

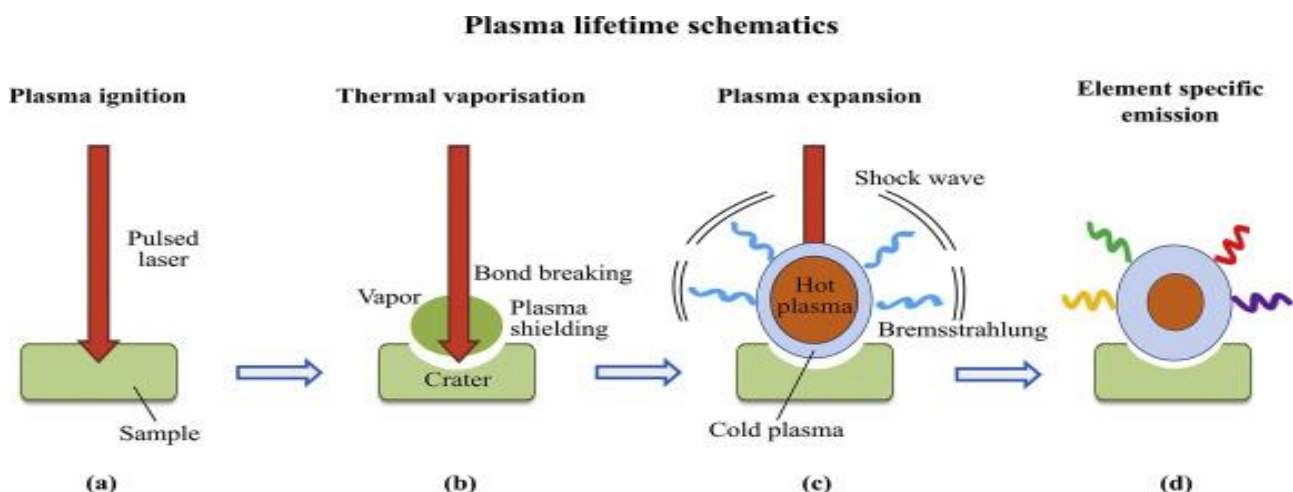
## LIBS

### Laser-induced breakdown spectroscopy

#### I. Qu'est-ce ?

Le LIBS est un type de spectrométrie d'émission atomique, i.e. méthode d'analyse chimique qui repose sur l'étude de l'intensité de la lumière émise par un plasma, une étincelle ou une flamme à une longueur d'onde donnée afin de déterminer les éléments chimiques qui composent un échantillon et éventuellement d'en déduire leur concentration. Les méthodes ICP (inductively coupled plasma) sont par exemple fondées sur ce principe.

Le LIBS se base sur l'analyse d'un plasma de haute température qui est généré par impulsion laser au contact d'un l'échantillon (a), ce dernier ayant préalablement subi une accumulation d'énergie due aux radiations laser, i.e. échauffement de la matière, amenant à l'ablation du matériel. Concrètement une partie de la matière de l'échantillon est arrachée et vaporisée, puis entrant de nouveau en interaction avec le laser, est ionisée. Certains atomes se retrouvent alors privés de leurs électrons, des ions se forment et des électrons libres s'accumulent. Frappés ainsi par le faisceau laser, ces éléments créent un micro- plasma (b).



Une certaine quantité de matière initialement présente dans l'échantillon est donc piégée à l'intérieur du micro-plasma. Une onde de choc survient également lors du passage à ce nouvel état de la matière, s'ensuivent une éjection importante de matière et la formation d'un cratère sur l'échantillon. Le plasma croît très vite, sa température grimpe à plusieurs milliers de degrés en une fraction de nanosecondes et sa densité électronique augmente drastiquement. Dès l'impulsion laser terminée le plasma refroidit, tout en restant dans une phase d'expansion spatiale puisqu'à son cœur la température y est toujours extrêmement élevée, et les espèces chimiques qui le constituent se dés excitent et émettent des photons (c).

Cette dés excitation se traduit par l'apparition d'un rayonnement continu de type corps noir, c'est-à-dire un rayonnement lumineux (= émission de plasmons dans le cas présent car oscillations de la densité électronique d'un plasma) couvrant une large gamme de longueur d'onde. Ce rayonnement continu est directement associé à la radiation Bremsstrahlung, qui se produit ici car les particules chargées dans le plasma se percutent, les faisant ainsi décélérer et délivrer une certaine quantité d'énergie sous forme de radiation (c). Durant cette période le plasma subi d'importantes recombinaisons chimiques et moléculaires qui peuvent être perçues dans le signal d'émission.

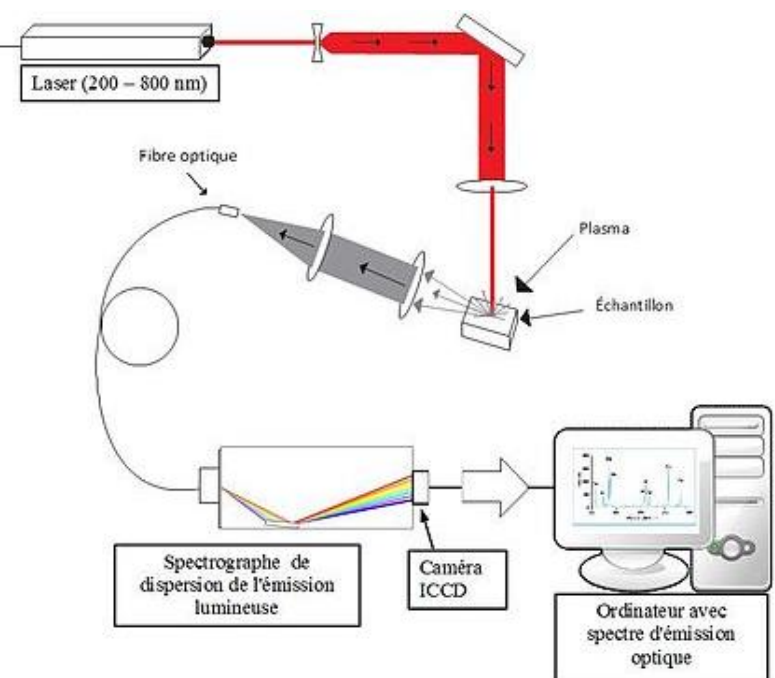
Puis arrive un moment où le refroidissement est tel que la densité électronique regagne en stabilité. Les électrons des atomes et des ions précédemment excités reviennent à des niveaux d'énergie plus stables et atteignent le niveau fondamental en émettant des plasmons. L'intensité du rayonnement (quantité d'énergie transportée par les plasmons) diminue jusqu'à atteindre certaines valeurs caractéristiques de raies atomiques dont les longueurs d'ondes sont révélatrices des espèces chimiques présents dans le plasma (e).

Par conséquent, la technologie LIBS a pour but de sonder ces **radiations** émises pendant le refroidissement du plasma seulement quelques secondes - minutes après la pulsation laser enclenchée et de les interpréter via une base de données de raies d'émission (un atome = une raie spécifique).

## II. Comment mesurer un tel rayonnement ?

### Etape 1

Les **impulsions laser** sont lancées sous vide, heurtant d'abord un miroir réfléchissant puis un second qui est semi-réfléchissant (la moitié du rayonnement traverse tandis que l'autre est réfléchi), dans le but d'obtenir un plus grand nombre de particules excités que de particules stables. Le faisceau laser est monochromatique et unidirectionnel, permettant ainsi de concentrer l'énergie lumineuse sur une surface assez réduite. L'utilisation de lentille convergente induit la focalisation des impulsions laser, ce qui revient donc à concentrer un maximum d'énergie sur la surface de l'échantillon. Intervient ensuite l'ablation d'une partie de la matière de l'échantillon, son ionisation, la formation d'un plasma et l'émission de **rayonnements** indicateurs de la présence de certains éléments chimiques



### Etape 2

Ces **rayonnements** sont collectés grâce à une **fibre optique** reliée à un **spectromètre / spectrographe** possédant un détecteur de sortie. La **fibre optique** est utilisée car elle transmet l'information lumineuse à haute résolution et évite la perte / atténuation du signal. Le **spectromètre** lui décompose le faisceau lumineux qui regroupe l'ensemble des rayonnements issus de la désexcitation du nuage électronique du plasma et rend donc possible l'obtention des longueurs d'ondes caractéristiques des éléments chimiques constituant l'échantillon. La gamme de longueurs d'ondes pouvant être identifiée par l'appareil est d'environ 200 à 950nm (proche ultraviolet à proche infrarouge) et dépend du spectromètre utilisé.

### Etape 3

Afin de convertir le rayonnement électromagnétique en signal électrique analogique et de pouvoir représenter le spectre de façon numérique, une **caméra ICDD (intensified charge-coupled device)** vient équiper l'installation. Le délai de détection de l'émission par l'ICDD est typiquement de 500 ns après l'initiation du plasma. Il est possible, à la fin de cette étape, de visualiser **un spectre d'émission optique sur l'ordinateur**.

### III. Analyse du spectre d'émission

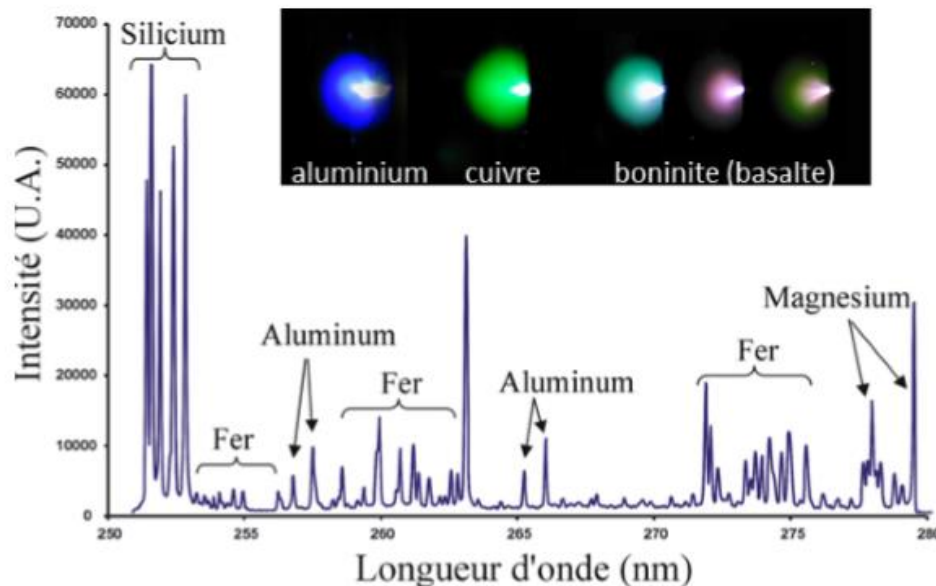


Figure 2 : plasmas LIBS et spectre d'émission optique montrant la possibilité d'identifier les éléments chimiques © CEA

Une fois la décomposition du rayonnement par le spectromètre et la retranscription de cette image spectrale en information numérique via la caméra ICCD, différents logiciels permettent d'afficher le spectre final. Etant donné que ce dispositif instrumental recueille les intensités pour lesquelles les espèces chimiques se stabilisent électroniquement, ces intensités ayant une certaine longueur d'onde et fréquence, le spectre qui en découle aura en ordonnée l'intensité (exprimée en unité atomique) et en abscisse la longueur d'onde (en nm).

Une multitude de spectres compose le signal spectral. Ce signal, auquel les montages instrumental et numérique ont permis de filtrer uniquement les rayonnements pouvant être potentiellement associés à des espèces chimiques, dont ceux provenant de l'échantillon, est comparé à une base de données. De cette façon les spectres peuvent être apparentés à des raies atomiques connues et l'identification des éléments constituant l'échantillon peut être établie.

### IV. Forces et limites du LIBS

#### Avantages :

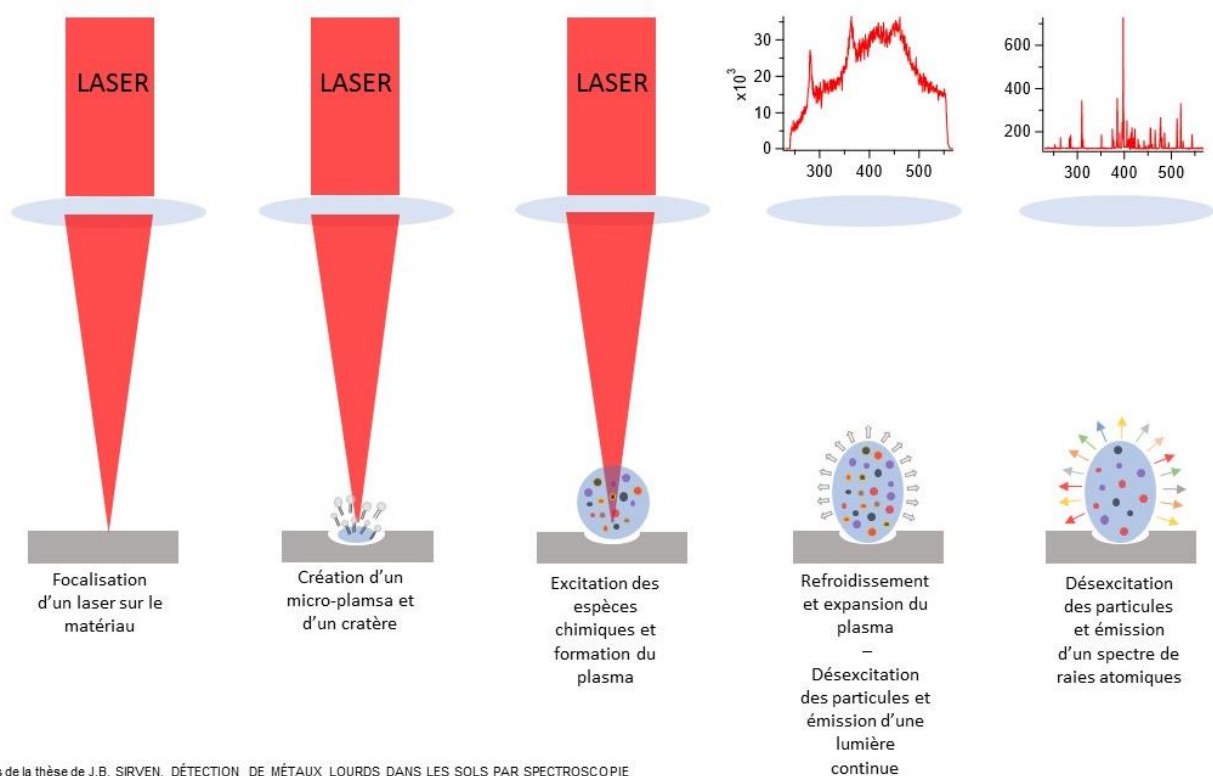
- ➔ Rapide (de quelques secondes à quelques minutes en fonction du protocole analytique exigé)
- ➔ Non destructif (petite surface analysée, i.e. entre 25µm et 250 µm, limitant ainsi l'ablation)
- ➔ Capable d'effectuer des analyses à distance (~ m) pour faire face à d'éventuels problèmes
- ➔ Analyse tout type de matériau (solide, liquide, gaz / isolant, conducteur)
- ➔ Détecte quasiment tous les éléments du tableau périodique
- ➔ Éléments légers (H, He, Be, Li) facilement observables comparé à d'autres méthodes spectro
- ➔ Identification des éléments (sur le spectre) facilitée par l'utilisation d'une base de données
- ➔ Demande peu de préparation d'échantillons

### Inconvénients

- ➔ Les processus physiques décrivant l'évolution d'un plasma restent compliqués à être interprétés (effets de matrices notamment dues aux analyses d'émission)
- ➔ La formation du plasma dépend des conditions d'irradiation (type de laser utilisé, type d'installation mise en place) mais aussi de la netteté à la surface du matériau
- ➔ La quantification de matériel ablaté à la surface de l'échantillon (qui se retrouve piégé au sein du plasma) est difficile à déterminer
- ➔ Limites de détection de l'ordre du ppm
- ➔ Utilisation restreinte pour la pollution de l'eau et/ou de l'air car trop coûteux

Par conséquent, ce qu'il faut principalement retenir de la méthode LIBS est sa capacité à obtenir des spectres très précis pour les éléments légers (Li, Be, etc..) et la facilité à reconnaître les éléments de l'échantillon via l'utilisation d'une base de données de raies atomiques qui peut être manuelle et/ou automatique. Il est important d'ajouter que cette méthode demande peu de préparation et offre un aspect non-destructif vis-à-vis de l'échantillon. D'un autre côté, les échanges énergétiques se manifestant dans un plasma sont encore assez mal compris à l'heure actuelle, rendant la détermination des concentrations des éléments ablatés délicate.

### Schéma récapitulatif simplifié de la procédure



Spectres extraits de la thèse de J.B. SIRVEN, DÉTECTION DE MÉTAUX LOURDS DANS LES SOLS PAR SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION SUR PLASMA INDUIT PAR LASER (LIBS), 2006