

Généralités sur la spectroscopie du plasma induit par laser

Introduction

Pendant des siècles, l'Homme s'est toujours soigné par les plantes, de manière empirique, guidé par la tradition ou les coutumes. Les vertus thérapeutiques des plantes ont été expérimentées depuis lors et leurs précieuses caractéristiques se sont transmises oralement de génération en génération ou consignés dans les vieux écrits. Les remèdes de bonne réputation ont prévalu malgré le développement de la médecine moderne qui est venue marginaliser le recours aux techniques médicinales naturelles. Actuellement, les plantes médicinales possèdent un atout considérable grâce à la découverte progressive de leurs applications dans les soins de santé ainsi que leurs utilisations dans d'autres domaines d'intérêt économique. Leurs nombreux usages font qu'elles connaissent une demande de plus en plus forte sur les marchés mondiaux. La popularité dont ils jouissent depuis longtemps reste liée à leurs propriétés médicinales en l'occurrence les propriétés anti-inflammatoires, antiseptiques, antiparasitaires, stimulantes, antispasmodique, etc. Leur utilisation devrait être basée sur les connaissances fiables et suffisantes apportées par la recherche scientifique bien menée. Il est donc indispensable de connaître les principes actifs des plantes afin d'en étudier l'efficacité, le mode d'action et évidemment les effets secondaires. Connaître une plante ayant des vertus médicinales suppose pouvoir d'écrire sa morphologie et son anatomie, connaître son origine et son mode d'action, analyser sa composition chimique et les facteurs qui peuvent la faire varier, connaître la structure et les propriétés des principes actifs aussi bien que leur activité pharmacologique. La maîtrise de tous ces paramètres ne peut se faire qu'avec un concours de plusieurs disciplines, chacune apportant une contribution suivant sa spécialité. Ainsi, pour les plantes étudiées notre préoccupation majeure était d'abord de connaître la composition chimique avant d'envisager qu'elle pourrait être leurs propriétés pharmacologiques et d'autres utilisations possibles. Pour cela nous avons utilisé la spectroscopie du plasma induit par laser nommé LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). Est un outil d'analyse spectrochimique multi-élémentaire et est utilisée dans de nombreuses applications. Dans la technique LIBS, un faisceau laser intense focalisé à la surface d'un échantillon permet de créer le plasma. L'émission du plasma est alors analysée à l'aide d'un spectromètre optique. Cette technique extrêmement intéressante du point de vue analytique a d'ailleurs connue un important essor au cours de la dernière décennie dans le domaine métallurgique (contrôle in situ des bains de métaux en fusion, contrôle qualité des tôles d'acier), de l'analyse

environnementale (air ou eau contaminée, contrôle des rejets industriels ou des gaz d'échappement), en industrie pharmaceutique (détection d'agents actifs dans des médicaments), en archéologique (analyse de la qualité de la restauration d'objet), en biologie (analyse des tissus humains), en exploration spatiale (analyse du sol martien). Grâce à l'échantillonnage par laser, elle permet de diminuer le temps de préparation des échantillons, et d'analyser de faible quantité de matière avec une excellente résolution spatiale. Malgré ses caractéristiques attrayantes, la technique souffre de performance analytique relativement faible en comparaison avec des techniques analytiques plus conventionnelles.

I-1Bref historique :

Les premières expérimentations d'analyse d'échantillons (solides ou liquides) remontent en 1960. Mais le procédé n'était pas développé car le matériel disponible à l'époque ne permettant pas de concurrencer les autres méthodes existant. En 1980, la LIBS a été utilisée aux USA pour analyser le Chlore présent dans l'air Cremers et al [1]. Ce qui provoqua un regain d'intérêt en vue d'applications de la LIBS dans divers domaines. Ainsi en 1988 un prototype porta-LIBS a été conçu pour détecter des particules de Béryllium dans l'air Radziemski et al [2]. Dans les années 2000, les industriels et les ministères de la défense (notamment américaines) voient dans la LIBS un nouveau moyen d'identification sur place et immédiatement des gaz chimiques, des matières explosives et même des espèces biologique telles que les bactéries et virus Munson et al [3]. Ainsi entre 1960 et 2000 les premières applications de la LIBS étaient orientées vers les intérêts d'ordre environnemental. Ce qui fait de la LIBS un outil très efficace d'analyse pour la détection des polluants dans l'air et dans les sols. Par la suite la LIBS a été appliquée dans d'autres domaines tels que la métallurgie où la LIBS est incorporée dans la chaîne de production industrielle pour contrôler en temps réel le contenu de certains métaux d'acier liquide Grube et al [4] ou d'aluminium Noll et al [5]. Comme un effet de boom, les applications de la LIBS s'élargissent dans les domaines de l'industrie nucléaire Whitehouse et al [6], de l'industrie pharmaceutique (pour la détection du stéarate de magnésium Green et al [7] ou d'autre produit St-onge et al [8], de l'analyse des sols contaminés par des métaux Sirven et al [9] ainsi dans le domaine de la gestion et du recyclage des déchets, dans le cadre du tri sélectif notamment [10]. Présentement la technologie LIBS est largement utilisée dans plusieurs laboratoires du monde et apparaît comme la méthode efficiente et aboutissant incontournable pour l'analyse quantitative en temps réel de la composition chimique d'un matériau donné et pour la détermination de sa

concentration. Toutefois, la technique LIBS n'est pas encore arrivée à maturité puisque la limite de détection (LD) reste inférieure à celle des méthodes d'analyse plus conventionnelles.

I-2 Principe :

LIBS est l'acronyme anglais pour « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy », c'est à dire la spectroscopie du plasma Induit par laser est une technique d'analyse in situ de la composition chimique d'un matériau qui présente un ensemble de caractéristiques attrayantes : analyse multi-élémentaire simultanée, applicable à tout type de matériau(solide, liquide).Il consiste à focaliser une impulsion laser sur le matériau à analyser, avec une densité de l'ordre $1-100\text{J}/\text{cm}^2$ Cremers, Miziolek et al [11,12] telle qu'illustrée sur la figure

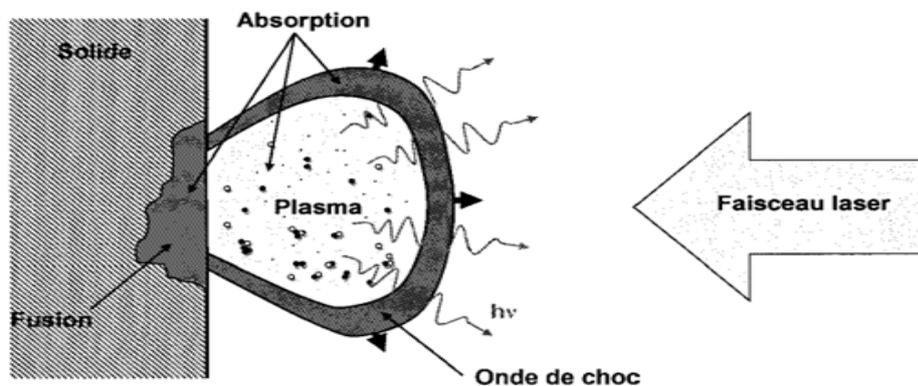


Figure : 1.1 Plasma produit par laser

Si la densité surfacique de puissance (éclairage) dépasse le seuil d'ablation du matériau, la matière est vaporisée localement au niveau du point focal. Le laser contribue ensuite à exciter et ioniser la vapeur qui se développe au-dessus de la surface de l'échantillon, initiant ainsi un micro-plasma au sein duquel toutes les espèces (électrons, ions, atomes et quelques molécules) sont excités par collision et de manière radiative. Lorsque l'impulsion laser cesse, le plasma continue son expansion dans l'atmosphère ambiante et se refroidit. Les atomes et ions présents en son sein se désexcitent alors en émettant des rayonnements caractéristiques. Un dispositif optique collecte cette lumière et l'injecte dans un spectromètre où elle est décomposée en un spectre de raies dans la gamme UV-visible jusqu'au proche infrarouge. Ce spectre de raies permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma, donc de l'échantillon. Le dispositif expérimental classique est représenté sur la Figure 1.2 ci-dessous il se compose d'un laser, d'un système optique de collecte et de transport du rayonnement émis par le plasma (fibre optique), vers un

spectromètre couplé à un ordinateur qui assure le pilotage de l'ensemble ainsi que l'acquisition et le traitement des spectres. Le principe du montage est similaire pour un gaz, un solide ou un liquide.



FIG : 1.2 Photo du Montage expérimental utilisé

Deux types de rayonnement se superposent dans un spectre LIBS :

-Le rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung (transitions libre-libre) : il correspond à l'émission d'un photon lorsqu'un électron libre du plasma est dévié suite à une collision avec un atome ou un ion du plasma. Le spectre de ce rayonnement est continu, il est très intense dans les premiers instant qui suivent la formation du plasma, lorsque la densité d'énergie des électrons libres est importante, puis il décroît rapidement

-La recombinaison radiative (transitions libre-lié) : il s'agit du rayonnement émis lors de la capture d'un électron par un ion. Le spectre est aussi continu, et caractérisé par la présence de <<sauts>>, correspondant aux énergies d'ionisation des différentes couches atomiques. C'est ce spectre de raies qui est particulièrement intéressant, car il permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma donc de l'échantillon. Cependant, il est initialement masqué par le rayonnement de freinage, durant les premiers instants de la relaxation du plasma. Il sera donc dans la plupart des cas nécessaire

d'utiliser un système de détection synchronisé avec l'impulsion de façon à ne déclencher l'acquisition du spectre qu'après l'émission continue.

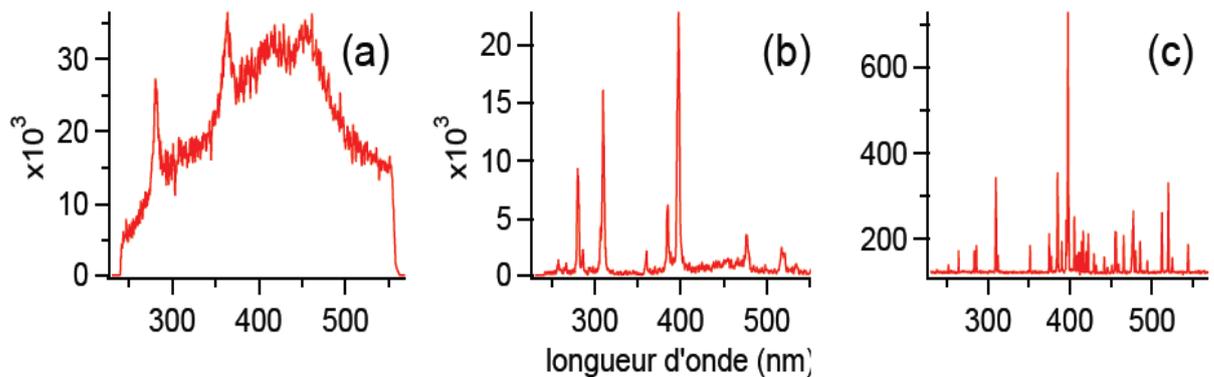


FIG : 1.3 Spectres LIBS obtenus à t_0 (a), t_0+100 ns (b) et t_0+670 ns (c) sur un échantillon d'aluminium. 1 tir, temps d'intégration 10 ns Sirven [13]

I-3 Atouts de la LIBS :

Les avantages de cette technique d'analyse de matériaux sont nombreux :

Polyvalence : en adaptant les conditions d'expérimentales, l'analyse peut se faire sur des solides, des liquides et des gaz,

Multi-élémentaire : étant donné que tous les éléments émettent des transitions radiatives, ceci ne dépend que du détecteur, plus la bande spectrale observé sera large, plus le nombre d'éléments observables sera grand,

In situ : la mesure peut être effectuée sous air ambiant et ne nécessite pas de transporter l'échantillon au laboratoire,

Analyse directe : la LIBS ne nécessite pas de préparations des échantillons. Dans le cas des solides, il faut surtout s'assurer de la planéité et de l'uniformité du matériau analysé,

Analyse à distance : le laser et le système optique de collection peuvent se situer à plusieurs mètres de l'échantillon,

Analyse quasi-non destructive : le volume ablaté varie entre quelques μm^3 et $10^4 \mu\text{m}^3$ suivant les conditions d'irradiation. L'endommagement reste donc très faible,

Rapidité : l'analyse dure quelques microsecondes. L'acquisition d'un spectre est donc uniquement limitée par l'électronique de lecture du système de détection, qui reste en dessous de la seconde dans la plupart des cas. On peut donc considérer que l'acquisition se fait en temps réel,

Intégration et portabilité : la miniaturisation des lasers et des systèmes de détection optique, les systèmes LIBS portable ou transportables sont actuellement en plein essor.

I-4 Instrument et paramètre influençant le signal :

I-4-1 Laser à néodyme-YAG:

Dans le laser à Nd :YAG le milieu amplificateur est solide. La matrice est un cristal de YAG (acronyme d'Yttrium-Aluminium Garnet, en français : grenat d'yttrium et d'aluminium) dopé en ions néodyme Nd^{+3} qui sont le siège des transitions de pompage optique et d'émission stimulée ; ils forment le véritable milieu amplificateur. La puissance délivrée à $\lambda=1,06 \mu\text{m}$ peut atteindre plusieurs kW en continu. Le rendement est d'environ 1% avec un pompage par lamp flash, mais il peut atteindre 50% si le pompage est effectué avec un laser à semi-conducteur. En régime impulsionnel, une puissance crête de l'ordre du gigawatt peut être extraite sur une durée de 10^{-8} à 10^{-12} s. Les autres transitions sont moins utilisées parce que moins intenses. A l'aide d'un cristal non linéaire, on peut engendrer les deuxièmes ($\lambda=532\text{nm}$) et troisièmes ($\lambda=355\text{nm}$) harmonique du rayonnement Ce laser peut fonctionner en mode continu ou pulsé.

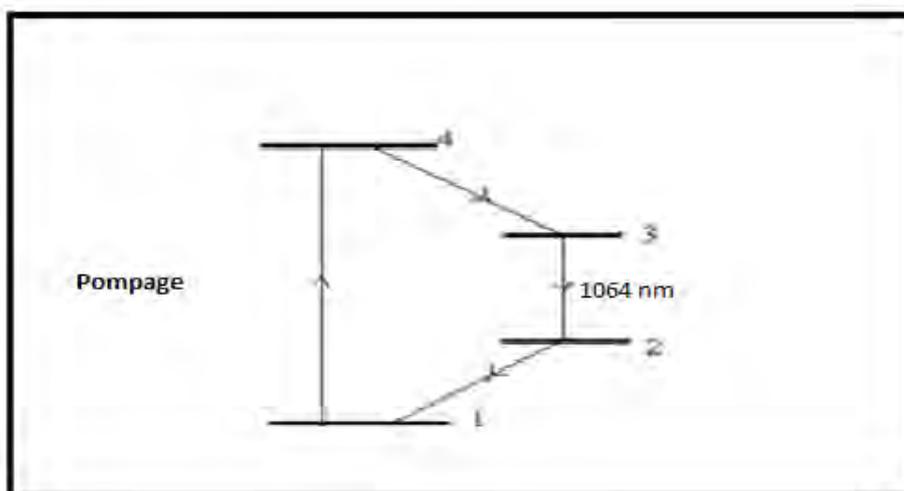


FIG : 1.4 Niveaux d'énergie de l'ion Nd^{+3} dans un cristal de YAG

I-4-2 La longueur d'onde :

La longueur d'onde incidente du faisceau laser joue un rôle capital au niveau de l'interaction entre le faisceau laser et la cible. Ainsi, dans le cas de lasers CO₂ et Nd :YAG (domaine de l'infrarouge), l'interaction du rayonnement laser avec le matériau sera plutôt de type thermique (fusion puis vaporisation) alors que pour des lasers UV l'interaction sera plutôt de type non thermique : on parle alors d'interaction photochimique (le matériau passe directement de la phase solide à la phase gazeuse). En effet, en règle générale, l'ablation est plus efficace (les cratères sont en général plus profonds) avec une impulsion UV plutôt qu'en IR Greertsen et al [14]. Les photons IR du laser sont fortement absorbés par bremsstrahlung inverse dans le plasma. Par conséquent, seule une faible fraction de l'énergie du laser peut atteindre la cible et ainsi contribuer à l'ablation du matériau. De plus, l'ablation UV conduit le plus souvent à la formation de cratères reproductibles. Le processus d'ablation peut donc être contrôlé plus facilement en UV qu'en IR. D'autre part, un faisceau UV peut être focalisé sur un diamètre plus petit qu'un faisceau visible ou IR. C'est pour cela, que l'UV est souvent choisi pour des applications d'analyse de surface comme les cartographies qui nécessitent une bonne résolution latérale Cravetchi et al [15]. Aussi le volume de pénétration d'une impulsion UV-visible est par conséquent plus faible que pour une impulsion IR. A titre d'exemple, dans le cas du silicium, la profondeur de diffusion thermique est de l'ordre 1 μ m pour une impulsion de quelques nanosecondes, alors que la profondeur de pénétration optique vaut 10nm à $\lambda=266$ nm, quelques 100nm à $\lambda=532$ nm et 200 μ m à $\lambda=1064$ nm Sirven [13]. Les différentes étapes d'interaction sont schématisées sur les figures ci-dessous.

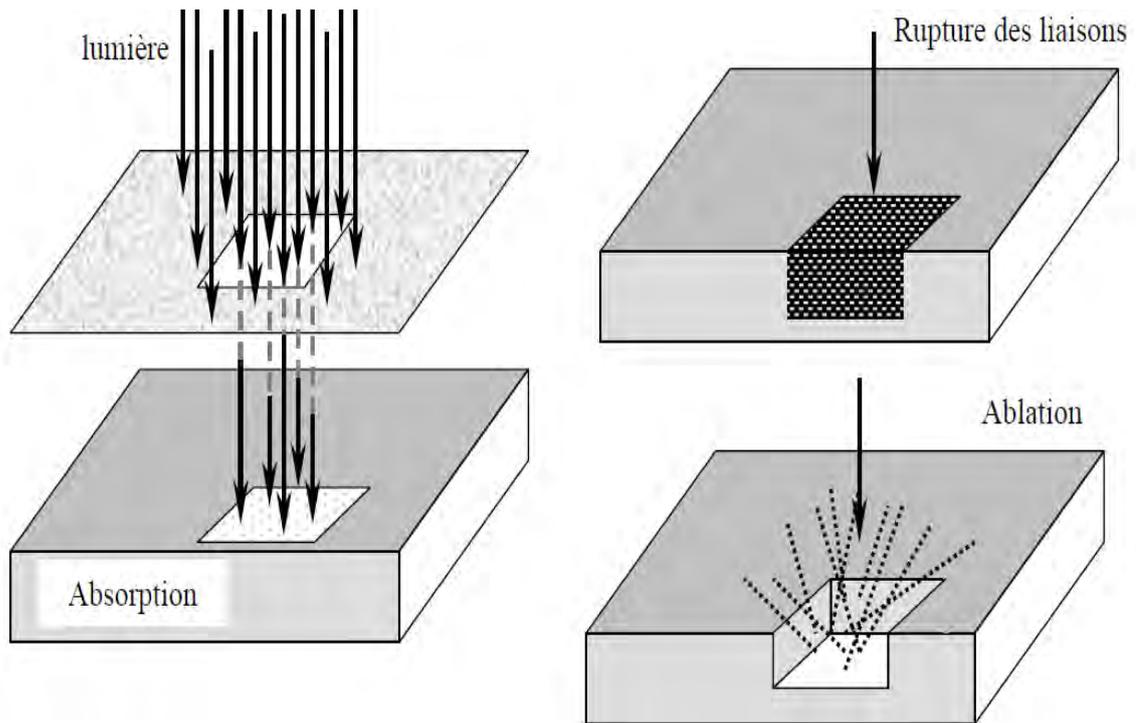


Figure : 1.5 Etapes de l'interaction photochimique Ready [16]

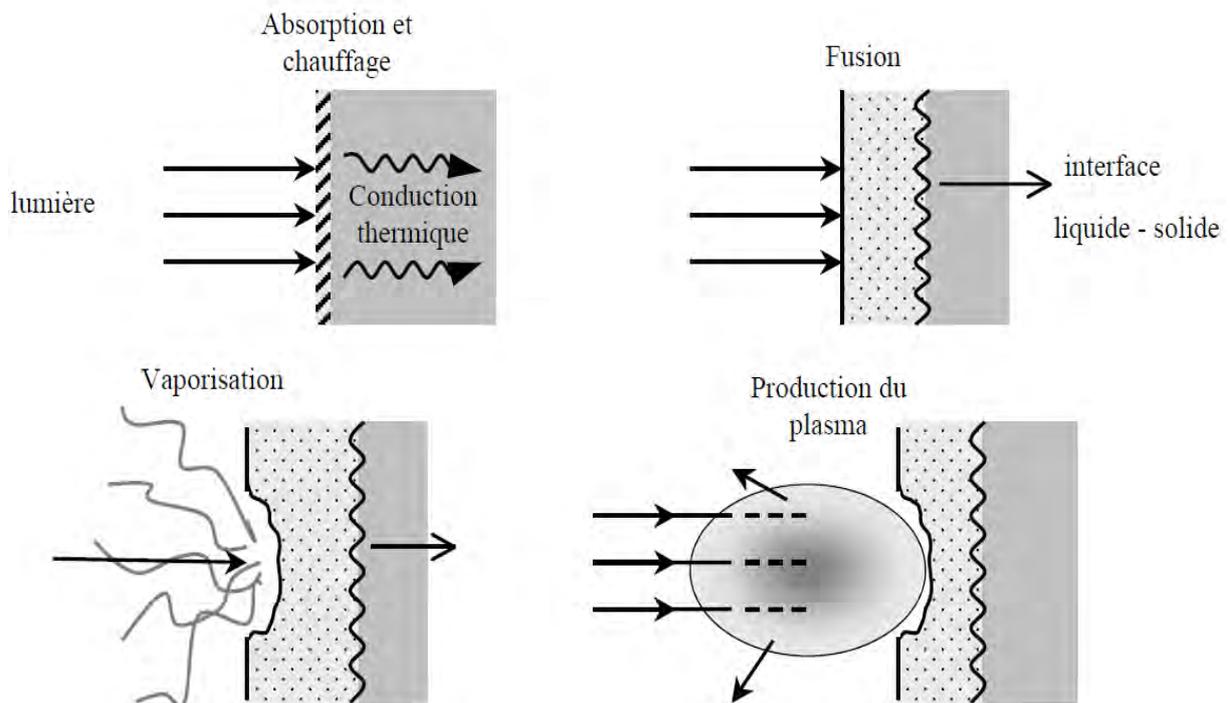


Figure : 1.6 Etapes de l'interaction photothermique Ready [16]

I-4-3 La durée de l'impulsion :

La durée d'impulsion influe d'abord sur l'ablation du matériau. Lors de l'ablation en régime nanoseconde, une partie de l'énergie du laser est perdue par diffusion thermique dans le matériau alors qu'une impulsion femtoseconde limite cet effet. La composition du plasma est

alors considérée comme plus représentative de la composition de l'échantillon Sirven [13]. En règle générale, l'énergie par impulsion en sortie d'un laser nanoseconde est bien supérieure à celle d'un laser de courte durée d'impulsion. Ce paramètre est important puisqu'il détermine la fluence (énergie par unité de surface en $J.cm^{-2}$) sur la cible. Ainsi, pour des fluences équivalentes, un laser nanoseconde permettra l'analyse d'une plus grande surface de l'échantillon. Cependant, l'avantage de l'impulsion courte est qu'elle permet d'atteindre des irradiances (puissance par unité de surface en $W.cm^{-2}$) plus élevées et par ce biais d'abaisser la fluence nécessaire pour provoquer l'ablation d'un matériau. Enfin l'éjection de matière sans dommage thermique permet une meilleure reproductibilité et qualité d'ablation en régime femtoseconde. C'est ensuite l'interaction laser-plasma qui est conditionnée par la durée d'impulsion laser. En effet, en nanoseconde, la fin de l'impulsion laser interagit fortement avec le plasma formé alors que dans le cas de l'impulsion courte, le plasma n'est créé qu'une fois l'impulsion terminée. Les plasmas formés en régime nanoseconde sont alors chauffés par le faisceau laser ce qui engendre l'émission d'un fond continu (bremsstrahlung et recombinaisons radiatives) qui est réduit en femtoseconde. Par ailleurs, le régime nanoseconde doit souvent faire face au phénomène d'écrantage de la cible par le plasma absorbant une grande partie de l'énergie du laser. L'absence d'interaction laser-plasma peut néanmoins être un inconvénient car elle conduit à une faible luminosité et une courte durée de vie du plasma donc un signal d'émission plus faible

I-4-4 L'énergie d'impulsion :

A diamètre de faisceau constant, l'augmentation de l'énergie par impulsion entraîne une augmentation de la quantité de matière vaporisée et donc du signal LIBS. Ainsi, Sirven et al [17] observent une augmentation linéaire de l'intensité d'une raie du manganèse en fonction de l'énergie par impulsion du laser. Cabalin et Laserna mettent en évidence un comportement linéaire puis une saturation du signal pour les hautes énergies [18] due à un possible écrantage de la cible par le plasma. L'énergie par impulsion est bien sûr liée au diamètre du faisceau sur la cible et à la durée d'impulsion par la fluence ($J.cm^{-2}$) et l'irradiance ($W.cm^{-2}$).

I-4-5 Le dispositif de collecte :

En spectroscopie LIBS, il existe deux possibilités pour la collecte du signal émis par le plasma. L'expérimentateur peut, soit rechercher la résolution spatiale pour étudier et prendre en compte les hétérogénéités du plasma en composition, en température et en densité électronique, soit rechercher à intégrer spatialement la totalité du plasma de façon à améliorer

la reproductibilité du signal et s'affranchir des fluctuations dues aux hétérogénéités citées. Le dispositif de collecte sera donc adapté à l'objectif de l'expérience. Comme nous allons le voir, le choix du matériel ainsi que de la géométrie pour récupérer le signal émis est assez large.

I-4-5-1 Matériel et géométrie de collecte :

Certains utilisateurs choisissent de collecter la lumière grâce à une fibre optique uniquement. Prenant en compte l'ouverture numérique ainsi que le diamètre, l'entrée de fibre est généralement placée à quelques millimètres du plasma pour être sûr d'intégrer la totalité du plasma dans la direction de la collecte et de ne pas endommager la fibre. La sortie de fibre est connectée au spectromètre. Sirven et al [19] ou encore Delta et al [20] ont choisi ce moyen de collecte pour faire de l'intégration spatiale du plasma. D'autres équipes [21, 22,23] ont adopté une solution de collecte par plusieurs fibres optiques rassemblées de façon à imager plusieurs points du plasma simultanément. Dans un grand nombre de configurations, le signal est collecté grâce à une lentille qui ré-image le plasma directement à l'entrée du spectromètre ou bien à l'entrée d'une fibre optique connectée au spectromètre. Aguilera et al [24] choisissent, par exemple, après une étude sur la répartition des différentes espèces dans leur plasma, d'imager celui-ci avec un grandissement de 0.2 pour intégrer la partie du plasma dans laquelle se trouve le maximum d'atomes neutres et d'ions dans leur analyse. Chaléard et al [25] quant à eux, placent un système de deux lentilles pour imager leur plasma avec un grandissement de 1/30 sur la fente d'entrée de 200 μm de leur spectromètre. Le système de lentille peut également être utilisé en résolution spatiale. Citons par exemple, Grant et paul [26] qui utilisent une lentille pour imager le plasma avec un grandissement égal à 4 sur une fente d'entrée de 25 μm d'un monochromateur. La translation de la lentille permet alors d'étudier plusieurs tranches du plasma. Multari et al [27] imagent le plasma sur un ensemble de fibres rassemblées et translatent l'ensemble de fibres horizontalement et verticalement pour avoir accès à plusieurs régions du plasma. D'autres visent une région précise du plasma pour obtenir l'intensité du signal LIBS la plus élevée pour la raie d'émission d'un élément donné Liu et al [28]. La lentille pour collecter le signal LIBS a été adoptée par un très grand nombre d'utilisateurs. Néanmoins, ce système présente des problèmes d'aberrations chromatiques. En effet, les différentes longueurs d'onde ne sont pas focalisées au même endroit d'où une variation des distances focales sur l'ensemble du spectre. Cet effet peut être très gênant en LIBS, en particulier lorsque le signal est détecté sur une gamme spectrale très large (de l'ultraviolet à l'infrarouge). Il est possible d'éviter l'utilisation d'une lentille, et donc d'éviter les aberrations chromatiques, en collectant le signal grâce à une fibre comme présenté

précédemment ou encore grâce à un système de collecte totalement en réflexion. Par exemple, Aragon et al [29] choisissent un système constitué d'un miroir sphérique concave ainsi que d'un miroir plan pour imager le plasma dans le spectromètre. Un tel système leur permet de travailler en résolution spatiale en déplaçant l'ensemble lentille de focalisation-surface de l'échantillon. Fichet et al [30] associent deux miroirs paraboliques hors axe pour injecter le signal du plasma dans une fibre optique. Les configurations citées précédemment exigent une détection du signal positionnée avec un certain angle par rapport à l'axe du faisceau laser. Lorsque le but de l'expérience est de faire une étude de l'hétérogénéité du plasma, le dispositif de collecte est placé à 90° par rapport à l'axe du faisceau, lui-même perpendiculaire à la surface de la cible. Lorsqu'il s'agit d'intégrer la totalité du plasma, certains préfèrent la détection dans l'axe du faisceau. Cette configuration permet au système d'être moins sensible aux fluctuations du signal dues aux variations de la distance de focalisation entre la lentille de focalisation et la surface de l'échantillon. Le système peut alors être équipé d'un miroir dichroïque qui réfléchit le faisceau laser et transmet la lumière du plasma Menut et al [31]. Une autre solution est de placer un miroir percé Detall et al [32,33]. Le trou au milieu du miroir permet de laisser passer le faisceau laser focalisé sur la cible, la lumière du plasma étant réfléchi par le miroir. Le miroir percé ou dichroïque est souvent associé à une lentille pour focaliser le signal dans une fibre ou directement à l'entrée d'un spectromètre. Lei et al [34] utilisent un miroir percé parabolique et un autre miroir parabolique pour focaliser le signal collecté de façon à éviter l'utilisation de la lentille.

I-4-5-2 La détection :

Une fois la lumière du plasma collectée, elle doit passer par un système de détection adapté Pour pouvoir l'analyser. Ce système comporte deux parties : un spectromètre pour sélectionner une ou plusieurs longueurs d'onde d'intérêt et un détecteur.

I-4-5-2-1 Le spectromètre :

Le spectromètre se caractérise par :

-Sa résolution

Selon la nature de l'échantillon, un spectre LIBS peut être très complexe et contenir des centaines de raies d'émission comme c'est le cas pour les aciers par exemples. Une résolution élevée permet alors la séparation d'un grand nombre de raies spectrales et l'interprétation du spectre de manière plus facile et plus fiable. En général, le pouvoir de résolution est appelé R et est égal à $R = \lambda / \Delta\lambda$, λ étant la longueur d'onde et $\Delta\lambda$ la différence de longueur d'onde pour laquelle deux raies d'émission peuvent être séparées. L'efficacité de résolution dépend donc

de la longueur d'onde. Par exemple, pour un pouvoir de résolution de 5000 à 500 nm, des raies séparées par 0.1 nm peuvent être résolues.

-Sa gamme spectrale

L'étendue de la gamme spectrale détermine le nombre de raies d'émission qui pourront être analysées. Plus la gamme spectrale est large, plus le nombre de raies d'émission détectées est important.

-Sa luminosité

Ce paramètre va influencer sur la limite de détection du système. Plus la quantité de lumière qui atteint le détecteur est importante, plus le signal en sortie sera élevé et donc plus la sensibilité du système sera importante. La luminosité est déterminée par la largeur de la fente d'entrée et l'ouverture du spectromètre

Il est possible de sélectionner une gamme de longueur d'onde grâce à des filtres passe-bande qui sélectionnent une bande inférieure à 1 nm. Ce type de sélecteur ne permet donc d'avoir accès qu'à une seule raie d'émission mais a l'avantage d'être peu encombrant et léger. Une autre solution est le filtre acousto-optique réglable (AOTF en anglais). Une onde radiofréquence est appliquée à un cristal type TeO₂. En faisant varier la fréquence appliquée, la longueur d'onde diffractée est ajustée. Ce système permet de sélectionner une seule longueur d'onde mais qui peut être ajustée sur une certaine gamme spectrale. La résolution spectrale obtenue par ce système est en général assez peu satisfaisante pour des échantillons complexes. En LIBS, les systèmes de sélection de longueurs d'onde les plus connus sont les monochromateurs ou polychromateurs de type Czerny-Turner et Paschen-Runge. Ces deux spectromètres permettent de détecter une ou plusieurs longueurs d'onde en fonction du détecteur utilisé. Ils ont l'avantage d'avoir une grande luminosité mais ne permettent pas d'obtenir à la fois une large gamme spectrale et une bonne résolution.

Le spectromètre échelle commence à devenir très populaire dans la communauté LIBS. Il s'agit d'un système plus complexe Lindblom [35]. Un réseau qui permet de séparer les différentes longueurs d'onde est associé à un prisme qui sépare les différents ordres dans la direction orthogonale

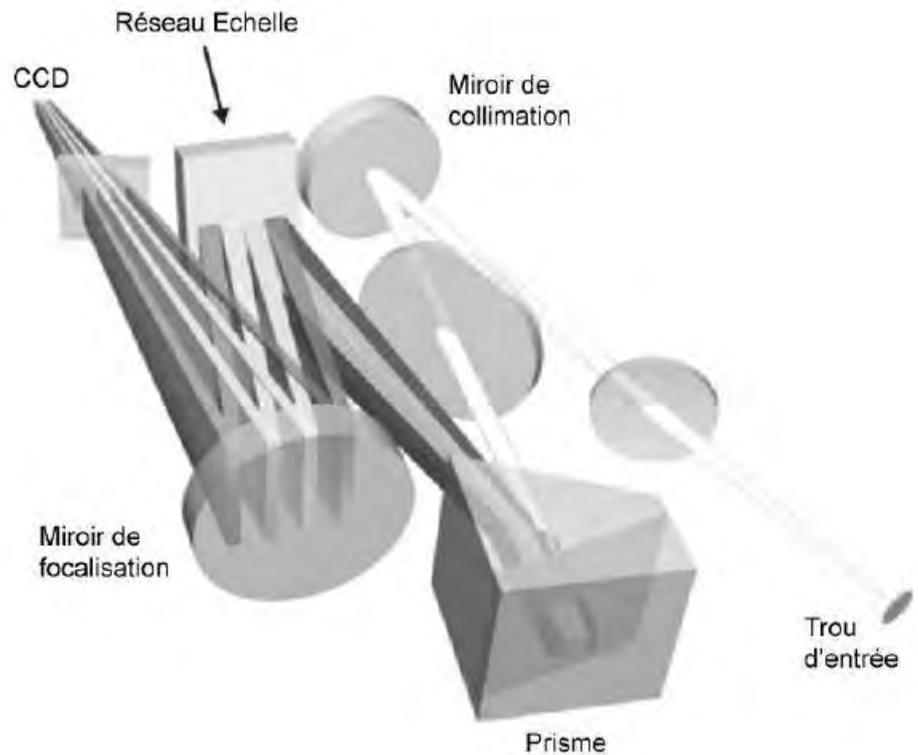


Figure : 1.7 Schémas d'un spectromètre Echelle. Thèse Jean Baptiste SIRVEN [13]

On obtient ainsi une image contenant différentes lignes qui correspondent à des ordres différents. Ce système de sélection impose l'utilisation d'un détecteur à deux dimensions (une caméra CCD par exemple). Le spectromètre échelle permet d'obtenir des spectres étendus sur quelques centaines de nm avec un pouvoir de résolution allant parfois au-delà de 10000. Il a l'inconvénient d'avoir une fente d'entrée étroite et une ouverture limitée ce qui en fait un système peu lumineux donc peu sensible.

I-4-5-2-2 Le détecteur :

Le type de détecteur utilisé dépend du spectromètre. Les détecteurs, comme les tubes photomultiplicateurs (PMT) et photodiodes (PD), sont en général associés aux filtres acousto-optiques ou monochromateurs (Czerny-Turner et Paschen-Runge) car ils permettent la détection d'une seule longueur d'onde. Ils ne donnent donc pas d'information sur le spectre ce qui peut poser un problème dans le cas d'interférences entre deux raies d'émission. Cependant, étant donnée la faible quantité de traitement de données, ces détecteurs peuvent être utilisés à des cadences allant jusqu'à l'ordre du kHz, sont très sensibles et bon marché. De plus, l'évolution temporelle du signal émis par le plasma à la longueur d'onde sélectionnée peut être étudiée grâce aux PMTs.

Pour la détection simultanée de plusieurs longueurs d'onde (avec un spectromètre Czerny-

Turner par exemple), on trouvera plutôt les barrettes de photodiodes (PDA) et CCDs (Charge Coupled Devices). Elles permettent d'intégrer temporellement le signal sur quelques μs et donnent une information sur le spectre dont l'étendue est déterminée par la configuration du spectromètre. Des capteurs à deux dimensions, les caméras CCD, ont également fait leur apparition notamment pour permettre la détection du signal en sortie des spectromètres échelle. Ce sont des capteurs relativement peu sensibles.

En LIBS, l'émission du fond continu étant prédominante dans les premiers instants du plasma, il est usuel de décaler le début de l'acquisition du signal de typiquement 1 à 2 μs . Des plaques de micro canaux (MicroChannels Plates ou MCP) permettent de réaliser cette résolution temporelle. Sur un principe analogue à celui du photomultiplicateur, la MCP permet d'intensifier le signal en sortie du spectromètre. Le gain d'intensification dépend de la tension appliquée à la MCP. Lorsque cette dernière est désactivée, le signal n'atteint pas le détecteur. Il est ainsi possible non seulement de décaler l'acquisition du signal mais aussi de déterminer une fenêtre de temps d'acquisition (d'un minimum de 10 ns dans la plupart des instrumentations). On appelle barrettes de photodiodes intensifiées (IPDA) et caméras CCD intensifiées (ICCD), les barrettes de photodiodes et les caméras associées à une MCP. Ce type de détecteur est encore aujourd'hui extrêmement onéreux et ne convient donc pas à toutes les applications. La résolution temporelle par un système mécanique est également possible grâce à l'utilisation d'un chopper c'est-à-dire une roue contenant des ouvertures périodiques qui permettent de hacher le signal lumineux entrant dans le détecteur. Cependant ce système permet le décalage du début d'acquisition du signal mais oblige à avoir une fenêtre temporelle fixe qui dépend de la largeur des ouvertures du chopper. L'avantage de ce système est qu'il n'amplifie pas le bruit comme c'est le cas de l'intensificateur et permet donc d'obtenir des spectres avec un meilleur ratio signal/bruit.

I-5 La spectroscopie LIBS : une technique analytique :

I-5-1 L'analyse qualitative :

L'analyse qualitative, consiste à l'identification des éléments présents dans l'échantillon. Pour cela, il suffit de comparer la longueur d'onde correspondant au maximum de la raie

d'émission dans le spectre aux longueurs d'onde listées dans des bases de données telles que le NIST (National Institute of Standards and Technology) et identifier ainsi l'élément.

I-5-2 L'analyse quantitative :

L'analyse quantitative, qui consiste à déterminer la composition de la cible analysée à partir du signal émis par ces éléments. Il existe deux méthodes en spectroscopie sur plasma induit par laser. La première consiste à déterminer la concentration en établissant une relation entre l'intensité d'une raie d'émission et les paramètres physiques du plasma tels que la température et ne nécessite pas d'étalonnage a priori (calibration-free). La seconde se base sur la construction d'une droite d'étalonnage (signal LIBS en fonction de la concentration de l'élément dans l'échantillon étalon). Que ce soit dans l'une ou l'autre des méthodes, pour relier l'intensité du signal LIBS à la concentration de l'élément, des hypothèses sur la description physique du plasma doivent être faites.

L'équilibre Thermodynamique Local ETL

Pour décrire un plasma, on introduit la notion d'équilibre thermodynamique (ET). Dans une telle hypothèse, il y a micro-réversibilité de tous les processus susceptibles de modifier la population des niveaux atomiques : excitation et désexcitation par collision ou par rayonnement. En d'autres termes, chacun de ces processus est censé être compensé par son effet inverse. Les fonctions de distributions microscopiques sont déterminées à partir des paramètres macroscopiques essentiels du milieu : pression et surtout température. Les lois suivantes sont ainsi vérifiées :

- La loi de Maxwell décrit la distribution en énergie cinétique des électrons dans le plasma qui est liée à la température T du plasma.

$$P(v) = \left[\frac{m}{2\pi K_B T} \right]^{3/2} \exp\left[-\frac{1/2 mv^2}{K_B T} \right] 4\pi v^2 dv \quad (1.1)$$

Où m est la masse des électrons, v la vitesse, T la température locale et K_B la constante de Boltzmann.

-La loi de Boltzmann décrit la répartition de la population d'une espèce atomique sur ses niveaux électroniques et définit la température d'excitation du plasma :

$$N_i = N_a \frac{g_i}{U_a(T)} \exp\left[-\frac{E_i}{KT_{exc}} \right] \quad (1.2)$$

Où N_i est la densité de population du niveau i de dégénérescence g_i , E_i l'énergie du niveau, K la constante de Boltzmann, $U_a(T)$ la fonction de partition de l'atome a de densité totale N_a et T_{exc} la température d'excitation

-La loi de Saha décrit la population des différents ions successifs d'un même élément chimique. Elle dépend de la température ionique T_i et de la densité d'électrons

$$\frac{N_{II} N_e}{N_I} = 2 \left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{U_{II}(T)}{U_I(T)} e^{-E_{ion}^I / K T_i} \quad (1.3)$$

Où :

- N_{II} et N_I est sont les populations totales d'atomes dans les états d'ionisation II et I

- N_e est la densité électronique au sein du plasma

- E_{ion}^I le potentiel d'ionisation de l'élément chimique considéré,

- m_e la masse de l'électron

- h la constante de Planck

Si ces lois sont vérifiées avec une température T on peut parler d'équilibre thermodynamique. En LIBS, on considère que les états atomiques et ioniques sont peuplés et dépeuplés par des collisions électroniques de façon prédominante, négligeant ainsi le non équilibre dû aux processus radiatifs. On définit alors un équilibre dit équilibre thermodynamique local (ETL). Dans les conditions de l'ETL, le plasma est décrit par une unique température qui suit à la fois les distributions de Boltzmann, Saha et Maxwell Miziolek et al [36]. Cette hypothèse d'ETL impose d'avoir une densité électronique suffisante pour que l'on puisse considérer que les processus collisionnels sont prépondérants par rapport à la désexcitation radiative. Le critère de Mc Whirter définit la valeur de cette densité électronique limite :

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} \cdot T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad (1.4)$$

Avec N_e la densité électronique en cm^{-3} , ΔE (eV) est la plus grande énergie de transition pour laquelle la condition est valable et T (K) la température du plasma.

La connaissance de la température et de la densité électronique permet donc de calculer les populations de n'importe quel niveau d'énergie des espèces ioniques et atomiques. A partir de l'équation on peut écrire l'intensité intégrée de la raie de la façon suivante

$$I_{ji} = F C^s A_{ji} g_j \frac{e^{-E_j / K T}}{U(T)^s} \quad (1.5)$$

Avec C^s la concentration de l'élément S, F un paramètre expérimental qui tient compte de l'efficacité optique du système de collecte, A_{ji} la probabilité de transition du niveau d'énergie j vers le niveau i, g_j le poids statistique du niveau j, E_j l'énergie du niveau supérieur j et $U(T)^s$ la fonction de partition de l'élément s défini comme :

$$U(T)^s = \sum_j g_j e^{-E_j/KT} \quad (1.6)$$

L'analyse quantitative sans étalonnage

Cette méthode est souvent appelée « Calibration-Free LIBS » et a été proposée en 1999 par Ciucci et al. [37]. Trois hypothèses sont alors formulées

- la condition de l'ETL décrite auparavant est établie
- L'ablation est dite stœchiométrique autrement dit la composition du plasma est représentative de celle de l'échantillon.
- le plasma est optiquement fin au moins dans les premiers instants.

Une fois ces hypothèses établies l'équation (1.5) permet d'écrire :

$$\ln \frac{I_{ji}}{g_j A_{ji}} = -\frac{E_j}{KT} + \ln \frac{C^s F}{U(T)^s}$$

$$y = \ln \frac{I_{ji}}{g_j A_{ji}}$$

$$x = E_j$$

$$m = -\frac{1}{KT}$$

$$q_s = \ln \frac{C^s F}{U(T)^s}$$

On obtient ainsi une relation linéaire du type $y = mx + q_s$ avec m et q_s , la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Pour toutes les espèces présentes dans le plasma, les intensités de toutes les raies d'émission sont mesurées. Les paramètres g_j , A_{ji} et E_j peuvent être trouvés dans des bases de données comme celle du NIST par exemple. Il suffit donc de

tracer ce que l'on appelle un graphe de Boltzmann c'est-à-dire $\ln \frac{I_{ji}}{g_j A_{ji}}$ en fonction de E_j pour chaque élément. Le graphe obtenu ressemble alors à celui présenté sur la figure ci-dessous

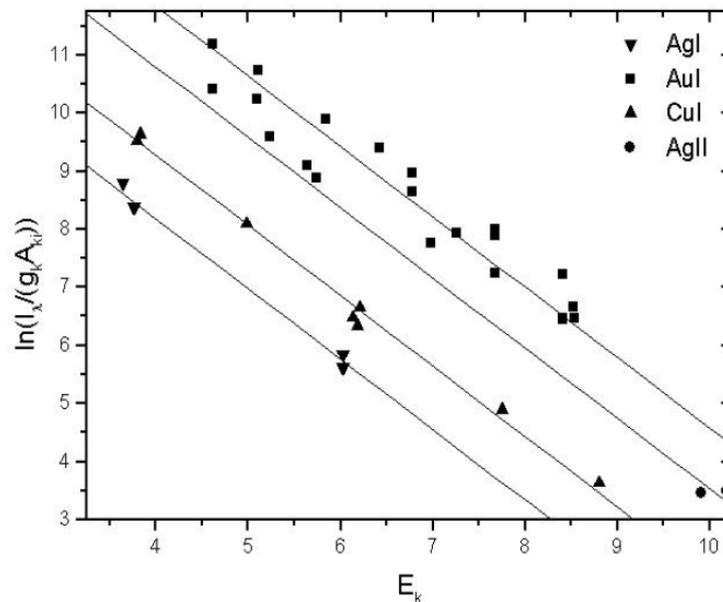


FIG : 1.8 Exemple d'un graphe de Boltzmann obtenu à partir d'un spectre LIBS Au-Ag-Cu figure issue de la référence [37]

Afin de rendre le résultat le plus précis possible, il est recommandé d'utiliser autant de raies d'émission que possible pour construire les droites de Boltzmann. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local suppose qu'une unique température T décrit entièrement le plasma donc que les droites de Boltzmann de tous les éléments sont parallèles. La pente des droites permet de remonter à la température et l'ordonnée à l'origine à la concentration. Le facteur expérimental F est déterminé grâce à la relation qui traduit le fait que la somme des concentrations de toutes les espèces doit être égale à 100

$$\sum_s C^s = \frac{1}{F} \sum_s U(T)^s e^{q_s} = 1 \quad (1.7)$$

$$F = \sum_s U(T)^s e^{q_s} \quad (1.8)$$

En écrivant cette relation, on suppose que la totalité des espèces de l'échantillon possèdent au moins une raie d'émission détectable dans le spectre LIBS. Le résultat quantitatif de cette méthode est donc un résultat relatif qui dépend du nombre d'éléments identifiés dans le spectre (de gamme spectrale limitée...). L'analyse sans étalonnage requiert un spectromètre qui possède une large gamme spectrale pour pouvoir détecter tous les éléments de

l'échantillon. Elle a néanmoins l'énorme avantage de permettre une analyse quantitative à partir d'un unique spectre LIBS.

L'analyse quantitative avec étalonnage

Comme dans la plupart des techniques de chimie analytique, la détermination quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon par LIBS consiste à tracer une courbe de calibration Danzer et al [38] à l'aide d'échantillons standards. Cette méthode consiste dans un premier temps à sélectionner une raie spectrale de l'élément chimique dont on désire connaître la concentration, puis dans un second temps à représenter l'intensité du signal émis par cet élément en fonction de sa concentration contenue dans des étalons, c'est à dire des échantillons dont les concentrations sont connues avec une grande précision. En associant l'intensité émise par l'analyte (en concentration inconnue dans un échantillon d'analyse) et la courbe de calibration préalablement obtenue, on remonte ainsi à la concentration de l'élément chimique. Cependant, la mesure quantitative par étalonnage a des limites qui peuvent rendre son application impossible dans certains cas. Premièrement, il faut être en possession d'échantillons standards calibrés dont la composition est similaire à celle du matériau analysé. Ce n'est pas forcément le cas lorsque l'on étudie des matériaux complexes comme les tissus biologiques Lei et al [39]. Deuxièmement, il faut réaliser la mesure dans les conditions expérimentales identiques à celles qui ont servi à l'étalonnage. Enfin, l'auto-absorption des raies au sein du plasma va rendre la courbe d'étalonnage non linéaire.

I-6 Les principaux problèmes rencontrés en LIBS :

Bien qu'existant depuis quelques décennies, la spectroscopie LIBS n'est pas encore reconnue pour ses performances analytiques. Cette technique a pourtant de nombreux avantages. En adaptant les conditions expérimentales, elle peut être appliquée aussi bien aux solides, qu'à l'analyse des liquides et des gaz. Sa mise en œuvre peut être assez simple suivant l'application. La préparation d'échantillon est minimale car l'analyse se fait directement à la surface de l'échantillon. La plupart des autres techniques comme l'ICP (Inductively-Coupled Plasma) par exemple, nécessitent une préparation lourde de l'échantillon à savoir la digestion acide d'un échantillon solide, etc. En LIBS, cette préparation se limite au compactage d'une poudre sous forme de pastille et à un nettoyage rapide de la surface ou à un polissage (ce qui peut également être fait par de premiers tirs laser). La spectroscopie LIBS a également l'avantage d'être une analyse multi élémentaire. Ce point dépend bien sûr du spectromètre utilisé. Le système LIBS permet d'identifier autant de composés en une seule analyse que la gamme spectrale est large. L'absence de préparation de l'échantillon et le fait de pouvoir

analyser plusieurs éléments simultanément en fait une technique d'analyse plus rapide qu'une analyse chimique classique. Enfin, l'ensemble d'un système LIBS peut être compacté pour être transporté afin d'effectuer des analyses in situ.

Malgré tous ces points positifs, plusieurs problèmes sont rencontrés notamment dans le domaine de l'analyse quantitative qu'elle soit avec ou sans étalonnage.

I-6-1 L'auto-absorption :

Le rayonnement émis par les ions situés au centre du plasma peut se trouver réabsorbé par les atomes ou les ions situés sur les bords. Ce phénomène est maximum à la fréquence centrale μ_0 , puisque le coefficient d'absorption est maximum à cette valeur. Ceci se traduit par le fait que la densité d'atomes dans un état excité est importante au centre du plasma alors que la périphérie du plasma, plus froide, contient principalement des atomes dans l'état fondamental. Dans cette situation, un photon émis par un atome depuis une zone centrale du plasma a une probabilité importante d'être réabsorbé par un atome situé en périphérie du plasma, l'énergie de ce photon correspondant exactement à l'énergie d'une transition propre des atomes désexcités. L'intensité mesurée de cette raie d'émission est par conséquent plus faible que l'intensité réellement émise par le plasma. Cet effet est d'autant plus important que la densité d'atomes pour l'élément considéré au sein du plasma est élevée. En d'autres termes, l'auto-absorption augmente quand la concentration de l'élément considéré dans l'échantillon augmente. Ainsi, ce mécanisme induit une diminution d'intensité de la raie d'émission et donc un infléchissement de la pente de la courbe d'étalonnage pour les hautes concentrations.

I-6-2 Les effets de matrices :

Ces effets sont bien connus des méthodes analytiques. Ceux-ci dépendent des propriétés physiques et chimiques de l'échantillon à analyser. Pour une même concentration, certains éléments ne vont pas ressortir de la même façon dans le spectre. Par exemple, le signal sera différent si l'on analyse une plaque de silicium ou une poudre compactée de silicium, même si ces 2 échantillons contiennent chacun 100% de Si. Ceci correspond à l'effet de matrice physique. Il s'explique par la différence de couplage entre le laser et la matière, l'ablation, l'absorption, car deux matériaux différents peuvent présenter une quantité de matière ablatée différente, même pour une composition chimique équivalente, qu'elle soit pure ou non. Il existe aussi l'effet de matrice chimique, qui s'explique par la présence d'un certain élément qui affecte l'émission d'autres éléments. Ces effets de matrice sont difficiles à compenser afin d'obtenir une analyse quantitative de l'échantillon. Cependant certaines techniques peuvent

permettre de passer outre ce phénomène, telles que la "calibration-free", la normalisation interne, ou encore les techniques statistiques Eppler et al [40]

I-6-3 La représentativité de la composition du plasma :

La spectroscopie LIBS est une technique d'analyse de surface. Seule une petite surface de l'échantillon, limitée par la taille du spot laser sur la cible est analysée. Par définition, un échantillon présente toujours une hétérogénéité de distribution spatiale des espèces. Cette hétérogénéité peut être distribuée latéralement et est directement liée à la taille du spot laser sur la cible. En analysant seulement une surface limitée de l'échantillon, on effectue donc un micro-échantillonnage. Si la taille du spot laser est telle que la surface échantillonnée a une composition représentative de celle de l'échantillon (c'est-à-dire que les éléments sont présents dans les mêmes proportions que dans la totalité l'échantillon), on peut alors considérer que l'échantillon est homogène vis à vis de l'échantillonnage effectué par l'ablation laser. Il est parfois possible d'ajouter une étape de préparation de l'échantillon, comme le broyage par exemple (**voir II.2 Préparation des échantillons**), pour atteindre le niveau d'homogénéité suffisant. Si l'étape de préparation n'est pas envisageable, il est également possible d'effectuer un échantillonnage différent des mesures en augmentant le nombre de points d'analyse par échantillon, en augmentant la taille du spot laser sur la cible ou encore en balayant l'échantillon pour couvrir une plus grande surface. L'hétérogénéité peut aussi être distribuée en profondeur dans l'échantillon. Dans ce cas, c'est en jouant sur l'épaisseur de matériau ablaté donc sur les conditions de focalisation du laser et le nombre de tirs laser, que l'on peut prendre en compte l'hétérogénéité. Une autre cause du non représentativité du signal émis vis à vis de la composition de l'échantillon est le non stœchiométrie du plasma due à ce que l'on appelle le fractionnement. Alors que la non représentativité était due à une répartition spatiale des éléments dans d'échantillon dans le cas précédent, elle est ici générée lors du processus d'ablation et dépend des conditions expérimentales d'ablation à savoir la longueur d'onde du laser, l'irradiance déposée sur la cible et la durée d'impulsion. Il s'agit du phénomène de vaporisation préférentielle de certains éléments par rapport à d'autres présents dans la même matrice. Le fractionnement est expliqué en général par des propriétés physiques différentes des éléments (température de fusion, de vaporisation, etc.). Ce phénomène est plus prononcé à faible irradiance et peut donc être diminué en élevant la densité d'énergie du laser sur la cible.