



# Optique : Travail de groupe

## Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS)

Arnaud Collet  
Innocent Niyonzima

Le 11 décembre 2007

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Quelques notions importantes</b>	<b>4</b>
2.1	Le plasma . . . . .	4
2.2	Les spectres continus et discontinus . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Influence des différents paramètres expérimentaux</b>	<b>7</b>
3.1	Rôle de la durée du pulse . . . . .	8
3.1.1	Réflexion personnelle . . . . .	9
3.2	Rôle de la longueur d'onde $\lambda$ et effet thermique . . . . .	9
3.3	Déexcitation du plasma et fenêtre d'observation . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Spectromètre à échelle</b>	<b>14</b>
<b>5</b>	<b>Les avantages et les inconvénients de la LIPS</b>	<b>15</b>
5.1	Les avantages . . . . .	15
5.2	Les inconvénients . . . . .	15
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>16</b>

# Chapitre 1

## Introduction

Le principe de la technique LIPS consiste à focaliser un faisceau laser impulsif sur le matériau à analyser pour créer un micro plasma très chaud à partir d'une faible quantité de matière éjectée. L'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma permet de déterminer la nature et la concentration des différents éléments chimiques qui composent le matériau.

En outre, cette technique permet l'analyse in-situ et à distance de matériaux nécessitant un confinement (matériau en fusion) ou difficile d'accès (exploration spatiale), contrairement aux méthodes plus classiques de spectroscopie qui elles, nécessitent une préparation de l'échantillon plus ou moins importante.

Voici un petit aperçu du dispositif expérimental

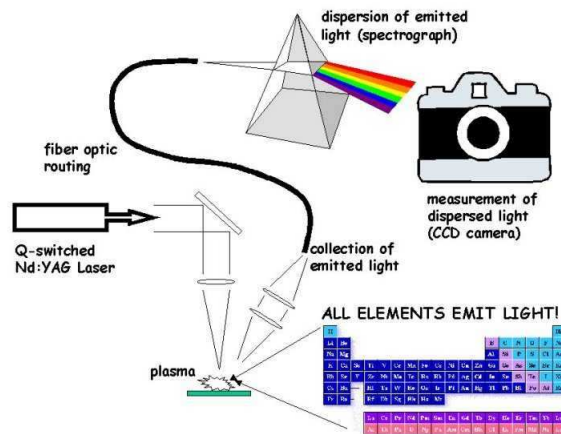


FIG. 1.1 – Dispositif expérimental de la LIPS

## Chapitre 2

# Quelques notions importantes

### 2.1 Le plasma

Généralement, on considère trois états classiques de la matière, à savoir l'état solide, liquide et gazeux. Cependant, 99% de l'univers que l'on connaît est constitué d'un état différent de ces trois états classiques, à savoir le plasma. Il est souvent considéré comme le quatrième état de la matière.

Un plasma est un gaz ionisé constitué d'un ensemble de particules chargées et de particules neutres, qui bougent aléatoirement dans toutes les directions, et qui est globalement neutre.

Illustration de la formation de l'état plasmatique

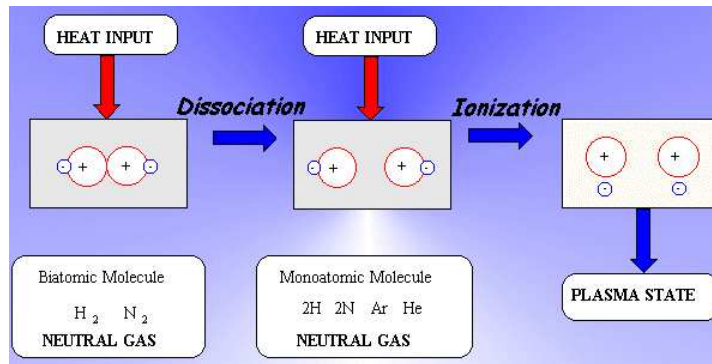


FIG. 2.1 – Etat plasmatique

Ici, nous pouvons apercevoir un nuage plasmatique produit par un laser

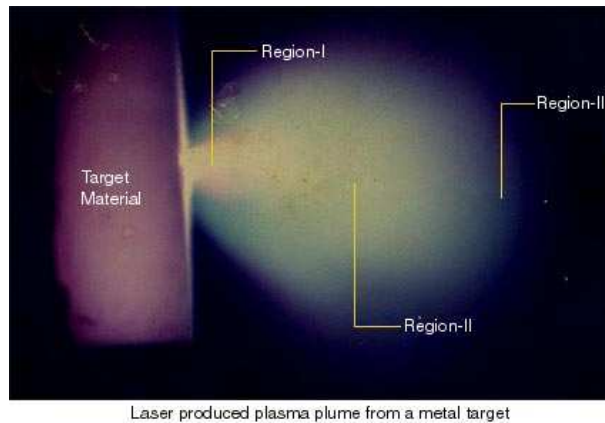


FIG. 2.2 – Nuage plasmatique

## 2.2 Les spectres continus et discontinus

Lorsque le rayonnement émis (ou absorbé) présente toutes les fréquences dans un intervalle donné, on dit qu'il est continu ou qu'il présente un spectre continu d'émission (ou d'absorption). Par exemple, la lumière solaire présente un spectre continu de l'U.V à l'infrarouge.

En outre, lorsque le rayonnement est discontinu, c'est-à-dire qu'il ne présente que quelques fréquences dans un intervalle donné, son spectre est dit discontinu. Très souvent, le spectre discontinu est appelé spectre de raies.

Par ailleurs, il existe aussi des spectres dits de bandes, intermédiaires entre les spectres continus, et de raies. Les spectres de bandes sont composés d'un grand nombre de raies spectrales fines qui sont excessivement proches les unes des autres et qui semblent ainsi former une bande continue lorsque l'on n'a pas la résolution adéquate. Ces spectres de bandes sont caractéristiques des molécules.

L'analyse de la distribution spectrale d'un rayonnement consiste à rechercher et mesurer l'intensité des différentes fréquences dans le spectre. C'est ce que l'on appelle la spectroscopie.

Compte tenu du fait que plusieurs sauts d'orbitales sont possibles au sein d'un atome, chaque élément chimique possède son propre spectre de raies d'émission qui lui est unique.

Les deux figures suivantes montre le spectre d'émission de deux éléments chimiques, à savoir l'hydrogène et le fer. Il est facile de constater qu'ils ont des raies d'émission qui leurs sont caractéristiques, comme un code barre ou une empreinte digitale. Il en est de même pour tous les éléments chimiques, ils possèdent tous un spectre d'émission et d'absorption caractéristique et unique.



FIG. 2.3 – Spectre d'émission de l'hydrogène

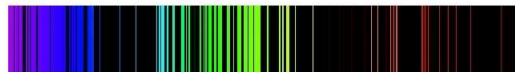


FIG. 2.4 – Spectre d'émission du fer

## Chapitre 3

# Influence des différents paramètres expérimentaux

Lorsque l'on analyse un matériau via la technique LIPS, plusieurs paramètres interviennent. Parmi ceux-ci, il y a les caractéristiques du laser que l'on emploie telles que :

- la longueur d'onde
- la fréquence du pulse
- la durée du pulse
- la puissance

Il y a également les caractéristiques du matériau que l'on analyse et les caractéristiques du milieu dans lequel on réalise l'expérience, à savoir :

- la composition du matériau
- les propriétés optiques du matériau
- la composition du milieu ambiant
- la pression du milieu ambiant

Toutes ces caractéristiques vont en effet déterminer les propriétés du plasma que l'on produira, et comme le but ultime de la LIPS est d'analyser l'émission spectrale du plasma (pour déterminer la composition du milieu), on comprend bien que la qualité de notre analyse sera fonction de tous ces paramètres expérimentaux. Ci-dessous, nous avons essayé de comprendre dans quelle mesure certains de ces facteurs influençaient les résultats de l'expérience.

### 3.1 Rôle de la durée du pulse

Nous savons que l'intensité d'un faisceau laser admet une distribution gaussienne, par conséquent, si on focalise un laser sur la surface d'un matériau, celle-ci ne sera pas affectée de la même manière selon que l'on se trouve en plein centre de la surface irradiée par le laser ou à son extrémité. Ce qui explique l'apparition de zones distinctes au niveau de la surface du matériau. En effet, si l'on schématise, nous observerons une région centrale, une région intermédiaire et une région extérieure.

- La région centrale correspond à l'endroit où il y a évaporation du matériau
- La région intermédiaire correspond à l'endroit où le matériau est en fusion
- La région extérieure correspond à un échauffement du matériau

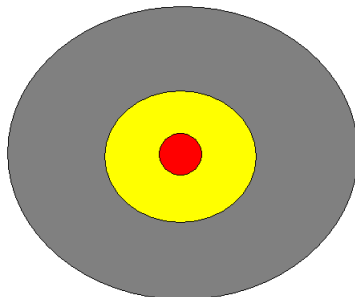


FIG. 3.1 – Visualisation des trois zones vues du dessus

Lorsque l'on réalise l'analyse d'un matériau via la technique LIPS, on désire généralement ne pas dégrader le matériau en question. De plus, on veut généralement limiter au maximum les effets thermiques, donc éviter de dissiper de l'énergie inutilement dans le matériau. On veut donc minimiser l'étendue des zones intermédiaire et extérieure si l'on reprend les appellations que nous avons utilisées ci-dessus. Pour cela, on utilisera des pulses laser très courts. En effet, si nous utilisons un laser en continu (ou un pulse très long), tout d'abord, nous aurions une grande dissipation d'énergie dans le matériau et ensuite, nous abîmerions davantage le matériau.

Par ailleurs, comme le but ultime de la manipulation est d'analyser le spectre d'émission du plasma afin de déterminer la composition du matériau que l'on étudie, on comprend bien qu'il faut laisser le plasma se désexciter

afin d'observer une émission caractéristique. En effet, si l'on utilise un laser continu, on excite davantage le plasma et nous n'observons donc aucune émission puisque le plasma est sans cesse excité. En fait, pour pouvoir observer une émission caractéristique, il faut que le temps séparant deux pulses laser soit au minimum égal au temps caractéristique de désexcitation des éléments constituant le plasma. Ce temps caractéristique de désexcitation dépendra bien entendu de la nature du matériau que l'on analyse.

### 3.1.1 Réflexion personnelle

Etant donné que le nombre de photons émis par le laser est une fonction croissante du temps, plus le pulse sera long, plus le nombre de photons émis sera important, et plus le nombre de particules excitées sera grand. Par conséquent, lorsque ces particules vont se désexciter, le nombre de transition caractéristique d'une raie particulière va certainement augmenter et donc l'intensité de chaque raie sera davantage grande  $\Rightarrow$  raies plus intenses. Donc la qualité du spectre au niveau de la lisibilité en tout cas sera meilleure. Cependant, il doit certainement y avoir des effets pervers, comme une trop grande dissipation d'énergie dans le matériau ou une dégradation du matériau (si on allonge le pulse). Il faut donc réaliser un compromis selon l'objectif poursuivi.

## 3.2 Rôle de la longueur d'onde $\lambda$ et effet thermique

L'énergie d'un photon de fréquence  $\nu$  est donnée par

$$E_{\text{photon}} = h\nu \quad (3.1)$$

où  $h$  est la constante de Planck.

Nous connaissons également la relation

$$c = \lambda\nu \quad (3.2)$$

liant la fréquence  $\nu$  à la longueur d'onde  $\lambda$ .

On voit donc grâce à (3.1) et (3.2) que l'énergie du photon émis par un laser de longueur d'onde  $\lambda$  est égale à

$$E_{\text{photon}} = h\frac{c}{\lambda} \quad (3.3)$$

On voit donc que plus la longueur d'onde du laser est petite, plus l'énergie des photons émis est grande.

On comprend donc que la longueur d'onde ne peut pas être quelconque. En effet, au dessus d'une certaine longueur d'onde propre à chaque élément chimique, les photons ne sont pas absorbés. Ces photons ne sont pas assez énergétiques. En effet, si l'atome est dans son état fondamental, il faut pour ioniser l'atome que

$$h\nu \geq (E_\infty - E_1)$$

où  $E_1$  est l'énergie correspondante à l'état fondamental de cet atome et  $E_\infty$  l'énergie d'ionisation de cet atome.

En outre, étant donné les températures très élevées qui sont atteintes au niveau de la surface du matériau et dans le plasma, de l'ordre de 10000 K, nous nous sommes demandé quel était le phénomène dominant dans la formation des ions du plasma. Est-ce la longueur d'onde du laser ou l'effet thermique ?

Dans certains articles, nous avons pu lire que les collisions entre les atomes et d'autres particules, telles que les électrons ou d'autres atomes, peuvent exciter les atomes ou les ioniser en prélevant sur l'énergie cinétique de la particule qui entre en collision avec l'atome. Ce mécanisme ne peut évidemment avoir lieu qu'à partir de très hautes températures étant donné que l'agitation thermique est une fonction croissante de la température.

Pour avoir une idée grossière du rôle de l'effet thermique dans la formation des ions, nous avons réalisé le petit calcul suivant

$$E = kT$$

Nous trouvons une énergie de l'ordre de l'eV. Par conséquent, on peut penser que l'effet thermique permet également d'augmenter la concentration des ions dans le plasma. Malheureusement, nous ne pouvons dire avec certitude quel est l'effet dominant mais d'après les discussions que nous avons eues, nous dirions qu'il s'agit de la longueur d'onde.

Nous avons également trouver une relation liant la longueur d'onde et la masse de matériau éjectée par seconde et par centimètre carré, celle-ci prend la forme suivante

$$m = 110(F_a)^{\frac{1}{3}} 10^{14} (\lambda)^{\frac{-4}{3}} \quad (3.4)$$

où  $m$  est la masse éjectée ( $kg/s.cm^2$ ),  $F_a$  est le flux absorbé ( $W/m^2$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde (nm).

On voit donc grâce à la relation (3.4) que plus la longueur d'onde est petite, plus la masse de matière éjectée sera importante.

### 3.3 Désexcitation du plasma et fenêtre d'observation

Lorsque le pulse laser se termine, le plasma peut commencer à se désexciter. Etant donné que deux phénomènes interviennent au cours de la désexcitation du plasma, nous allons scinder en deux phases notre explication.

#### Première phase

La première phase se produit pendant les quelques premières centaines de nanosecondes suivant la fin du pulse laser. Le plasma commence donc à se désexciter. Le phénomène caractérisant la première phase est en fait une émission spectrale continue, c'est-à-dire que l'on observe un spectre continu. Ce phénomène est plus connu sous le nom de **bremsstrahlung**. Expliquons en quelques mots à quoi est due cette émission continue.

Au sein du plasma, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, nous avons une grande densité d'ions et d'électrons. Les électrons étant en mouvement et subissant de nombreuses collisions, ont des vitesses très différentes et donc des énergies cinétiques différentes. Par conséquent, si l'on regarde l'énergie des photons émis lorsque les électrons retombent sur un niveau  $E_i$  quelconque, on constate qu'ils présentent une large gamme d'énergie quasi continue. Cela est bien sûr dû au fait que les électrons sont en très grand nombre et qu'ils ont quasiment tous des vitesses différentes. Rappelons que la formule donnant l'énergie du photon émis sera donnée par

$$h\nu = (E_\infty + E_{cin}) - E_i \quad (3.5)$$

où  $E_\infty$  est l'énergie d'ionisation,  $E_{cin}$  est l'énergie cinétique de l'électron libre,  $E_i$  représente l'énergie du niveau sur lequel l'électron retombe et  $h\nu$  représente l'énergie du photon émis.

Bien sûr, en plus du fait que les électrons ont des énergies cinétiques différentes, ils vont retomber sur des niveaux d'énergie différents. Par conséquent, l'addition de ces deux phénomènes va produire une émission spectrale continue.

Voici une petite illustration de la phase 1.

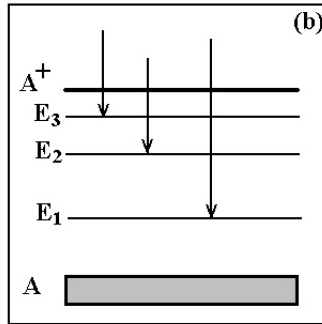


FIG. 3.2 – Première phase

Etant donné que pour reconnaître un élément chimique, on a besoin d'un spectre discret qui lui est caractéristique, cette première phase ne nous renseignera donc pas sur la composition du matériau que l'on analyse, on va donc obstruer le détecteur pendant cette première phase.

### Deuxième phase

La deuxième phase a lieu juste après l'émission du fond continu. Elle dure quelques microsecondes. Voici une petite figure illustrant cette deuxième phase.

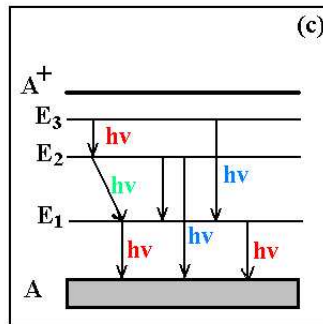


FIG. 3.3 – Deuxième phase

Expliquons en quelques mots en quoi consiste cette deuxième phase.

A la fin de la première phase, les électrons se trouvent donc sur différents niveaux d'énergie. Ces électrons sont alors dans un état métastable. A ce

stade, l'atome est toujours dans un état excité. Ensuite, les électrons vont transiter vers des états de plus basses énergies comme on peut le voir sur la figure (3.3). Il va en résulter l'émission de photons caractéristiques des transitions permises pour un élément chimique particulier. Les photons auront ici une énergie donnée par

$$h\nu = (E_i - E_f) \quad (3.6)$$

où  $E_i$  correspond au niveau d'énergie sur lequel se trouvait l'atome à la fin de la première phase et  $E_f$  correspond au niveau d'énergie sur lequel l'électron retombe à la fin de la deuxième phase.

Chaque type d'atome a des transitions qui lui sont propres. On obtient donc cette fois un spectre discontinu qui va permettre de caractériser les différents éléments qui composent le matériau que l'on analyse. En comparant le spectre que l'on va obtenir avec des spectres standards d'atomes bien connus, on va pouvoir facilement reconnaître les éléments se trouvant dans le matériau en question.

Dans le système de la LIPS, il faudra donc veiller à synchroniser la fenêtre d'observation (donc le moment où on observe l'émission spectrale du plasma) avec la phase numéro 2.

## Chapitre 4

# Spectromètre à échelle

Les spectromètres classiquement utilisés en spectroscopie atomique sont souvent limités à une petite plage spectrale (quelques dizaines de nm). On préfère donc travailler avec des spectromètres à échelle (aussi appelés spectromètres à dispersion verticale et horizontale) car ils permettent de balayer la totalité du spectre (200 nm à 900 nm) avec une résolution autour de  $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 10000$ .

En effet, on s'est rendu compte que la quasi totalité des éléments rencontrés dans la nature ont un spectre qui est compris entre 250 nm et 700 nm.

## Chapitre 5

# Les avantages et les inconvénients de la LIPS

### 5.1 Les avantages

- La LIPS est une technique non destructive, c'est-à-dire qu'elle n'endommage pas le matériau analysé, ou en tout cas, très très peu, non visible à l'échelle macroscopique.
- Analyse in-situ des matériaux. C'est-à-dire que l'analyse via LIPS ne demande pas une préparation de l'échantillon.
- On peut analyser le matériau à distance, ce qui se révèle très utile quand on travaille dans des milieux hostiles, par exemple pour l'exploration spatiale.
- La LIPS permet de faire une analyse en profondeur du matériau en concentrant le laser au même endroit. Ainsi, on creuse dans le matériau et on peut analyser les couches inférieures.
- L'analyse via LIPS est très rapide, elle nous permet de connaître la composition d'un matériau en quelques secondes.

### 5.2 Les inconvénients

Nous ne voyons pas énormément d'inconvénients à cette méthode si ce n'est que comme les autres techniques de spectroscopie, la LIPS est sujet à l'effet de matrice. Par ailleurs, cette technique d'analyse nécessite tout de même un dispositif assez coûteux mais généralement dans ce genre d'analyse, le budget est assez large (exploration spatiale).

## Chapitre 6

# Conclusion

En conclusion, nous dirions que la LIPS se révèle être un moyen d'analyse très puissant et précis. Son intérêt majeur, répétons-le, est qu'elle permet d'analyser tout type de matériau (solide, liquide, gaz, ...) dans tout type d'environnement et bien sûr, sans devoir préparer l'échantillon au préalable comme c'est le cas avec d'autres méthodes plus classiques de spectroscopie. De plus, elle permet d'avoir des résultats presque instantanés.

De plus, cette technique pourrait voir le jour dans de nombreuses entreprises, par exemple pour contrôler la qualité des eaux rejetées ou encore pour contrôler le taux de tel ou tel élément nocif dans un produit. En outre, grâce à la LIPS, on peut également suivre en temps réel la composition d'un matériau en cours de production. On voit donc que le nombre d'applications possibles de cette technique est énorme.

Par ailleurs, cette technique d'analyse évolue encore très rapidement, notamment au niveau de la durée des pulses laser. Dans ce travail, nous avons surtout parcouru des articles dans lesquels les scientifiques utilisaient des pulses laser de l'ordre de la nanoseconde mais il semblerait que la tendance actuelle soit d'utiliser des pulses laser de l'ordre de  $10^{-15}$  secondes (effets thermiques moindres). Cette technique d'analyse spectrale est toujours actuellement un sujet de recherche très actif. Par conséquent, les physiciens et ingénieurs ont encore de beaux jours devant eux.

# Bibliographie

- [1] Taesam KIM, Yoonyeol YOON : *Effect of Irradiation Wavelength on a Laser Induced Plasma, Journal of the Korean Physical society, vol 35, No. 3, 1999*
- [2] M. Kompistas, F.Roubani-Kalantzopoulou, I. Bassiotis, A. Diamantopoulou and A. Giannoudakous : *Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS) As an efficient method for elemental analysis of environmental samples , Proceedings of EARSel-SIG-Workshop LIDAR,2000*
- [3] Wikipedia : *Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Wikipedia*
- [4] GEOFFREY V.MARR : *Plasma Spectroscopy, Addison-Wesley, 1968*
- [5] C. GALLOU CEA / Saclay : *La LIBS, analyse les matériaux dans leur environnement, Article paru dans Photoniques N° 24 , Juillet-Août 2006*
- [6] Andrew I. Whitehouse : *Laser-induced breakdown spectroscopy and its application to the remote characterisation of hazardous materials, Article paru dans SPECTROSCOPY EUROPE Vol. 18 NO. 2, 2006*