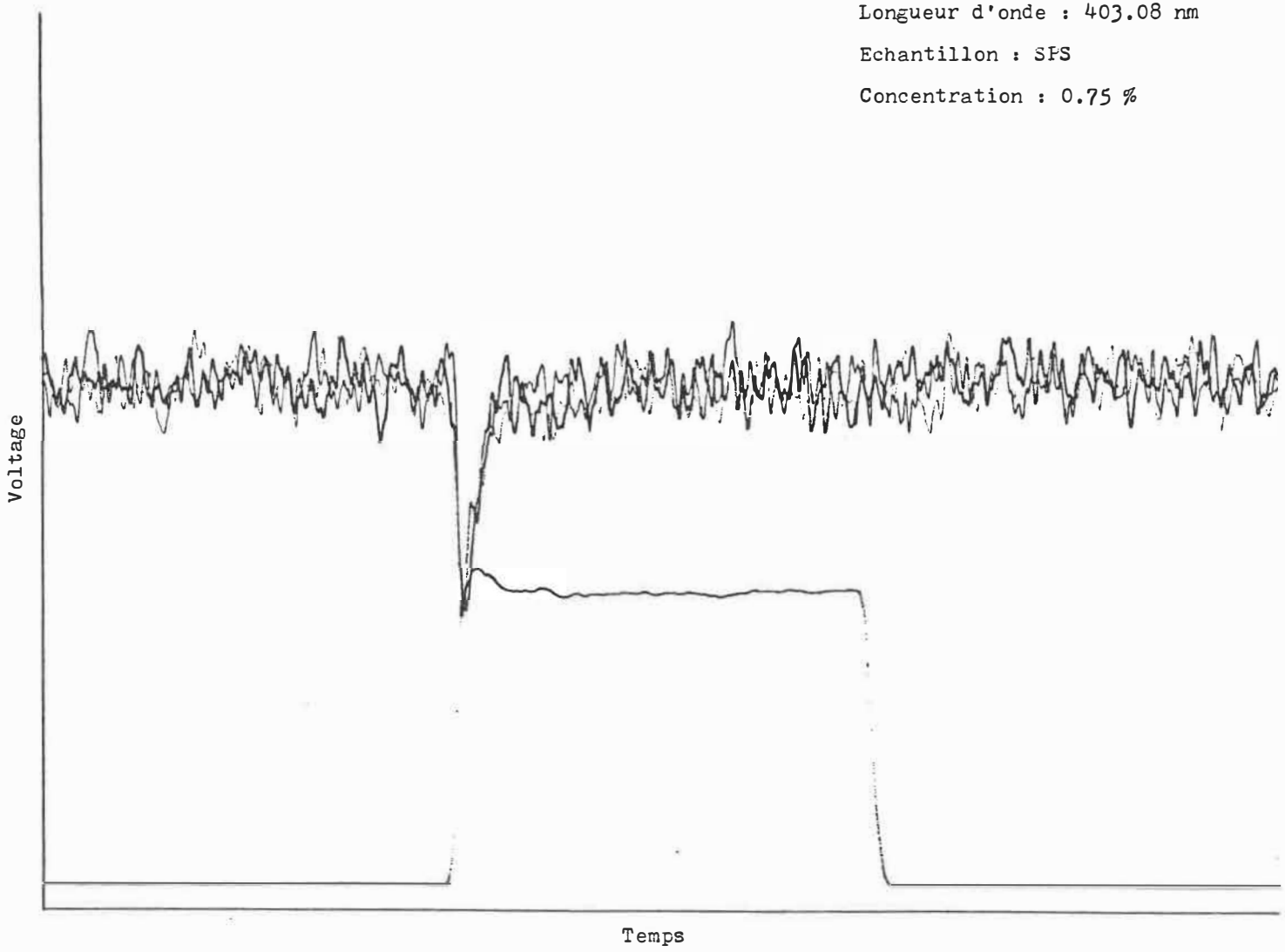

Elément : Manganèse
Longueur d'onde : 403.08 nm
Echantillon : IMPAX
Concentration : 0.7 %
Voltage
Temps

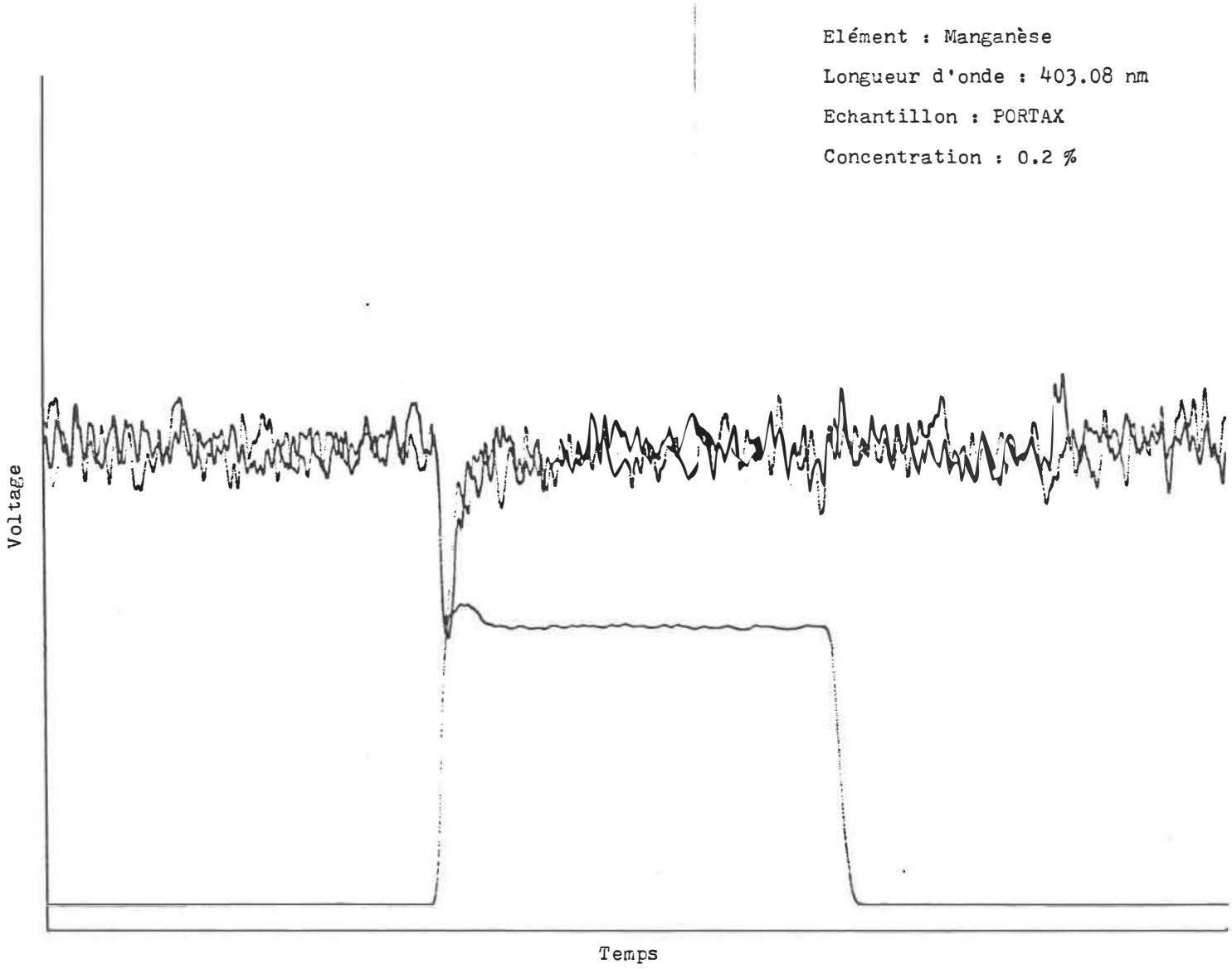
Elément : Manganèse

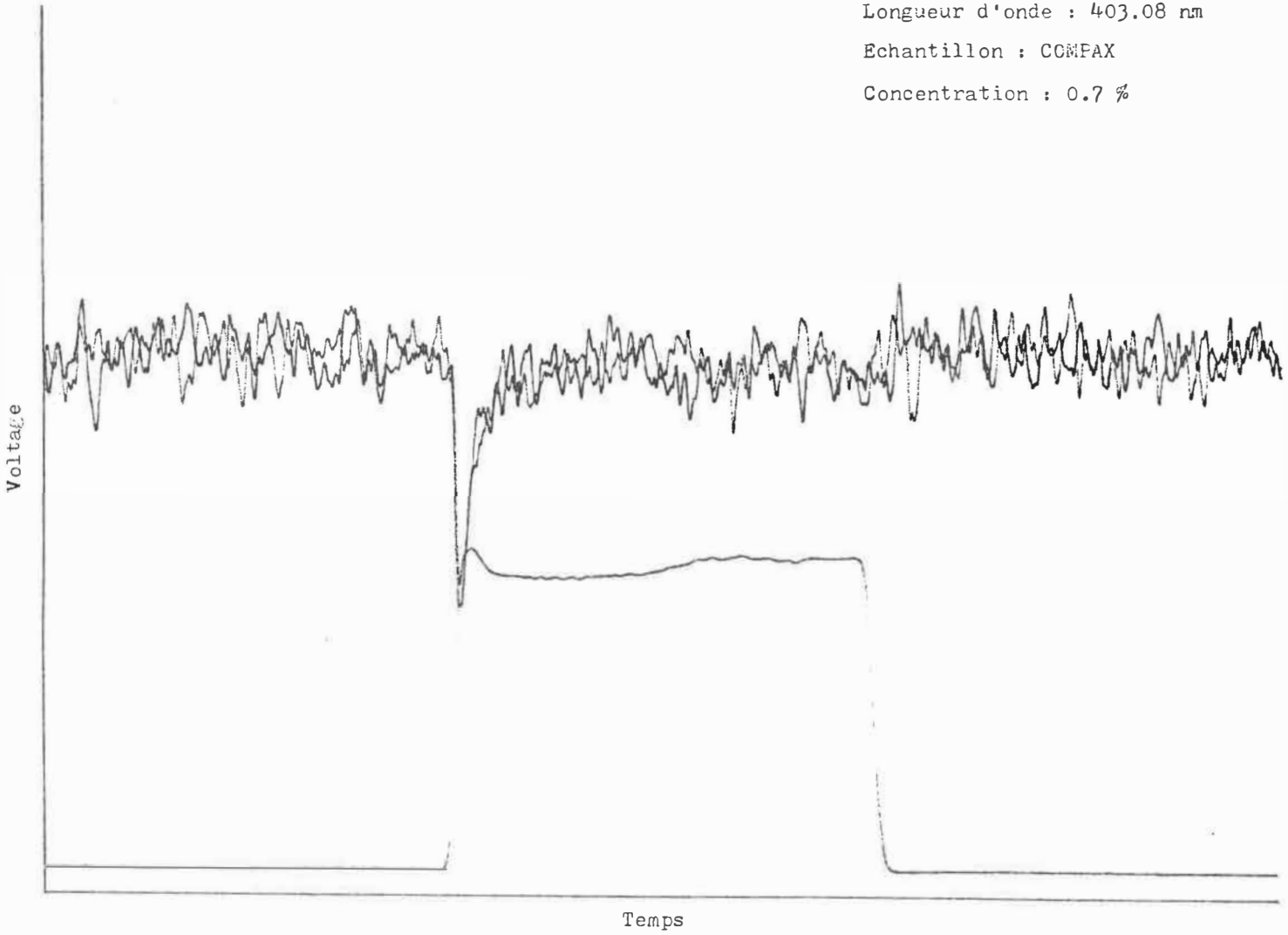
Longueur d'onde : 403.08 nm

Echantillon : SPS

Concentration : 0.75 %




Elément : Manganèse
Longueur d'onde : 403.08 nm
Echantillon : PORTAX
Concentration : 0.2 %
Voltage
Temps


Elément : Manganèse
Longueur d'onde : 403.08 nm
Echantillon : COMPAX
Concentration : 0.7 %
Voltage
Temps

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00290862 0