

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 995 999

21 N° d'enregistrement national : 12 59101

51 Int Cl⁸ : G 01 N 21/63 (2013.01), G 01 N 21/71, G 01 J 3/02, 3/28

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.09.12.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.03.14 Bulletin 14/13.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : CNRS Etablissement public — FR, UNIVERSITE D'ORLEANS Etablissement public — FR, CILAS Société anonyme — FR et INERIS — FR.

72 Inventeur(s) : BOUFENDI LAIFA, MEYER LAURENT, DUTOUQUET CHRISTOPHE, FREJAFON EMERIC et WATTIEAUX GAETAN.

73 Titulaire(s) : CNRS Etablissement public, UNIVERSITE D'ORLEANS Etablissement public, CILAS Société anonyme, INERIS.

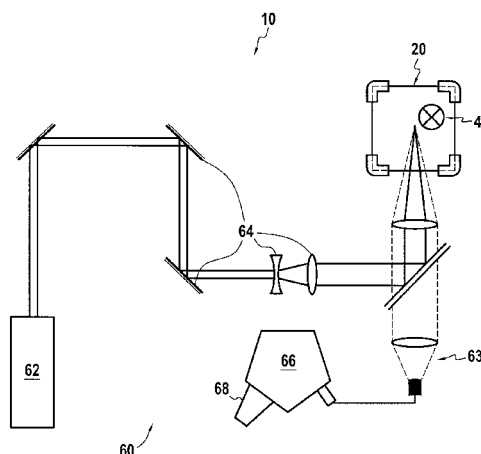
74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE Société civile.

54 METHODE ET SYSTEME DE DETECTION ET/OU D'ANALYSE DE PARTICULES DANS UN PLASMA FROID.

57 Méthode de détection et/ou d'analyse pour des particules de diamètre inférieur à 1 µm, caractérisée en ce qu'elle comporte les étapes suivantes :

- on fournit un plasma froid;
- on effectue des tirs laser dans le plasma froid;
- à l'aide d'un spectromètre optique (66), on acquiert des spectres d'émission de la lumière émise par le plasma suite aux tirs lasers; et
- on détecte la présence de particules dans le plasma à partir desdits spectres d'émission.

Système de détection et/ou d'analyse de particules permettant la mise en oeuvre de cette méthode.



FR 2 995 999 - A1



L'invention concerne une méthode de détection et/ou d'analyse de particules de faible diamètre, c'est-à-dire de diamètre inférieur à 1 μm . Ces particules peuvent être par exemple mais non exclusivement, des nanoparticules, par exemple formées par pyrolyse laser. Les particules
5 peuvent être liquides ou solides, inorganiques ou organiques. Il peut par exemple s'agir de micro-organismes, comme des bactéries. La taille des particules peut aussi atteindre plusieurs μm .

L'invention concerne en particulier la détection et/ou la mesure de particules contenues dans un plasma froid.

10 Par 'plasma froid', on désigne ici un plasma qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Dans les plasmas froids considérés, l'énergie des électrons est généralement inférieure à 10 eV, et en pratique peut par exemple être voisine de 3 à 5 eV. L'énergie des espèces neutres et des ions (espèces lourdes) reste quant à elle en général inférieure à un dixième d'eV.

15 Au fur et à mesure que la connaissance sur les plasmas progresse, dans un nombre croissant de circonstances, et en particulier dans des procédés industriels, la matière est portée à l'état de plasma froid.

Or, il est possible que des particules soient formées dans le plasma au cours de cette phase, ou encore soient présentes dans le plasma pour
20 d'autres raisons.

Il peut être nécessaire ou utile de détecter la présence de particules dans le plasma et/ou d'évaluer la composition de telles particules (c'est-à-dire dans ce document, la stœchiométrie des éléments constituant les particules analysées, ou en d'autres termes, les proportions relatives de ces
25 éléments au sein des particules).

De manière connue, pour évaluer la composition de particules présentes dans un plasma, on recueille ces particules dans un réceptacle, et on les transporte en laboratoire pour les analyser par des moyens d'analyse connus comme la spectrométrie optique.

30 Cette méthode présente l'inconvénient que les résultats sont connus relativement longtemps après que les particules ont été détectées et recueillies au sein du plasma. Lorsque les résultats d'analyse sont utilisés pour contrôler une fabrication en continu, il peut advenir que la production soit non-conforme pendant au moins toute la durée d'obtention des résultats
35 d'analyse. Aussi, plus la durée d'analyse est faible, plus la quantité de produit non-conforme produite est réduite.

Il existe donc un besoin d'une méthode d'analyse de particules présentes dans un plasma froid, qui fournisse des informations plus rapidement que les méthodes connues quant à la présence et la composition
40 des particules au sein du plasma examiné.

Le premier objectif de l'invention est de répondre à ce besoin.

Pour cela, l'invention comprend tout d'abord une méthode de détection et/ou d'analyse de particules comportant les étapes suivantes :

- a) on fournit un plasma froid ;
- b) on effectue des tirs laser dans le plasma froid ;
- 5 c) à l'aide d'un spectromètre optique (66), on acquiert des spectres d'émission de la lumière émise par le plasma suite aux tirs lasers ;
- d) on détecte la présence de particules dans le plasma à partir desdits spectres d'émission.

10 On comprend implicitement que le spectromètre optique est équipé d'un détecteur ou du moins couplé à un détecteur.

Il s'est avéré en effet que, contre toute attente, le fait que des particules fassent partie d'un plasma froid n'empêche pas l'analyse de ces particules par spectroscopie optique induite par laser (procédé LIBS).

15 Les particules du plasma froid sont irradiées par les tirs ou impulsions laser (en général nanoseconde), très énergétiques. Les tirs laser conduisent donc à l'érosion et la vaporisation des particules, et à la création d'un micro-plasma. Ce micro-plasma est limité au volume dans lequel le faisceau laser est focalisé, qui est appelé 'volume d'échantillonnage'. Le micro-plasma est transitoire, sa durée de vie étant estimée à seulement quelques centaines de
20 nanosecondes.

La lumière émise par le micro-plasma contient la signature chimique de tous les éléments contenus dans les particules présentes dans le volume d'échantillonnage et donc irradiées par le laser. Par suite, l'analyse de cette
25 lumière à l'aide du spectromètre optique permet de détecter la présence de particules, et/ou de déterminer la composition stœchiométrique élémentaire de celles-ci.

L'invention constitue une méthode nouvelle en métrologie des particules et notamment des nanoparticules, exploitable dans tout plasma froid, et en particulier dans un plasma froid engendré par des décharges
30 radiofréquence.

Cette méthode peut être mise en œuvre dans différentes circonstances ou différents contextes.

Le plasma froid fourni à l'étape a) peut tout d'abord être un plasma qui résulte de la mise en œuvre d'un procédé industriel.

35 La méthode peut ainsi être utilisée pour le contrôle-qualité d'un procédé de fabrication dans lequel un plasma froid est formé, dans le cas où il est nécessaire d'évaluer la présence et/ou la composition de particules dans le plasma froid.

40 Certains procédés de fabrication de nanoparticules, la formation de revêtements en films minces par déposition physique en phase vapeur (PVD), ou encore par le procédé dit PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), constituent des exemples de procédés dans lesquels un

plasma froid est formé. Ce plasma peut contenir des particules qu'il serait utile ou nécessaire de détecter et d'analyser.

Cependant, le plasma peut aussi être généré exprès pour pouvoir mettre en œuvre la méthode selon l'invention. Le plasma peut en effet être
5 mis en lévitation ; il agit alors comme un piège, utilisé à dessein pour piéger des particules éventuelles, afin de les détecter et/ou les analyser.

Dans ce cas, l'étape a) de la méthode selon l'invention (fourniture d'un plasma froid) peut se faire en deux étapes : Dans une première étape a1), on forme un plasma froid, puis dans une étape a2), on introduit les particules
10 dans ce plasma. Le plasma froid mentionné à l'étape b) est alors celui qui contient des particules et qui est obtenu à l'issue de l'étape a2).

L'étape a) de la méthode peut également être une étape durant laquelle des particules se forment à l'intérieur d'un plasma, notamment par réaction chimique à partir des molécules de gaz présentes.

Dans ce cas, le plasma froid mentionné à l'étape b) est celui qui
15 contient des particules et qui est obtenu à l'issue des réactions indiquées ci-dessus de formation de particules.

On comprend que lorsque le plasma est généré exprès pour la mise en
20 œuvre de la méthode selon l'invention, cette méthode peut être utilisée pour le contrôle-qualité de toute atmosphère ou phase gazeuse, comme par exemple pour la détection et/ou l'analyse de particules dans des gaz produits par des procédés industriels.

La méthode permet notamment la détection de différents éléments,
25 tels que des particules organiques, des pelotes de nanotubes de carbone, des bactéries, des particules d'oxyde de titane, etc., qu'il peut être important de détecter, en particulier à des concentrations faibles.

Avantageusement, la méthode peut être mise en œuvre sur site, en ligne, et fournir des résultats quasiment en temps réel. Elle est donc
30 particulièrement bien adaptée à tout procédé industriel dans lequel sont produites des particules.

Dans un mode de réalisation, la méthode comporte en outre une étape d'estimation de la concentration des particules dans le plasma.

Elle peut également comprendre une étape de calcul de la
35 détermination de la concentration des particules dans le milieu (gazeux) dans lequel le plasma a été formé à l'étape a).

La concentration des particules peut notamment être calculée dans des plasmas contenant une faible densité de particules.

Le calcul peut se faire de la manière suivante :

Pour chaque tir laser, on détecte qu'une particule a été atteinte par le
40 tir lorsque le spectre d'émission contient une ou des raies d'émissions caractéristiques des éléments constituant les particules. La probabilité de

présence de particules est alors calculée en rapportant le nombre de particules détectées au nombre de tirs laser.

Un ordre de grandeur du volume d'échantillonnage est ensuite estimé.

La concentration de particules est alors obtenue en divisant la
5 probabilité de présence d'une particule dans le volume d'échantillonnage du faisceau laser par ce volume d'échantillonnage.

Le plasma froid peut être formé dans l'air (c'est-à-dire dans une atmosphère composée principalement d'air).

10 Le plasma froid peut cependant également être formé dans un gaz inerte, comme par exemple l'argon ou l'hélium. Dans ce cas, avantageusement les éléments C, H, O et N éventuellement contenus dans les particules peuvent être analysés sans interférence avec ces même éléments habituellement contenu dans l'air, contrairement à ce qui se produit
15 lorsque la méthode est mise en œuvre dans un plasma formé dans l'air.

Ainsi, lorsque le plasma froid est formé dans un gaz inerte, la méthode selon l'invention permet de détecter et/ou d'analyser des particules carbonées. Il est ainsi possible d'analyser les particules carbonées sans interférence avec le carbone de l'air. Une application est l'analyse
20 stoechiométrique de nanotubes de carbone contenant des éléments métalliques.

Dans un mode de réalisation particulièrement intéressant, durant les étapes b) et c), les particules sont maintenues en lévitation. Avantageusement, grâce au fait que les particules sont maintenues en
25 lévitation, un faible nombre de particules est suffisant pour la mise en œuvre du procédé.

Dans ce mode de mise en œuvre, le plasma froid est le plus souvent formé à dessein pour l'analyse des particules ; dans ce cas, les particules sont en général volontairement injectées dans le plasma pour y être
30 analysées.

Par rapport à la spectrométrie classique, l'intérêt de cette méthode est que grâce à la mise en lévitation des particules, le tir laser ne frappe pas d'autres matériaux que celui des particules (hormis les gaz dans lequel se trouvent celles-ci). Ainsi, le spectre d'émission est dépourvu de toutes
35 émissions parasites à l'exception des raies émises par les gaz présents dans le plasma.

La méthode ainsi définie présente donc une précision importante.

De plus, l'analyse de particules en lévitation, piégées dans le volume de l'échantillon analysé, permet une analyse de particules présentes en
40 quantités extrêmement faibles, puisque l'analyse peut aller jusqu'à être une analyse individuelle des particules.

Cette méthode peut ainsi avantageusement être appliquée à la détection et/ou l'analyse de particules présentes seulement à l'état de traces dans le gaz considéré.

5 La mise en lévitation peut se faire en particulier en maintenant les particules entre une électrode alimentées par une tension soit radiofréquence, soit continue, par rapport à une deuxième électrode portée à un potentiel fixe, par exemple de masse. Un tel agencement permet en effet de maintenir un plasma froid stationnaire entre les électrodes.

10 Dans un mode de mise en œuvre, durant les étapes b) et c), les particules sont soumises à une pression inférieure à 10 mBar, et de préférence 1 mBar. Avantageusement, le recours à une faible pression permet d'améliorer le rapport signal sur bruit des mesures, ce qui est essentiel en particulier pour mesurer de faibles concentrations de particules.

15 De plus, le maintien d'une pression faible, inférieure à 10 mBar et de préférence à 1 mBar, permet dans certains cas d'assurer que les particules se répartissent dans tout le volume du plasma. Une pression trop importante peut conduire les particules à se positionner en périphérie du plasma, ce qui nuit à leur détection et/ou leur analyse.

20 Dans un mode de mise en œuvre, au cours de l'étape a), les particules sont injectées dans le plasma principalement sous l'effet de la gravité. La gravité constitue en effet un moyen particulièrement simple pour injecter des particules dans un plasma.

25 Dans un mode de mise en œuvre, la méthode comprend en outre une étape e) dans laquelle on analyse la composition stœchiométrique des particules à partir des spectres d'émission. En particulier, l'étape e) d'analyse de la composition stœchiométrique des particules peut comprendre le calcul d'un spectre d'émission moyen à partir d'une pluralité de spectres correspondant à une pluralité de tirs lasers.

30 Pour le calcul du spectre d'émission moyen, on peut notamment ne prendre en compte que des spectres d'émission présentant au moins une ou des raie(s) d'émission attendue(s) et correspondant à un ou des éléments présents dans les particules détectées ou analysées.

35 Un second objectif de l'invention est de proposer un système de détection et/ou d'analyse pour particules de dimension inférieure à 1 μm , permettant de détecter et/ou d'analyser rapidement la composition de particules.

40 Cet objectif est atteint grâce au fait que le système comprend des moyens pour créer et entretenir un plasma froid, ainsi qu'un dispositif de détection et/ou d'analyse de composition des particules présentes dans le plasma par spectrométrie optique induite par laser.

Le dispositif d'analyse par spectrométrie optique induite par laser peut par exemple comporter une source laser apte à effectuer des tirs ou impulsions laser, un collecteur de lumière et un spectromètre optique relié à un détecteur et apte à recevoir le rayonnement émis par le plasma suite à un tir laser et collecté par le collecteur de lumière.

Dans un mode de réalisation, les moyens pour créer et entretenir un plasma froid sont agencés pour contenir le plasma, et maintenir les particules en lévitation dans celui-ci. Il n'y a ainsi aucun contact entre les particules et l'enceinte ou toute autre paroi ou tout autre corps ; cela permet d'assurer que la détection et/ou l'analyse de composition concerne bien les particules présentes dans le plasma.

En particulier, dans un mode de réalisation, les moyens pour créer et entretenir un plasma froid comprennent une enceinte dans laquelle sont placées des électrodes, et des moyens aptes à appliquer une tension à ces électrodes de telle sorte que des particules présentes dans le plasma soient maintenues en lévitation dans celui-ci, et le système comprend en outre un dispositif d'injection de particules dans l'enceinte.

Le plasma froid est alors formé entre les électrodes. Le plasma peut notamment être généré par les électrodes sous l'effet d'une tension fournie par une source de tension couplée aux électrodes et régulée par un dispositif de boîte d'accord.

La tension est réglée de telle sorte que les particules se répartissent de manière uniforme dans le plasma. La régularité ou l'uniformité de cette répartition peuvent être contrôlées simplement visuellement, lorsque l'enceinte est dotée de hublots transparents permettant de voir le plasma entre les électrodes.

Le plasma froid généré entre les électrodes agit alors comme un piège pour les particules qui y sont introduites, c'est-à-dire qu'il maintient celles-ci en lévitation, ce qui donne la possibilité de réaliser les tirs laser et les acquisitions par spectrométrie.

Le plasma peut être formé dans un gaz (ce terme signifiant ici une atmosphère essentiellement gazeuse, mais pouvant comporter des particules en suspension) dans lequel les particules sont présentes avant même que le plasma ne soit formé.

Dans un autre mode de réalisation, le système comporte un dispositif d'injection dans le plasma des particules à analyser : Les particules sont alors injectées dans le plasma après la formation de celui-ci.

Dans le système selon l'invention, le plasma froid peut être maintenu à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Cependant, le plasma froid peut également être maintenu à basse pression (par exemple, quelque millibars, ou encore moins de 1 mBar). Dans ce but, dans un mode de réalisation le système comprend une enceinte, et

une pompe à vide apte à maintenir l'enceinte sous une pression inférieure à 10 mBar, et de préférence 1 mBar.

De préférence, mais pas nécessairement, le spectromètre optique peut être résolu en temps. Les spectres sont alors enregistrés pendant une

5 période prédéterminée après le tir laser.

Le choix de la fenêtre temporelle d'enregistrement dépend notamment de la pression.

Lorsque la pression est très faible (inférieure à quelques mBar), l'enregistrement du signal peut commencer à partir de quelques dizaines de

10 nanosecondes après le tir laser. En revanche, il est préférable que l'enregistrement ne commence qu'après environ une dizaine de microseconde, lorsque la méthode est mise en œuvre à pression ambiante.

D'autre part, le temps d'exposition est d'environ quelques microsecondes dans les deux cas, avec une valeur plus grande à pression

15 atmosphérique qu'à pression réduite. Il est en général inférieur à 30 μs , voire à 10 μs (mais pourrait en principe atteindre 100 μs).

L'invention sera bien comprise et ses avantages apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit, de modes de réalisation

20 représentés à titre d'exemples non limitatifs. La description se réfère aux dessins annexés, sur lesquels :

- La figure 1 est une représentation schématique en vue du dessus d'un système de détection et d'analyse de particules selon l'invention ;
- la figure 2 est une vue de profil de la cellule plasma et de l'injecteur de

25 poudres du système de la figure 1 ;

- les figures 3A et 3B représentent des ensembles de spectres d'émission obtenus par le système de la figure 1, respectivement pour des particules d' Al_2O_3 (figure 3A) et de SiC (figure 3B) ;
- les figures 4A et 4B représentent des spectres d'émission individuels

30 obtenus par le système de la figure 1, respectivement pour des particules d' Al_2O_3 (figure 4A) et de SiC (figure 4B) ;

- les figures 5A et 5B représentent des spectres d'émission moyennés obtenus par le système de la figure 1, respectivement pour des particules d' Al_2O_3 (figure 5A) et de SiC (figure 5B) ;

35

- la figure 6 représente des spectres d'émission obtenus par le système de la figure 1 pour des particules d' Al_2O_3 , pour différentes valeurs du délai entre le tir laser et le début de l'enregistrement par le spectromètre optique ; et
- les figures 7A et 7B représentent des spectres d'émission obtenus par le

40 système de la figure 1 pour des particules de SiC, respectivement dans un plasma porté à une pression de 500 mBar et de 1 mBar.

Un système 10 de détection et d'analyse de particules selon l'invention est présenté par la figure 1. Ce système 10 est constitué de trois éléments principaux :

- une cellule plasma 20 radio fréquence,
- 5 - un injecteur de poudres 40, et
- un dispositif d'analyse par spectrométrie induite par laser 60.

La cellule plasma (20)

10 La figure 2 donne une représentation schématique de la cellule plasma 20.

La cellule plasma 20 comporte essentiellement un générateur radiofréquence régulé en puissance 22, une boîte d'accord 24 et un réacteur 26.

15 Le réacteur ou enceinte 26 comprend une chambre rectangulaire en acier inoxydable de 10 cm de haut et 10 cm de large pourvue de quatre hublots ou visées optiques pour les diagnostics optiques. Il faut en fait au minimum deux hublots en regard l'un de l'autre pour le passage du faisceau laser et l'analyse du plasma. Ces hublots doivent être de préférence en quartz pour laisser passer le rayonnement ultraviolet (longueur d'ondes 20 inférieures à 400nm) émis par le plasma et contenant l'information relative à la nature chimique des éléments analysés.

Deux électrodes 22 (référencées 22A et 22B) en forme de disque de 6 cm de diamètre et placées à 5 cm l'une de l'autre sont disposées à l'intérieur du réacteur 26. L'électrode du haut 22A est connectée à la borne de sortie 25 du générateur radio fréquence 22 alors que l'électrode du bas 22B est reliée à la terre.

Une pompe à vide 28 permet de maintenir une pression constante comprise entre 0,1 et 1 mbar dans le réacteur 26.

30 Une bouteille d'argon 30 est reliée au réacteur 26 via une valve 32. Elle permet de remplacer l'air contenu dans le réacteur 26 par de l'argon, lorsque la détection et l'analyse de particules doivent être réalisées dans une atmosphère d'argon et non d'air (Une bouteille d'azote ou d'hélium, pour permettre la formation du plasma froid dans l'un ou l'autre de ces gaz, pourrait aussi être utilisée).

35

La cellule 20 permet de former un plasma de la manière suivante :

Tout d'abord, selon l'analyse que l'on veut effectuer sur les particules, on place le réacteur 26 sous atmosphère d'air ou d'argon. Le réacteur 26 est porté à la pression de 0,25 mBar par la pompe à vide 28.

40 Des décharges électriques sont alors appliquées par les électrodes 22. Ces décharges permettent la création d'un plasma froid 45 entre les électrodes 22. La tension excitatrice a une fréquence de 13,56 MHz (D'autres

fréquences, principalement dans le domaine des radiofréquences, sont naturellement utilisables).

Très rapidement après la formation du plasma 45 se créent des gaines 47 de charges d'espace. Ces gaines équilibrent la perte des électrons et des ions positifs au niveau de toutes les parois et électrodes qui sont en contact avec le plasma. Elles vont par conséquent confiner les électrons et les espèces chargées négativement.

Lorsque l'on injecte les particules (à l'état solide) dans le plasma elle se chargent négativement très rapidement par attachement électronique. Ceci est dû à la grande mobilité des électrons comparée à celle des ions positifs qui sont beaucoup plus lourds.

Par conséquent, les particules sont piégées dans le volume occupé par le plasma 45 dans le réacteur 26 et y restent en lévitation tant que le plasma est formé.

L'injecteur de poudres (40)

L'injecteur de poudre placé dans le réacteur 26 sert à introduire dans le plasma 45 la poudre 41 formée par les particules à analyser.

L'injecteur 40 se compose principalement d'un réceptacle à poudre 42, cylindrique, ayant un diamètre de 1 cm et une hauteur de 0,5 cm (les proportions ne sont pas respectées sur la figure 2). La face de l'injecteur servant à verser les particules dans le plasma comme cela va être expliqué est formée par une grille 44 percée de trous carrés de 5 μm de côté.

Le réceptacle 42 est solidaire d'une tige 46 placée dans l'entrefer d'un électroaimant 48. Lorsque ce dernier est activé, la tige effectue un mouvement vertical alternatif de haut en bas. Les secousses ainsi appliquées au réceptacle 42 provoquent le passage des particules à travers la grille.

Pour permettre l'injection des particules dans le plasma radiofréquence, le réceptacle 42 est placé au-dessus de l'électrode 22A, non pas à la verticale de celle-ci, mais plutôt (vu du dessus) légèrement à l'extérieur de la limite extérieure de cette électrode. Par suite, les particules par gravité tombent directement dans le plasma 45 par lequel elles sont captées, le plasma 45 occupant un volume bombé sur les côtés, qui déborde horizontalement autour du volume délimité par les électrodes, comme représenté sur la figure 2.

Le dispositif de spectrométrie induite par laser (60)

Le dispositif 60 comporte une source laser 62, un collecteur de lumière 63, un ensemble 64 de miroirs et de lentilles, comprenant notamment un miroir dichroïque, pour conduire le faisceau laser et le rayonnement émis par le micro-plasma induit par laser sur les particules, et un spectromètre optique 66.

La source laser 62 sert à effectuer des tirs laser à une longueur d'onde de 1064 nm, chaque tir ayant une énergie de 340 mJ et une durée d'impulsion de 5 ns. Le chemin optique retenu pour le montage est illustré sur la figure 1.

5 Le collecteur de lumière 63 sert à recevoir la lumière émise par le plasma suite à un tir laser. Cette lumière est collectée et conduite par une fibre optique jusqu'au spectromètre 66.

Le collecteur de lumière est réglé pour collecter au mieux la lumière émise par le micro-plasma induit par laser sur les particules, et non le rayonnement émis par le plasma froid 45.

10 Le spectromètre 66 est un spectromètre de type Czerny-Turner. Il est utilisé avec une fenêtre spectrale de 30 nm.

Le spectromètre 66 est relié à un détecteur. Dans le système 10, ce détecteur est une caméra CCD intensifiée 68 qui permet un enregistrement de spectre résolu en temps avec une résolution temporelle minimum d'environ 2 ns (D'autres détecteurs plus simples peuvent éventuellement être utilisés).

Les spectres expérimentaux présentés ci-après représentent l'intensité du signal reçu par le spectromètre en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement.

20 Ces spectres sont enregistrés avec les paramètres temporels suivants pour le détecteur : Le délai d'acquisition t_d représente le temps écoulé entre le tir laser et le début de l'enregistrement du signal avec la caméra ; et le temps d'intégration Δt représente le temps d'exposition de la matrice CCD 68 au signal lumineux du plasma.

MISE EN ŒUVRE DE LA METHODE D'ANALYSE ET DE DETECTION

Création du plasma et acquisition des spectres d'émission

30 La méthode selon l'invention va maintenant être présentée dans deux exemples de mise en œuvre, correspondant à deux lots de poudres de nanoparticules synthétisées par pyrolyse laser :

- une poudre de nanoparticules d' Al_2O_3 de forme sphérique, de diamètre 350 nm ; et

35 - une poudre de nanoparticules de SiC de forme non sphérique avec des diamètres de particules médians et maximaux de 800 et 1200 nm respectivement.

La mise en œuvre du système 10 se fait en deux étapes.

40 Tout d'abord, on crée un plasma 45 entre les électrodes 22 du réacteur 26. (La méthode selon l'invention peut être appliquée naturellement

à d'autres plasmas froids, quel que soit l'origine de ceux-ci ou le procédé ayant conduit à leur formation).

- Ensuite, le dispositif 60 d'analyse par spectrométrie induite par laser est mis en œuvre pour détecter les éléments (en l'occurrence, Al, O, Si et C) contenus dans les particules analysées. Pour cela, on procède aux opérations connues de mesure par spectrométrie induite par laser :
- on réalise un tir laser dans le plasma 45 à l'aide de la source laser 62 ;
 - le rayonnement réfléchi par le plasma est collecté par le collecteur 63 et dirigé vers le spectromètre 66 ;
 - pour chaque tir laser, le spectromètre 66 produit un spectre faisant apparaître les raies correspondant aux différents éléments soumis au tir laser ; et
 - on analyse le ou les spectres produits par le spectromètre : pour détecter la présence de particules, et/ou analyser la composition stoechiométrique de celles-ci, et/ou évaluer la concentration en particules du plasma.

Les raies correspondant aux éléments constituant les particules analysées sont présentées dans le tableau 1. (Aucune raie n'est indiquée pour l'oxygène, car les mesures ont été réalisées dans l'air – mais à faible pression -. Par conséquent, la détection d'oxygène n'aurait apporté aucune information quant à la nature des particules et n'a donc pas été effectuée).

| Élément | λ (nm) | A_{ki} (10^7 s^{-1}) | E_i (eV) | E_k (eV) |
|---------|----------------|------------------------------------|------------|------------|
| Al I | 394.40058 | 4.93 | 0.0 | 3.1427210 |
| | 396.15200 | 9.8 | 0.0138938 | 3.1427210 |
| C I | 247.856 | 2.8 | 2.684011 | 7.684766 |
| Si I | 288.1579 | 21.7 | 0.7809578 | 5.0823456 |

Table 1

La table 1 indique les longueurs d'onde λ , les coefficients de probabilités de transition A_{ki} , et les énergies des niveaux inférieurs E_i et supérieurs E_k des raies neutres de Al, C et Si détectées en analysant des particules de SiC_x et Al_2O_3 .

30 Exploitation des spectres d'émission

Le dispositif 60 de spectrométrie induite par laser permet d'enregistrer un signal (ou un spectre) pour chaque tir laser.

De tels spectres sont présentés par les figures 3A à 7B.

Un premier constat est que dans le cas des poudres d' Al_2O_3 , chaque tir laser occasionne l'apparition de raies d'aluminium (Figure 3A). Inversement, dans le cas des poudres de SiC , seule une faible proportion des tirs laser fait apparaître les raies caractéristiques du silicium (Figure 3B). On conclut que

seulement dans une faible proportion des tirs, une particule de SiC est atteinte par le tir laser (c'est-à-dire, se trouve dans le volume d'échantillonnage au moment du tir laser).

5 Plus précisément, parmi les spectres de tirs laser présentés sur la figure 3B, seul l'un des tirs a atteint une particule de SiC et par suite provoqué l'émission de raies de silicium.

10 Le système 10 est donc sensible au point de permettre de détecter la présence d'une unique particule ! Plus généralement, le taux de détection des raies de silicium est bien sûr fonction de la concentration de particules dans le plasma 45.

15 Une difficulté qui peut dans certains cas se présenter pour l'analyse de composition des particules, sur la base des spectres fournis par le spectromètre, est une certaine variabilité des spectres obtenus avec un seul tir laser. Cette variabilité est illustrée par les figures 4A et 4B. Chacune de ces figures montre les spectres obtenus lors de trois tirs laser différents. La figure 4A fait apparaître principalement les raies de l'aluminium (les particules sont formées d' Al_2O_3), et la figure 4B fait apparaître principalement les raies de silicium (les particules sont formées de SiC).

20 Pour remédier à ce problème, dans le système 10 l'analyse des spectres obtenus est réalisée sur la base d'un spectre moyen. Celui-ci est calculé en effectuant la moyenne des spectres obtenus pour un ensemble de tirs laser.

25 Les figures 5A et 5B fournissent un exemple de spectres obtenus par moyennage d'un ensemble de tirs laser (1400 tirs en l'occurrence), pour les raies d'aluminium (Fig.5A), et de silicium (Fig.5B).

Pour réduire le bruit de fond dans le spectre moyen, de préférence seuls les spectres dans lesquels les raies cherchées (aluminium ou respectivement silicium) apparaissent sont utilisés pour la détermination du spectre moyen.

30

Détermination de la stoechiométrie des particules

Sur la base des spectres fournis par le spectromètre optique (éventuellement moyennés comme indiqué précédemment), la stoechiométrie des particules présentes dans le plasma peut être déterminée.

35 La stoechiométrie est calculée en déterminant le rapport entre les intensités des raies d'émission des différents composants identifiés. Différentes méthodes de calcul sont possibles ; on peut pour plus de détails se référer par exemple à l'une des demande de brevet français n°FR2937419 et n°FR2938066.

40

Estimation des concentrations

Le système 10 permet en outre de calculer ou d'estimer la concentration des particules dans le plasma.

Le volume d'échantillonnage par le faisceau laser peut être approximé par le volume focal en supposant que celui-ci occupe un faisceau gaussien parfait. Le volume d'échantillonnage est estimé à l'aide de l'équation
5 suivante :

$$V = 19.2 (f/D)^4 \lambda^3 \quad (\text{Equation 1})$$

10 dans laquelle : V est le volume d'échantillonnage du faisceau laser, f la distance focale de la lentille, D le diamètre du faisceau laser, et λ la longueur d'onde du faisceau laser.

15 L'estimation du volume focal donne 10^{-8} cm^3 .

A partir du volume d'échantillonnage et en calculant le rapport entre le nombre de tirs dans lesquels les raies du silicium sont observées et le nombre total de tirs, on détermine alors la concentration de particules de SiC dans le plasma 45 étudié.

20 Avec les particules d' Al_2O_3 , le taux d'échantillonnage est de 100%. Cela signifie qu'il y a toujours au moins une particule dans le volume focal. Par suite, une concentration minimale des particules peut être déduite : Celle-ci est de 10^8 particules par cm^3 ou plus pour les nanopoudres d' Al_2O_3 .

25 Dans le cas de particules présentes en quantité très faible, la concentration des particules de SiC peut au contraire non pas être minorée (comme pour les particules de Al_2O_3), mais estimée.

Le cas de l'analyse de particules de SiC illustré par la figure 3B peut être utilisé à titre d'exemple.

30 Dans le plasma considéré, très peu de tirs laser occasionnent l'apparition d'un spectre indiquant qu'une particule a été atteinte par le tir laser. Les particules sont très diluées, et il n'y a donc la plupart du temps que aucune ou qu'une seule particule dans le volume d'échantillonnage.

35 Le système 10 permet donc de distinguer les cas dans lesquels le tir laser atteint une particule de SiC, et les cas dans lesquels il n'en atteint pas. Il est donc possible de calculer la fraction, le pourcentage de tirs laser qui atteignent une particule de SiC. Ce pourcentage est assimilable à une probabilité de présence d'une particule dans le volume d'échantillonnage du faisceau laser.

40 A partir de cette information, on obtient alors une estimation de la concentration de particules de SiC dans le plasma en divisant ce pourcentage par le volume d'échantillonnage calculé précédemment.

Evolution de l'intensité du signal en fonction du délai tir laser –
enregistrement du signal, et en fonction de la pression

5 L'intensité du signal spectroscopique a été étudiée en fonction du délai
 t_d entre le tir laser et le début de l'enregistrement du signal. Les spectres
correspondants sont présentés sur la figure 6. Ces spectres montrent que la
durée de vie du signal n'excède pas quelques microsecondes. De plus,
l'intensité du bruit de fond ne varie pas en fonction du délai et le rapport
10 signal sur bruit est optimal pour les délais les plus courts, soit environ
100 ns. Cette valeur correspondant au maximum d'intensité est bien
inférieure à celles observées lors de mesure sur des particules à pression
atmosphérique.

Cette figure montre l'importance du choix de la fenêtre temporelle
d'enregistrement du spectromètre optique.

15 Les figures 7A et 7B représentent par ailleurs l'intensité de la raie du
carbone obtenue dans le plasma, en fonction de la pression à laquelle le
plasma est maintenu : à gauche, spectre d'émission d'un plasma maintenu à
une pression de 500 mBar, à droite, spectre d'émission d'un plasma
maintenu à une pression de seulement 1 mBar.

20 L'échelle d'intensité n'est pas la même sur la figure 7A et la figure 7B :
Le grossissement vertical (dû à l'échelle choisie) est plus l'important sur la
figure 7B, ce qui est nécessaire du fait que l'intensité lumineuse émise
lorsque la pression est de 500 mBar est plus importante que lorsque la
pression est seulement de 1 mBar.

25 Ces deux spectres mettent en évidence une raie d'émission à 247 nm
pour le carbone lors de l'analyse de particules de SiC. On constate que
l'intensité du pic de la raie relativement au bruit de fond varie peu en
fonction de la pression : Par suite, au moins dans le cas de particules de SiC
et avec le système 10 présenté, la méthode de détection et d'analyse de
30 particules peut être mise en œuvre aussi bien à pression ambiante qu'à faible
pression.

REVENDICATIONS

1. Méthode de détection et/ou d'analyse pour des particules, notamment de diamètre inférieur à 1 μm , caractérisée en ce qu'elle comporte les étapes suivantes :
- 5 a) on fournit un plasma froid (45) ;
b) on effectue des tirs laser dans le plasma froid ;
c) à l'aide d'un spectromètre optique (66), on acquiert des spectres d'émission de la lumière émise par le plasma suite aux tirs lasers ; et
10 d) on détecte la présence de particules dans le plasma à partir desdits spectres d'émission.
2. Méthode d'analyse selon la revendication 1, dans laquelle durant les étapes b) et c), les particules sont maintenues en lévitation dans le plasma.
- 15 3. Méthode d'analyse selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les particules sont maintenues en lévitation entre une électrode alimentées par une tension soit radiofréquence, ou continue, par rapport à une deuxième électrode portée à un potentiel fixe, par exemple de masse.
- 20 4. Méthode d'analyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle durant les étapes b) et c), les particules sont soumises à une pression inférieure à 10 mBar, et de préférence 1 mBar.
- 25 5. Méthode d'analyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle lors de l'étape a), les particules sont injectées dans le plasma principalement sous l'effet de la gravité.
- 30 6. Méthode d'analyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant en outre une étape e) dans laquelle on analyse la composition stœchiométrique des particules à partir des spectres d'émission.
- 35 7. Méthode d'analyse selon la revendication 6, dans laquelle lors de l'étape e), on analyse la composition stœchiométrique des particules en calculant un spectre d'émission moyen à partir d'une pluralité de spectres correspondant à une pluralité de tirs lasers.
- 40 8. Système de détection et/ou d'analyse (10) de particules, notamment de dimension inférieure à 1 μm , comprenant :
. des moyens (20) pour créer et entretenir un plasma froid (45);
. un dispositif (60) d'analyse de composition de particules présentes dans le plasma par spectrométrie optique induite par laser.

9. Système de détection et/ou d'analyse selon la revendication 8, comprenant en outre un dispositif (20) d'injection de particules dans l'enceinte, et dans lequel lesdits moyens (20) pour créer et entretenir un plasma froid comprennent une enceinte (26) dans laquelle sont placées des électrodes (22), et des moyens aptes à appliquer une tension aux électrodes de telle sorte que des particules présentes dans le plasma soient maintenues en lévitation dans celui-ci.
10. Système de détection et/ou d'analyse selon la revendication 8 ou 9, dont le dispositif (60) d'analyse par spectrométrie optique induite par laser comporte une source laser (62) apte à effectuer des tirs laser, un collecteur de lumière (63), et un spectromètre optique (66) relié à un détecteur (68) et apte à recevoir le rayonnement émis par le plasma (45) suite à un tir laser et collecté par le collecteur de lumière.

1/6

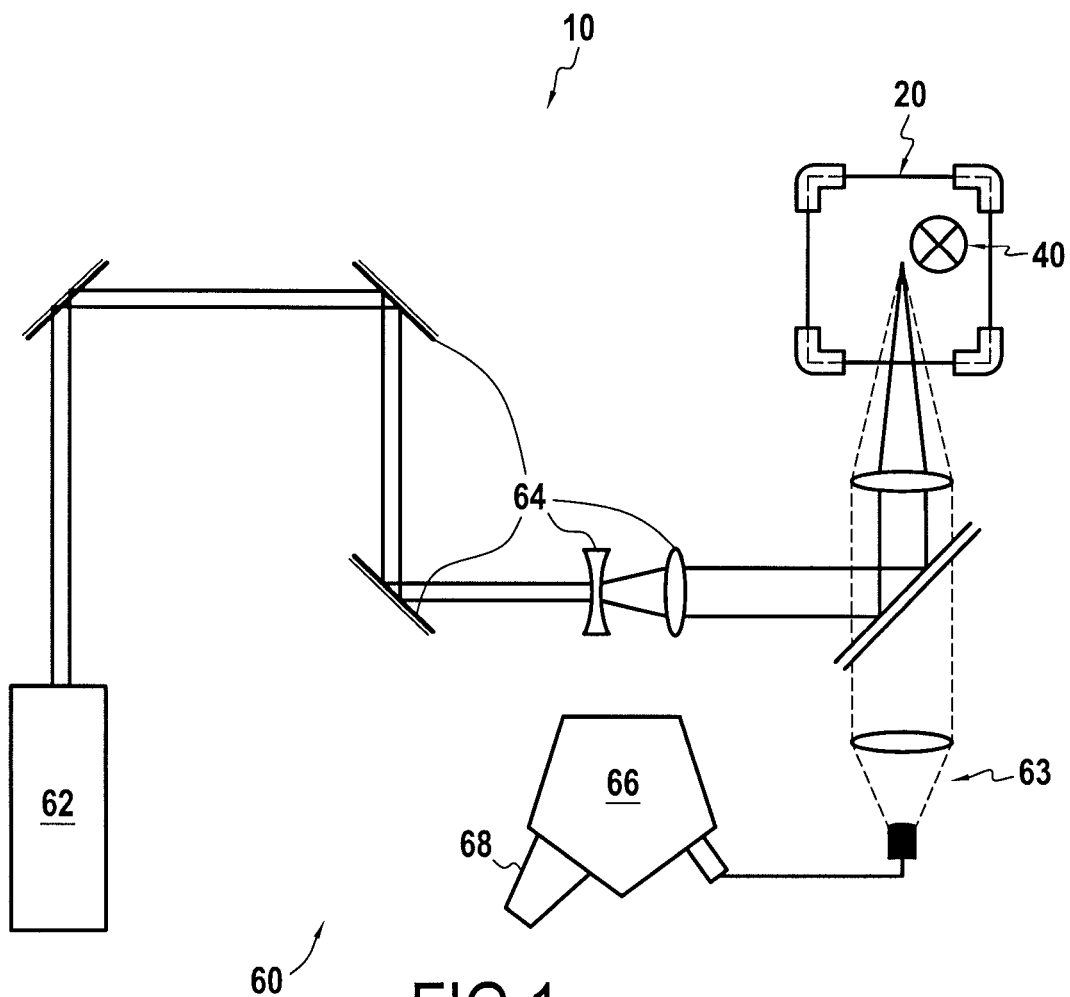


FIG. 1

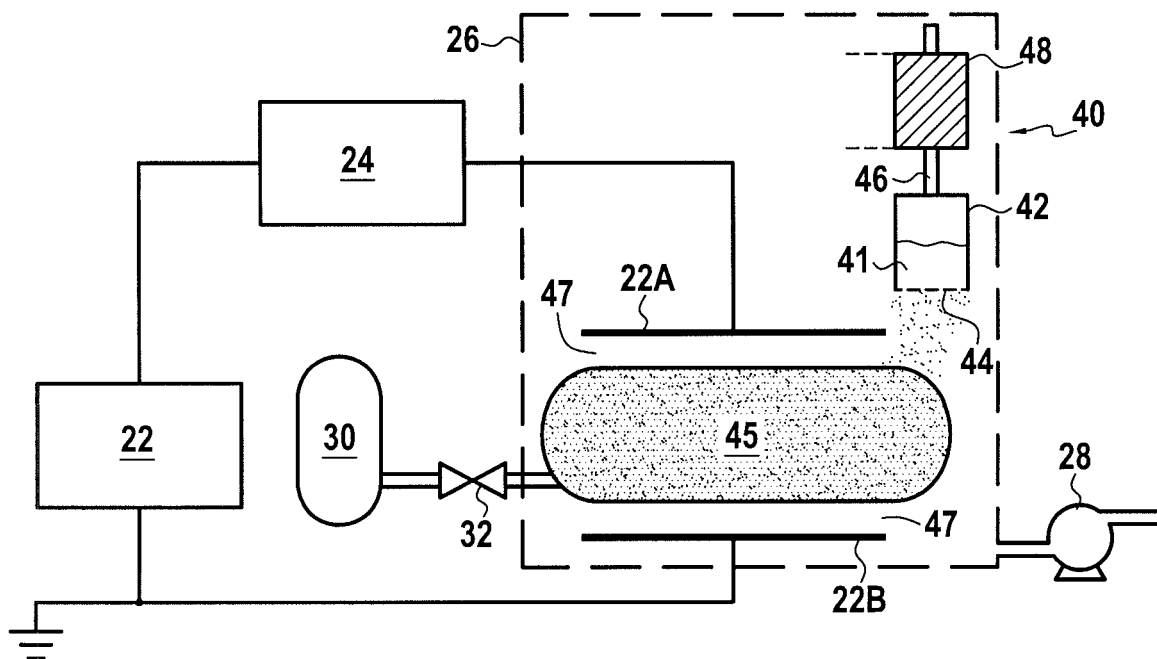


FIG. 2

2/6

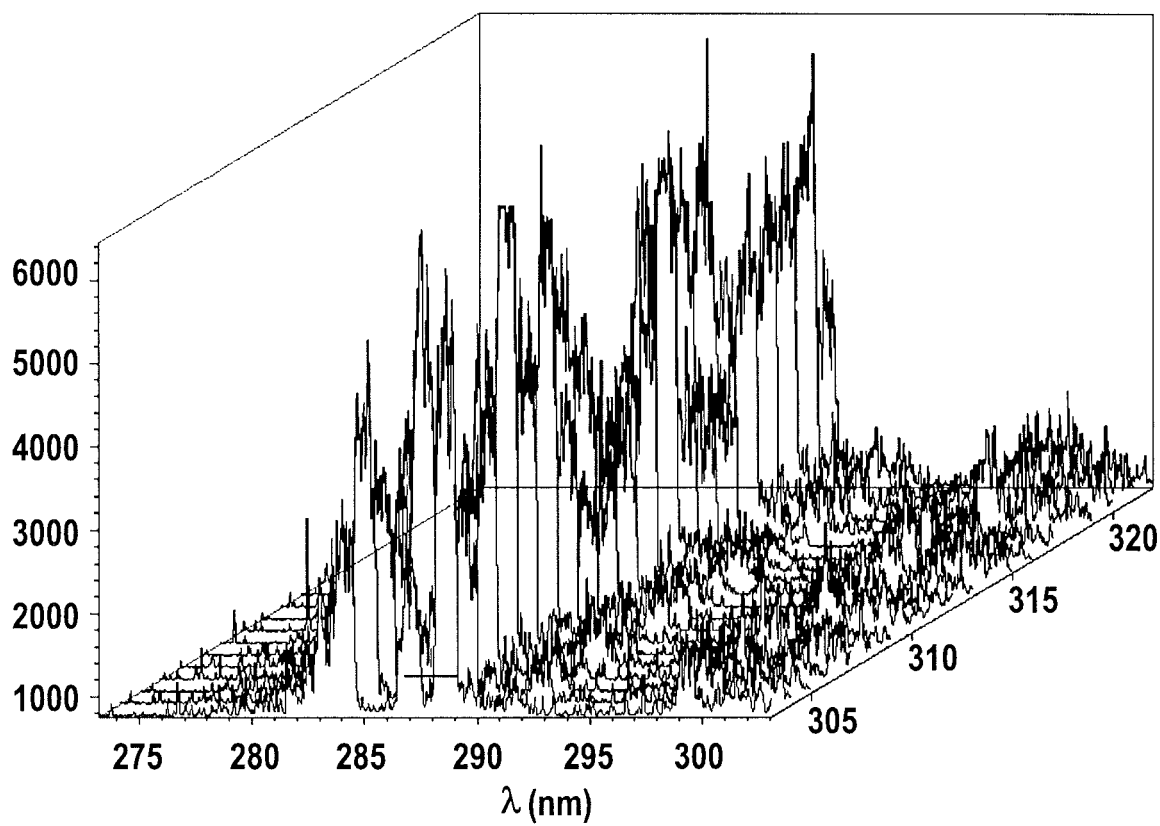


FIG.3A

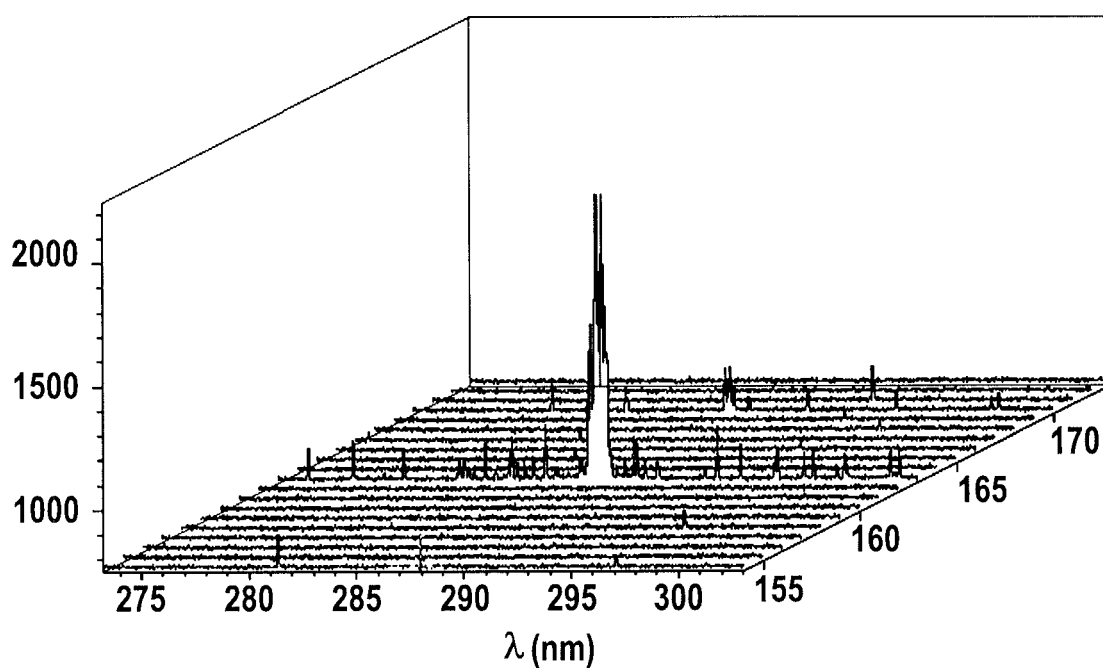


FIG.3B

3/6

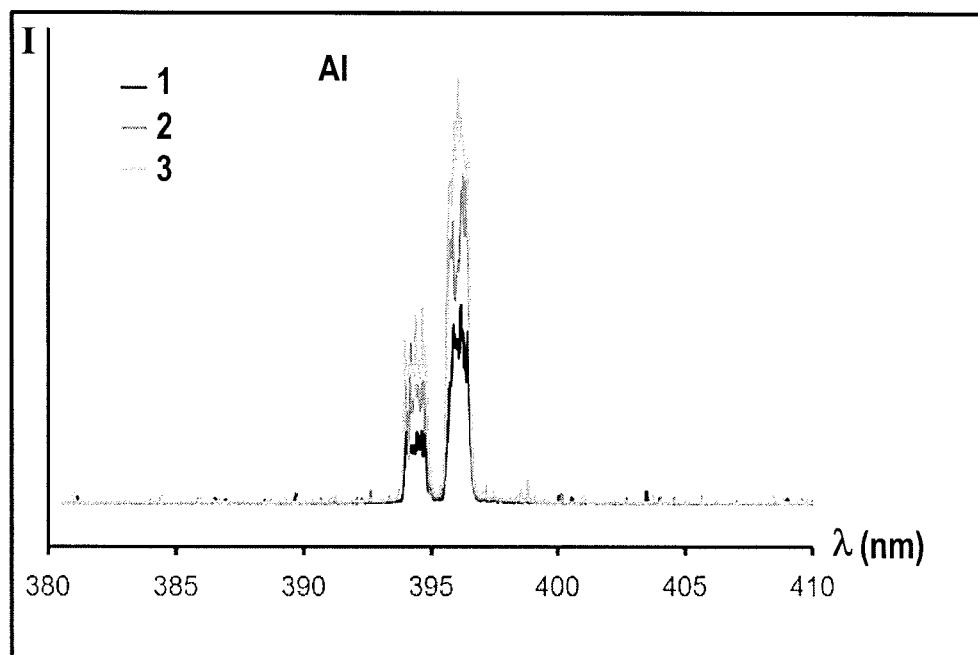


FIG. 4A

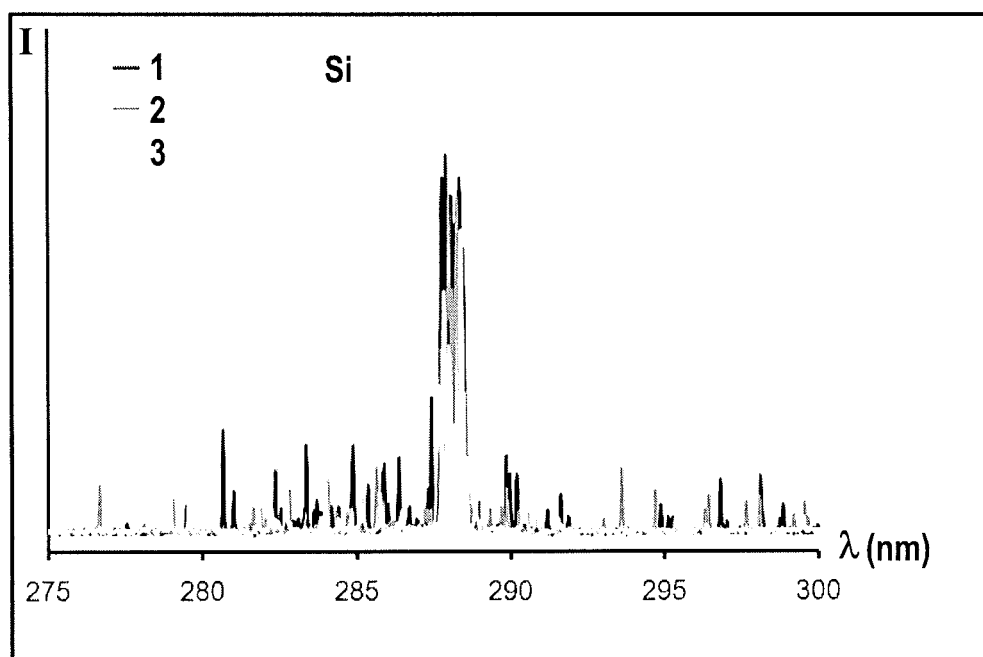


FIG. 4B

4/6

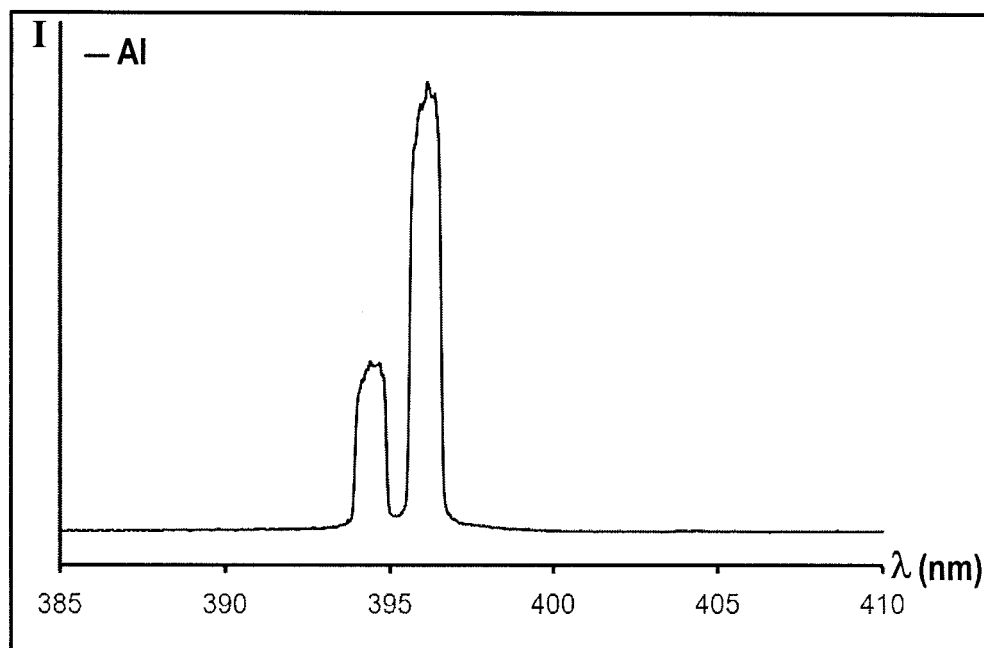


FIG.5A

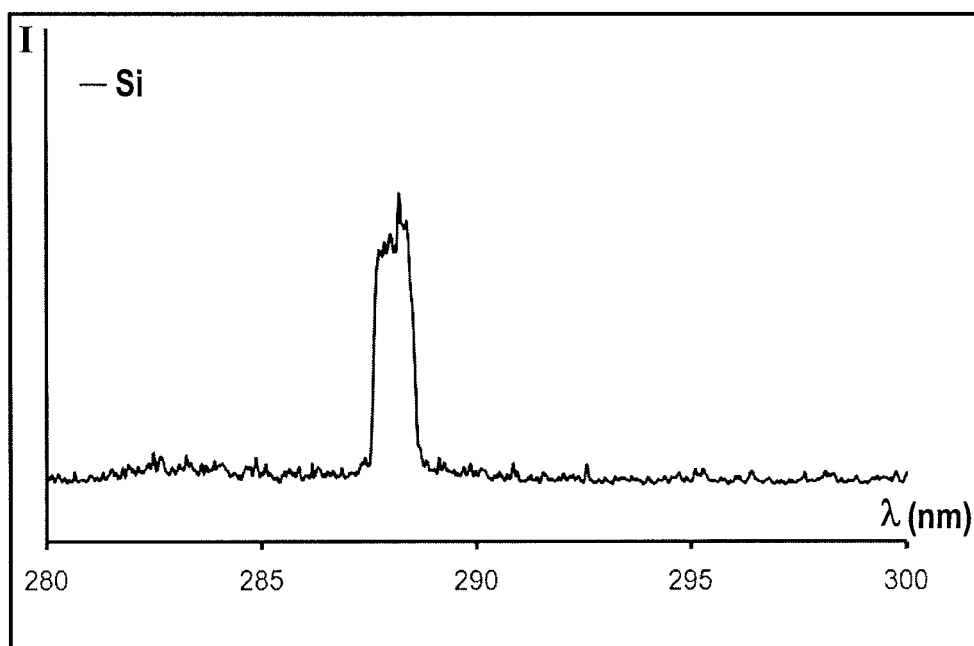


FIG.5B

5/6

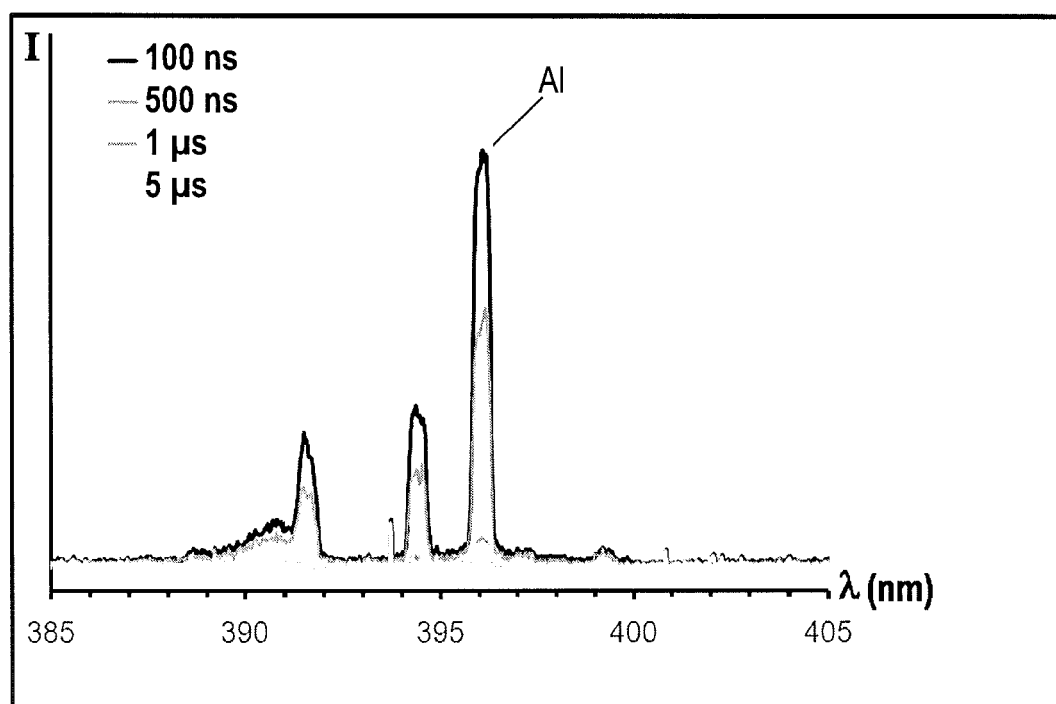


FIG.6

6/6

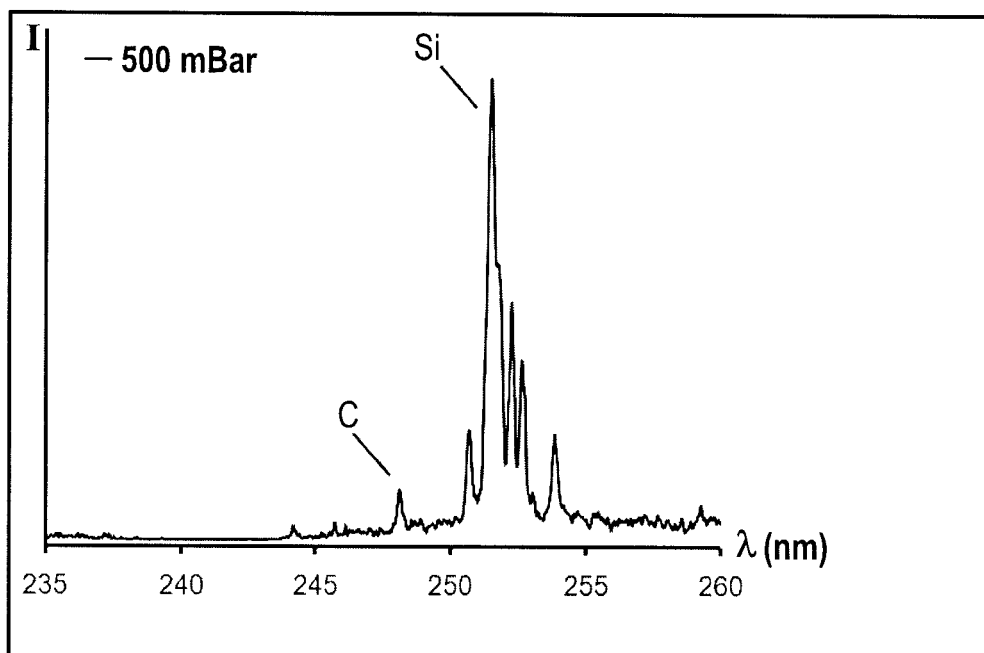


FIG.7A

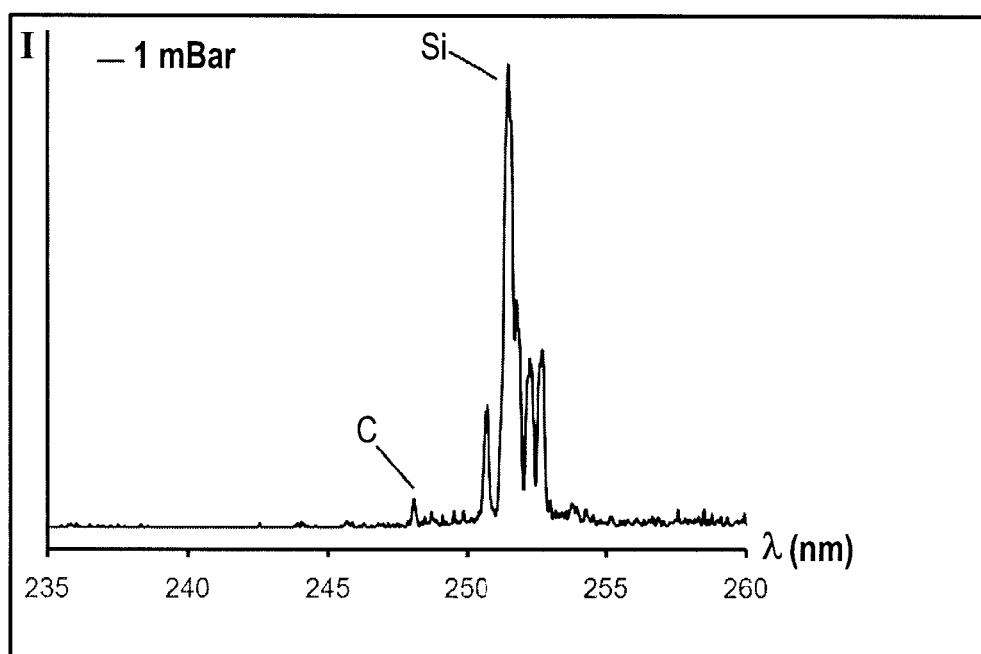


FIG.7B

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 772477
FR 1259101

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| Y | EOM G S ET AL: "Size determination of nanoparticles in low-pressure plasma with laser-induced incandescence technique", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 83, no. 6, 11 août 2003 (2003-08-11), pages 1261-1263, XP012035779, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.1599965 * page 1262, colonne de droite, alinéa 2; figure 1 * | 1-10 | G01N21/63 G01N21/71 G01J3/02 G01J3/28 |
| Y,D | FR 2 937 419 A1 (INST NATINAL DE L ENVIRONNEMEN [FR]) 23 avril 2010 (2010-04-23) * revendications 1,6,17; figures 1,3,4 * | 1-10 | |
| A,D | FR 2 938 066 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 7 mai 2010 (2010-05-07) * le document en entier * | 1-10 | |
| A | US 2008/239312 A1 (HORI MASARU [JP] ET AL) 2 octobre 2008 (2008-10-02) * alinéa [0019] - alinéa [0023] * * alinéa [0028] * | 1-10 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G01N |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 19 avril 2013 | | Verdoodt, Erik | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul | | E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. | |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie | | D : cité dans la demande | |
| A : arrière-plan technologique | | L : cité pour d'autres raisons | |
| O : divulgation non-écrite | | | |
| P : document intercalaire | | & : membre de la même famille, document correspondant | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1259101 FA 772477**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-04-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| FR 2937419 | A1 | 23-04-2010 | FR 2937419 A1 | 23-04-2010 |
| | | | WO 2010046595 A1 | 29-04-2010 |
| ----- | | | | |
| FR 2938066 | A1 | 07-05-2010 | EP 2350619 A1 | 03-08-2011 |
| | | | FR 2938066 A1 | 07-05-2010 |
| | | | US 2012029836 A1 | 02-02-2012 |
| | | | WO 2010052380 A1 | 14-05-2010 |
| ----- | | | | |
| US 2008239312 | A1 | 02-10-2008 | JP 5000350 B2 | 15-08-2012 |
| | | | JP 2008241293 A | 09-10-2008 |
| | | | US 2008239312 A1 | 02-10-2008 |
| ----- | | | | |