

Université Mohammed Premier
Faculté des sciences
Département de physique
Laboratoire de Physique de la Matière et Rayonnement
Oujda

Mémoire de Master

La spectroscopie plasma induit par laser et ses applications

Soutenue le 29 septembre 2016

Présenté par :

Hassane HAMDAOUI

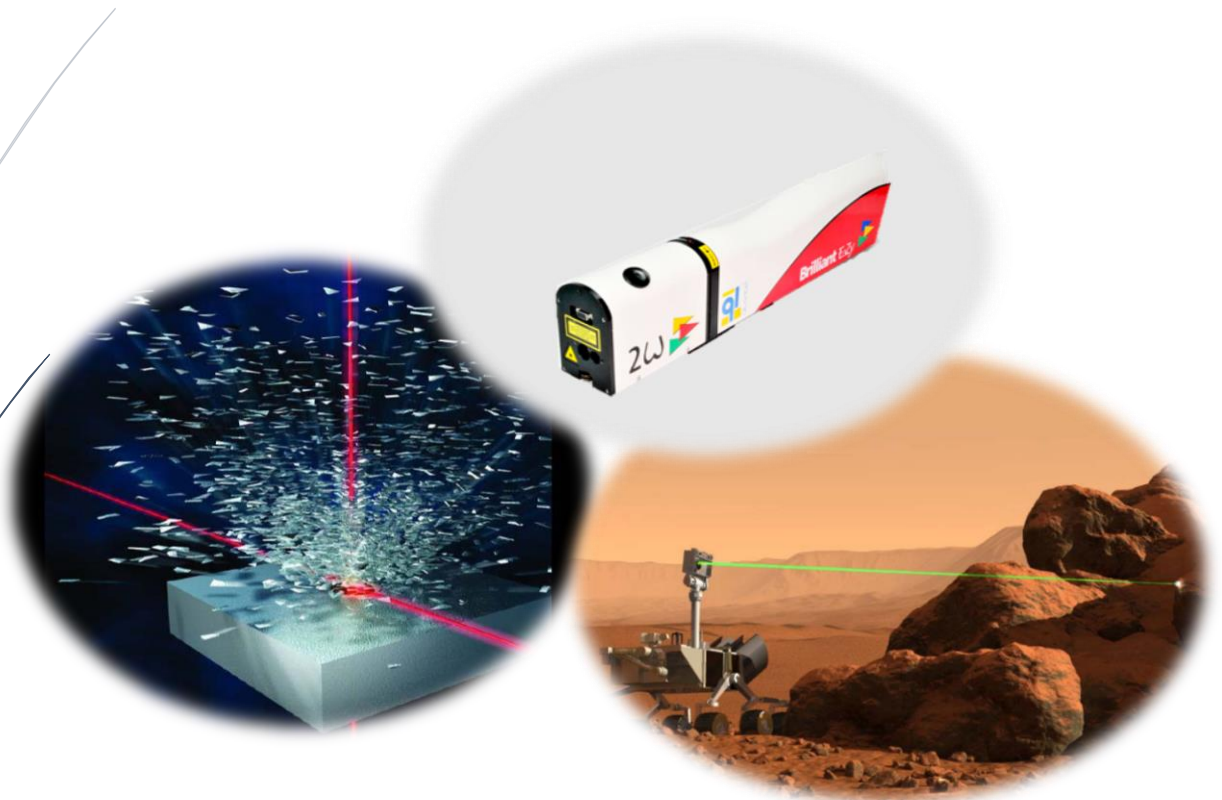
Encadré par :

M. Fouad FETHI

Membres du jury :

M. Hassan CHATEI

M. Abdeslem RRHIOUA



Remerciements

Ça serait injuste de commencer la rédaction de ce mémoire sans penser à ceux qu'ont contribué de proche ou de loin dans sa réalisation pour cela :

Je tiens vivement à remercier tout d'abord Monsieur FETHI Fouad d'avoir accepté de m'encadrer le long de ce semestre, pour le temps qu'il a consacré pour répondre à mes questions, pour ses conseils avisés et ses remarques qu'ont permis l'achèvement de ce travail.

Je voudrais également adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

J'en profite de cette occasion pour exprimer ma gratitude à mes chers professeurs pour leurs apports, soutiens et présences au bout des deux années du master.

Je tiens également à remercier les doctorant(e)s du laboratoire pour leurs bienveillances et leurs chers conseils.

Merci également à mes collègues du master pour ces deux merveilleuses années

Je tiens également à remercier mes parents, mes frères et sœurs de m'avoir encouragé et supporté depuis mes premiers pas à l'école jusqu'au moment.

Enfin je remercie vivement tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma totale gratitude.

Table des matières

Table des matières	1
Table des illustrations	3
Introduction	4
Chapitre I : Présentation générale	6
1. Histoire et enjeux.....	6
2. Principe de LIBS	7
3. Avantages et limites de LIBS	8
3.1. Avantages de LIBS.....	8
3.2. Limites de LIBS	9
4. Domaines d'application.....	11
4.1. Industrie.....	11
4.2. Environnement	12
4.3. Médecine et biologie	13
4.4. Sécurité.....	14
4.5. Archéologie	14
4.6. Exploration de l'espace	14
4.7. Autres	15
Chapitre II : Formation du plasma	16
1. Interaction matière laser	16
2. L'ablation	16
3. La création du plasma.....	17
4. L'absorption du plasma	17
4.1. L'onde de combustion entretenue par laser	17
4.2. L'onde de détonation entretenue par laser	18
4.3. L'onde de radiation entretenue par laser	19
5. L'émission du plasma.....	20
6. Lois fondamentales.....	20
Chapitre III : Instrumentation	24
1. Le laser	24
1.1. Définition.....	24
1.2. Principe de fonctionnent.....	24
1.3. Les types de laser.....	25

2. Le spectromètre	26
3. La fibre optique	27
4. Autres	27
Chapitre IV : Application.....	28
Motivation	28
1. Application à un échantillon gazeux	28
1.1. Matériels et méthodes.....	28
1.2. Résultat et discussion	29
1.3. Evaluation de température et densité électronique verticalement	29
1.4. Evaluation de température et densité électronique horizontalement	33
2. Application à un échantillon liquide.....	35
2.1. Matériels et méthodes.....	35
2.2. Résultat et discussion	36
3. Application à un échantillon solide	36
3.1. Matériels et méthodes.....	36
3.2. Résultat et discussion	39
Conclusion.....	55
Bibliographie	56

Table des illustrations

Figure 1 : Evolution du nombre de publication sur LIBS au cours des années	6
Figure 2 : Schéma principe de LIBS	7
Figure 3 : Effet de l'auto-absorption sur une raie de Calcium	9
Figure 4 : Chaîne de production de l'acier et champs d'application de LIBS	12
Figure 5 : Extraction des échantillons de sol pollué.....	13
Figure 6 : Echantillons du sol prêt pour l'analyse LIBS	13
Figure 7 : Schéma regroupant les possibilités d'analyse LIBS en médecine.....	13
Figure 8 : Vue d'artiste du rover sur la planète Mars.....	14
Figure 9 : Les principaux outils possédés par le rover dont la ChemCam est incluse.....	15
Figure 10 : Une des trois gammes spectral couverte par ChemCam	15
Figure 11 : L'effet ablation du à une impulsion laser dans un métal de 10 μ m d'épaisseur.....	16
Figure 12 : Schéma d'une onde de combustion entretenue par laser	18
Figure 13 : Schéma d'une onde de détonation entretenue par laser.....	19
Figure 14 : Schéma d'une onde de radiation entretenue par laser.....	19
Figure 15 : Niveaux de transition et émission stimulée	25
Figure 16 : Schéma principe d'un spectromètre.....	26
Figure 17 : Composition d'une fibre optique	27
Figure 18 : Schéma d'expérience LIBS sur l'air	28
Figure 19 : Spectre obtenu lors d'application de LIBS pour l'air	29
Figure 20 : Schéma du diagnostic du plasma verticalement	30
Figure 21 : Tracé de Boltzmann	31
Figure 22 : Evaluation de la température en fonction de la distance verticalement.....	32
Figure 23 : Evaluation de la densité électronique en fonction de la distance verticalement....	32
Figure 24 : Schéma du diagnostic du plasma horizontalement	33
Figure 25 : Evaluation de la température en fonction de la distance horizontalement	34
Figure 26 : Evaluation de la Densité électronique horizontalement	34
Figure 27 : Schéma d'expérience LIBS pour l'eau de robinet	35
Figure 28 : Spectre obtenu pour l'eau de robinet	36
Figure 29 : Tubes d'extraction de sol.....	37
Figure 30 : Echantillons pris de chaque côté de chaque tube.....	37
Figure 31 : Région d'extraction des sols	38
Figure 32 : Roche 1	38
Figure 33 : Roche 2	38
Figure 34 : Schéma d'expérience LIBS pour l'analyse d'échantillon solide ; sol et roches....	39
Figure 35 : Spectre LIBS du sol Marchica partie haute	40
Figure 36 : Spectre LIBS du sol Marchica partie basse	41
Figure 37 : Spectre LIBS du sol Kariat position 1 partie haute	42
Figure 38 : Spectre LIBS du sol Kariat position 1 partie basse	43
Figure 39 : Spectre LIBS du sol Kariat position 2 partie haute	44
Figure 40 : Spectre LIBS du sol Kariat position 2 partie basse	45
Figure 41 : Spectre LIBS du sol Oued Aarid partie haute	46
Figure 42 : Spectre LIBS du sol Oued Aarid partie basse	47
Figure 43 : Spectre LIBS du sol Oued Selouane partie haute	48
Figure 44 : Spectre LIBS du sol Oued Selouane partie basse.....	49
Figure 45 : Spectre LIBS du sol Selouane lagune partie haute	50
Figure 46 : Spectre LIBS du sol Selouan lagune partie basse.....	51
Figure 47 : Spectre LIBS de la Roche 1	52
Figure 48 : Spectre LIBS de la Roche 2	53

Introduction

La spectroscopie plasma induit par laser est généralement considérée comme l'étude de l'émission ionique et atomique du plasma généré à partir de l'impulsion laser. Son principe consiste à focaliser un faisceau laser intense sur le matériau à analyser de manière à produire un plasma. L'émission du plasma d'ablation est ensuite analysée en utilisant la spectroscopie optique dans le domaine de l'UV-visible voire le proche infrarouge dans certaines applications. Cette technique est manifestement connue sous l'acronyme LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). La majorité des travaux en LIBS ont été faits pour l'étude des échantillons solides mais la technique a été également appliquée aux échantillons liquides et gazeux. En effet LIBS peut fournir l'information sur l'existence de n'importe quel élément chimique à partir de n'importe quel matériel dans n'importe quel environnement. LIBS a trouvé le succès dans l'analyse des métaux, le sol, le verre, les os, les plantes, la poudre des explosifs, elle a été évaluée dans des différentes conditions atmosphériques, dans le fond des océans, et dans le sol aride de Mars. La non nécessité de préparation de l'échantillon et la possibilité de faire l'analyse en temps réel font de LIBS une solution potentielle dans un large domaine d'application. Par ailleurs, l'instrumentation en LIBS est relativement simple, elle peut être rendue robuste, portable et peut être déployée normalement dans n'importe quel environnement physique, incluant les milieux dangereux. Seul un accès optique à l'échantillon est nécessaire, et les mesures peuvent être effectuées à des distances de plusieurs dizaines de mètres. L'analyse des données est rapide et le fonctionnement d'un instrument LIBS peut être facilement automatisé. Cependant malgré ses caractéristiques attrayantes LIBS souffre d'un certain nombre de problèmes à savoir sa performance au niveau de précision et des effets de matrice physiques et chimiques et la représentativité de la composition du plasma par rapport à la composition de l'échantillon.

Le but de ce travail est d'appliquer la technique LIBS à un ensemble d'échantillons et d'essayer dans les cas de l'air d'évaluer la température (T_e) et la densité électronique (N_e) du plasma résultant de l'ablation, dans le cas du liquide nous avons essayé de trouver le montage convenable pour la réussite de l'acquisition et dans le cas des solides c'est la détermination de la composition chimique des échantillons. Pour y parvenir ce mémoire est constitué de quatre chapitres le premier nous donne les informations nécessaires sur la technique, son principe et ses diverses applications, le deuxième cite les différents phénomènes physiques qui ont lieu dans

le plasma, le troisième est consacré au matériel utilisé dans la technique LIBS principalement le laser et le spectromètre, le quatrième récapitule les résultats des différents travaux que nous avons effectués au sein du laboratoire et finalement on clôt ce mémoire par une conclusion rapportant les différentes constatations et connaissances acquises le long de ce travail.

Chapitre I : Présentation générale

1. Histoire et enjeux

Née immédiatement après l'invention du laser en 1960, LIBS a été développée au fur et à mesure du développement du laser depuis 1980 la technique devient de plus en plus utilisable. Cependant avant 1980 le laser et les outils spectroscopiques associés (spectromètre, détecteur...) n'étaient pas d'une sensibilité et robustesse agréables comparés aux autres techniques telles qu'ICP (Inductively Coupled Plasma) ou le plasma en flamme. Pendant ce temps le laser était utilisé pour ablater l'échantillon et ensuite introduire la matière vaporisée dans une de ces techniques, mais la plupart du temps LIBS était limitée par le coût et la mauvaise performance des détecteurs. Le premier instrument basé sur l'ablation laser a été commercialisé en 1967 par Zeiss, Jarrel-Ash, et JEOL, cet instrument a été rapidement accusé de non fiabilité. Depuis ce temps plusieurs publications scientifiques ont fait de l'ablation laser leurs objets surtout en Russie. En 1980 au laboratoire national de Los Alamos le terme LIBS fait son apparition grâce aux mesures résolues temporellement faites par Cremers et Radziemski. La figure (Figure 1) ci-dessous met en évidence l'augmentation de nombre de publication citant LIBS dans les années précédentes [1]

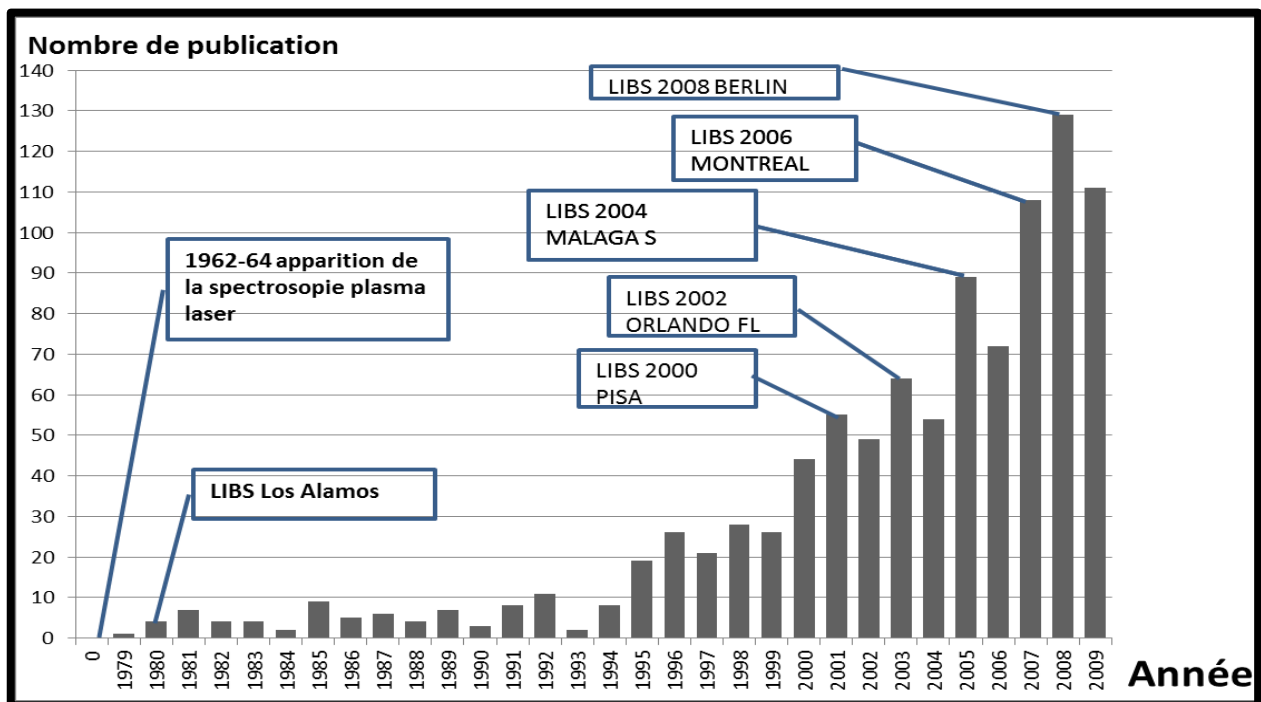


Figure 1 : Evolution du nombre de publication sur LIBS au cours des années

La suite des congrès a eu lieu respectivement à Memphis 2010, Louxor 2012, Pékin 2014 et en 2016 le congrès va avoir lieu en Chamonix (France).

2. Principe de LIBS

Le principe de la spectroscopie LIBS consiste à focaliser une impulsion lumineuse énergétique sur un échantillon (solide, liquides, gaz, ou aérosols) et à analyser les spectres de l'émission lumineuse du plasma produit par l'ablation de celui-ci à l'aide d'un dispositif de collection de lumière renvoyant cette dernière dans un spectromètre (Figure 2).

L'analyse LIBS se décompose en trois grandes étapes : l'ablation laser, l'expansion du plasma et la collecte du signal émis par le plasma. La présence de la vapeur de plasma, dont le taux d'ionisation va déterminer sa capacité d'absorption, influence grandement la façon dont le laser interagit avec la cible. L'efficacité d'ablation est déterminée d'une part par l'interaction entre le faisceau laser et la cible et d'autre part par l'interaction entre le faisceau et le plasma.

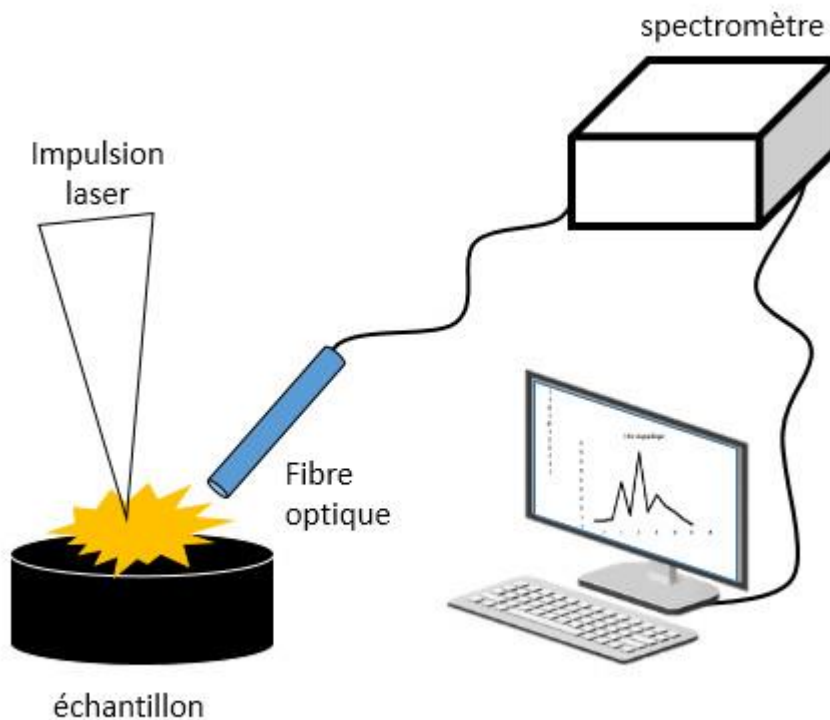


Figure 2 : Schéma principe de LIBS

3. Avantages et limites de LIBS

3.1. Avantages de LIBS

La technique LIBS présente beaucoup d'avantage par rapport aux autres techniques d'analyse spectroscopique ces avantages sont les suivants :

- Une technique rapide

On désigne par une technique rapide le fait qu'une expérience LIBS ne dure pas longtemps pour obtenir le spectre souhaité

- Multi élémentaire

La technique LIBS peut détecter la majorité des éléments de la table périodique et même quelques bandes moléculaires telles que CN et C₂

- Analyse à distance

La technique LIBS offre l'avantage d'une analyse à distance sans entrer en contact directe avec l'échantillon ou encore plus avec le milieu où se trouve l'échantillon grâce au développement de LIBS portable et des robots pour commande à distance

- Applicable à tous les états de matière

Peu de techniques d'analyse peuvent offrir ce prestige la technique LIBS permet d'analyser la matière dans ses différents états gaz liquide ou solide

- Une préparation minimale de l'échantillon

Dans la plupart des cas une expérience LIBS ne nécessite pas de préparation de l'échantillon sauf si l'utilisateur vise d'améliorer ses résultats en ayant recours à un raffinage ou purification de l'échantillon pour éviter le plus possible les effets de matrice et l'encombrement des spectres

- Technique portable

Un autre avantage majeur de la technique vient du fait que cette technique est applicable au laboratoire et sur le terrain grâce au développement d'instrument de plus en plus compact ce qui rend la tâche facile pour l'expérimentateur.

- Technique quasi destructive

La technique LIBS ne détruit pas l'échantillon dans son état global mais elle peut affecter quelques micromètres de sa surface à cause de l'ablation

- Analyse en temps réel

L'acquisition de l'information se fait en même temps que l'expérience.

3.2. Limites de LIBS

Malgré tous ses avantages la technique LIBS a certaines limites qui concernent principalement sa précision comparée aux autres techniques de référence

- L'auto-absorption

Lorsqu'il y a auto-absorption d'une raie, c'est-à-dire que les photons émis sont réabsorbés dans le plasma, on observe une distorsion ainsi qu'un élargissement de la raie d'émission. Dans le cas où les raies sont émises du centre chaud du plasma et sont réabsorbées dans les frontières plus froides et si la résolution spectrale du système est assez élevée, l'auto-absorption de la raie d'émission est clairement visible sur le spectre puisqu'un creusement au centre de la raie est observé (Figure 3). Dans ce cas, on dit que la raie d'émission est auto-inversée. L'auto-absorption de la raie d'émission est alors incontestable. Cependant, ce phénomène est généralement observé dans les couches homogènes du plasma et ne génère qu'une légère distorsion de la raie d'émission qui n'est pas évidente à repérer. Ce phénomène est d'autant moins présent que la taille du plasma et la concentration de l'élément considéré sont faibles [2].

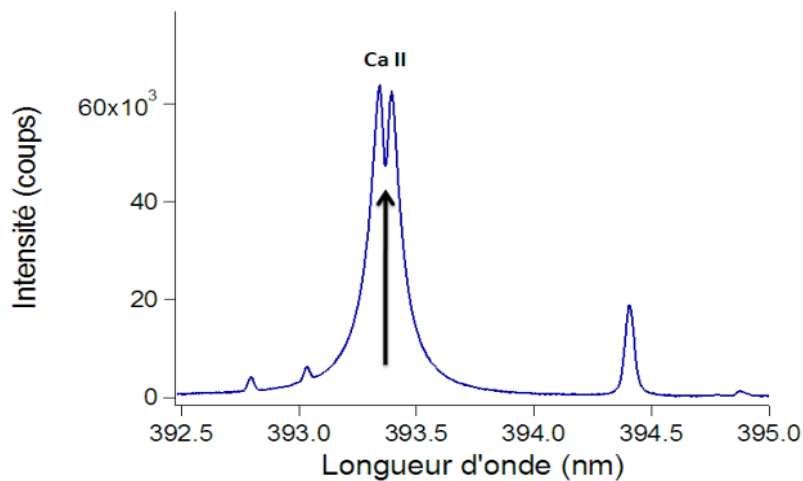


Figure 3 : Effet de l'auto-absorption sur une raie de Calcium

- Les effets de matrice

Tout comme d'autres techniques analytiques, la spectroscopie LIBS souffre d'effets matrice. On appelle « effet matrice » le fait que le signal d'un élément ne soit pas le même dans deux échantillons de matrices différentes alors qu'il est présent à la même concentration. Il existe deux sortes d'effets matrice :

- ✓ Les effets matrice physiques

Ils dépendent des propriétés physiques de l'échantillon et interviennent donc au cours de l'étape d'ablation. Comme vu précédemment lors de l'ablation, l'échantillon absorbe d'abord le rayonnement laser puis est chauffé jusqu'à être fondu et vaporisé [2].

Ainsi les propriétés d'absorption, de conductivité thermique et la température de vaporisation de l'échantillon influent sur l'étape d'ablation et donc sur la masse totale de matière vaporisée lors du tir laser. Il est évident que ces propriétés physiques étant différentes d'un échantillon à un autre, la quantité de matière ablatée est aussi différente d'un échantillon à un autre même si les conditions expérimentales d'ablation sont exactement identiques.

✓ Les effets matrice chimiques

On parle d'effet matrice chimique lorsque la présence d'un élément affecte l'émission d'un autre élément. L'intensité d'émission d'une espèce ionisée peut diminuer en présence d'une espèce facilement ionisable par exemple. La spéciation peut également être à l'origine de tels effets. La spéciation d'un élément définit la nature des atomes auxquels est lié cet élément [2].

Ces effets matrice peuvent fortement affecter les courbes d'étalonnage et donc les performances analytiques de la technique. Ils mettent en évidence l'importance de construire des courbes d'étalonnage avec étalons de même matrice que l'échantillon inconnu (en anglais ces étalons sont appelés « matrix-matched standards »). Il est cependant possible de corriger ces effets matrice grâce à différentes méthodes de normalisation [2].

La représentativité de la composition du plasma

La question de la représentativité en LIBS se pose tout naturellement : la composition du plasma est-elle représentative de la composition de l'échantillon ? Autrement dit, le plasma contient-il les mêmes éléments que l'échantillon et dans les mêmes proportions ? En règle générale, dans des conditions classiques d'ablation, le plasma n'est effectivement pas représentatif de la composition de l'échantillon. Deux phénomènes peuvent expliquer ce manque de représentativité [2]. La première explication peut être tout simplement l'hétérogénéité de composition de l'échantillon. 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, 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. La présence d'une couche d'oxydation sur un échantillon de métal par exemple constitue une hétérogénéité. Elle peut être retirée par un polissage ou des pré-tirs laser [2].

- La répétabilité

La répétabilité est une grandeur importante en chimie analytique car elle impacte directement sur le résultat quantitatif. La répétabilité du signal LIBS est affectée par un grand nombre de paramètres. Elle varie énormément selon les conditions expérimentales et surtout selon les échantillons. Les fluctuations d'énergie par impulsion du laser sont une des causes de la variabilité du signal LIBS. L'énergie par impulsion n'est pas un paramètre fixe, chaque impulsion possède une valeur d'énergie différente. C'est une grandeur qui possède une distribution autour d'une valeur moyenne. La plupart du temps, l'écart de cette distribution est faible et ne contribue que très peu à la variabilité totale du signal [2].

En règle générale, c'est l'échantillonnage de l'ablation qui contribue en forte proportion à la dégradation de la répétabilité du signal. L'hétérogénéité de distribution (latérale et en profondeur) les défauts de surface et les conditions de focalisation sont les plus grandes sources de variation du signal.

4. Domaines d'application

4.1. Industrie

Le progrès récent dans la sensibilité et le traitement de signal a permis d'ouvrir une large fenêtre pour LIBS dans l'industrie en tant qu'outil de control de qualité des produits exigé par les cahiers de charge tels que dans le cas de fabrication et traitement d'acier.

En effet à partir de LIBS on peut déterminer la composition de l'acier durant les différentes étapes de sa production [3].

Cette opération va permettre la maintenance et le control de la qualité de l'acier au fur et à mesure de sa production.

La figure ci-dessous (Figure 4) montre les champs d'application de LIBS dans une chaine industrielle

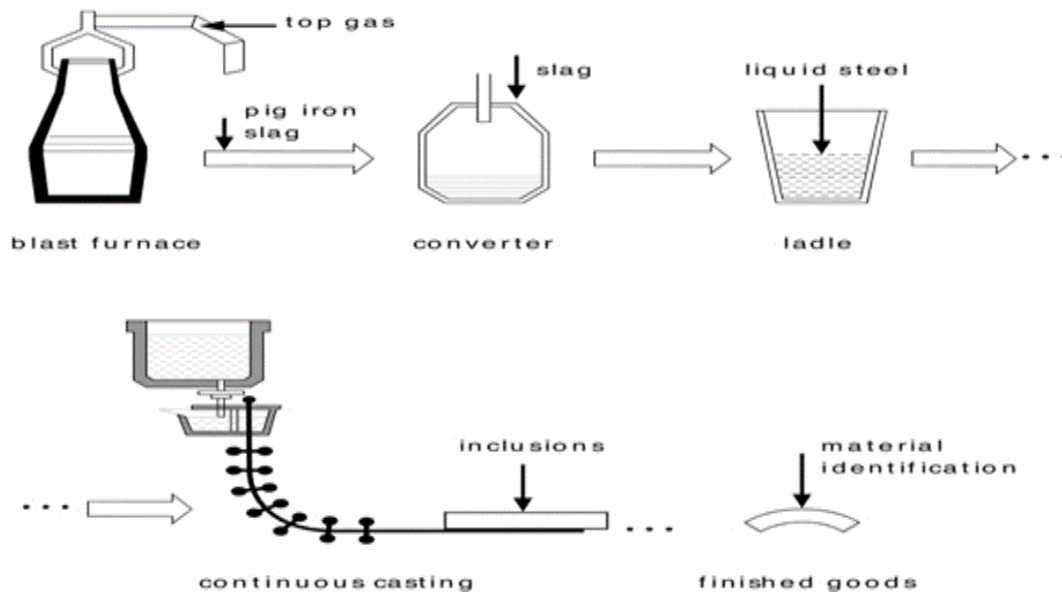


Figure 4 : Chaine de production de l'acier et champs d'application de LIBS

4.2. Environnement

Le développement de LIBS portable a permis de donner à cette technique l'opportunité de conquérir certaines techniques dans ce domaine de détection des polluants dans l'environnement que ça soit dans l'air ou le sol (Figure 5 ,Figure 6) ou l'eau plusieurs travaux ont fait de leur objet de telle ou telle tentatives et qui ont eu des résultats encourageants [4] [5] [6] [7] .



Figure 5 : Extraction des échantillons de sol pollué



Figure 6 : Echantillons du sol prêt pour l'analyse LIBS

4.3.Médecine et biologie

La technique LIBS est aussi applicable dans ce domaine en tant que outils de détermination des constituants des matières biologiques ou de détermination de qualité des produits médicaux ou bien agroalimentaire. Le schéma en dessous (Figure 7) montre les principales possibilités d'application de LIBS dans ce domaine [8] [9].

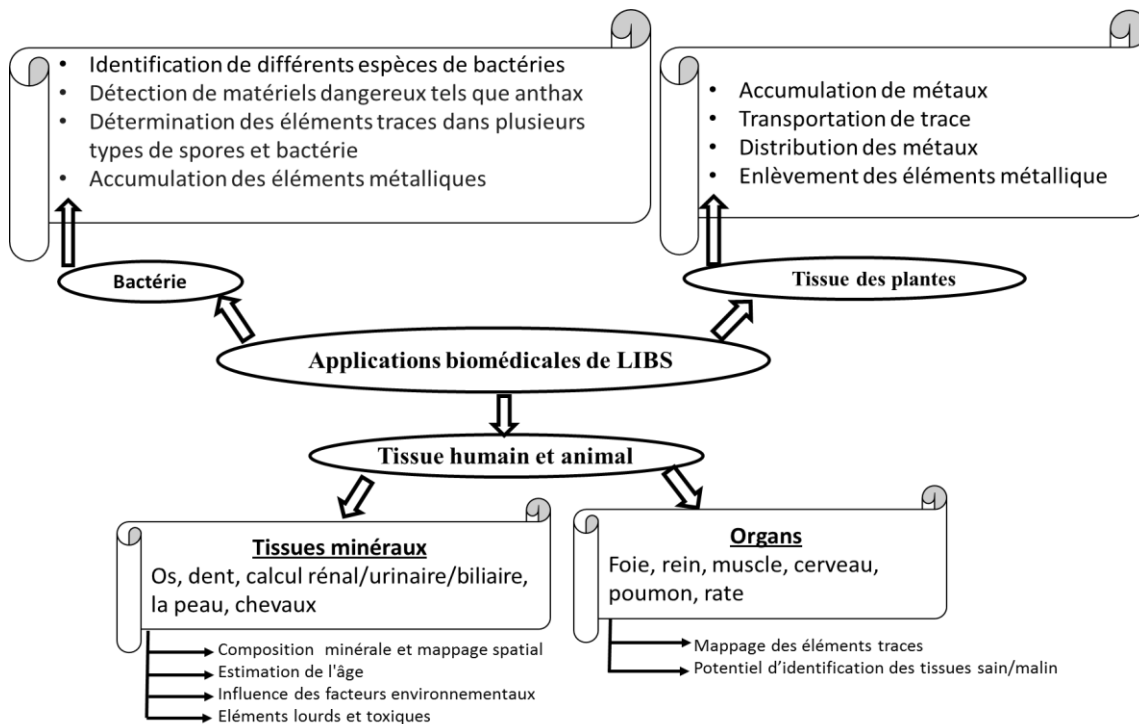


Figure 7 : Schéma regroupant les possibilités d'analyse LIBS en médecine

4.4.Sécurité

La technique LIBS offre également la possibilité de détection des éléments nucléaire dans les armes ou dans les terrains de guerre elle est également adaptée à l'identification des indices dans les scènes de crimes [10] [11]

4.5. Archéologie

En archéologie LIBS peut être utilisé comme outil d'identification et d'analyse des fossiles ou des pierres venant d'une époque antérieure afin d'extraire un maximum d'information sur leurs origines et leurs composition [12] [13].

4.6.Exploration de l'espace

Parmi les méthodes d'analyse connues, la LIBS est la seule à posséder des caractéristiques compatibles avec le cahier des charges extrêmement ambitieux du projet de la NASA [14]. L'objectif était d'équiper le rover Curiosity (Figure 8, Figure 9) d'un outil d'analyse à distance de la composition des roches martiennes, donnant à l'équipe en charge du pilotage au quotidien de Curiosity, une capacité de prise de décision quant aux déplacements, selon les résultats obtenus en temps quasi réel.

Reste a noté que le rover est arrivé à Mars en 6 Aout 2012 et parmi les résultats qui ont été publié on trouve le spectre dans la Figure 10 .

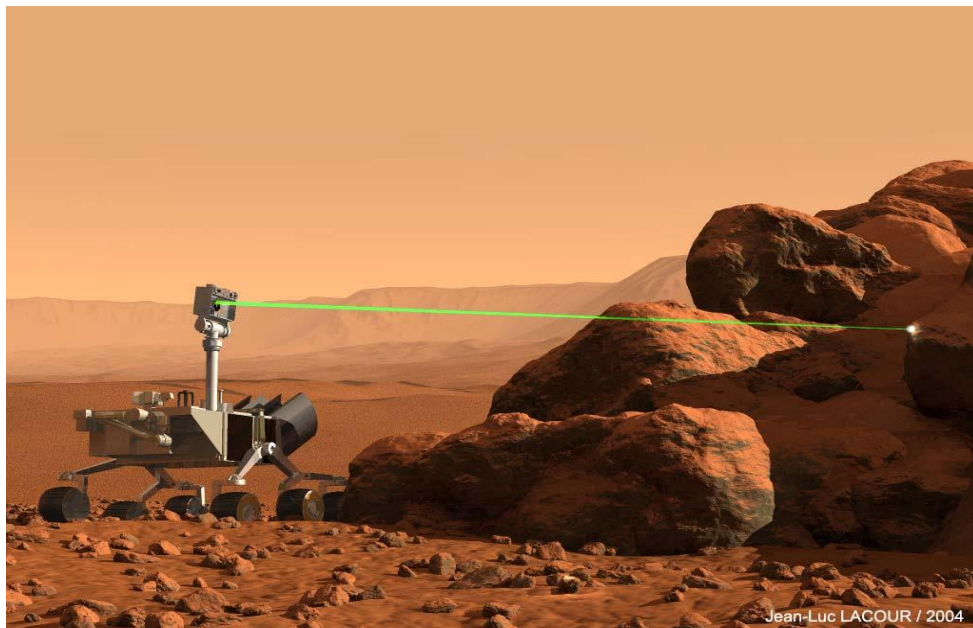


Figure 8 : Vue d'artiste du rover sur la planète Mars

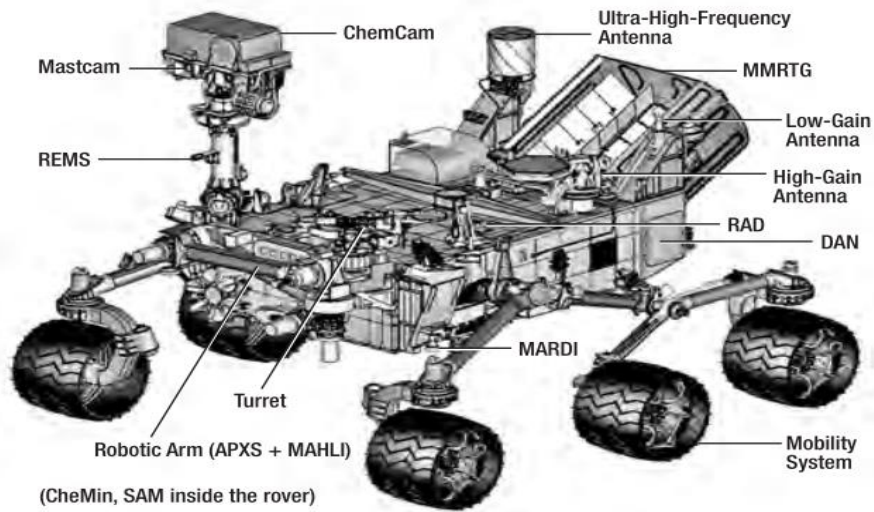


Figure 9 : Les principaux outils possédés par le rover dont la ChemCam est incluse

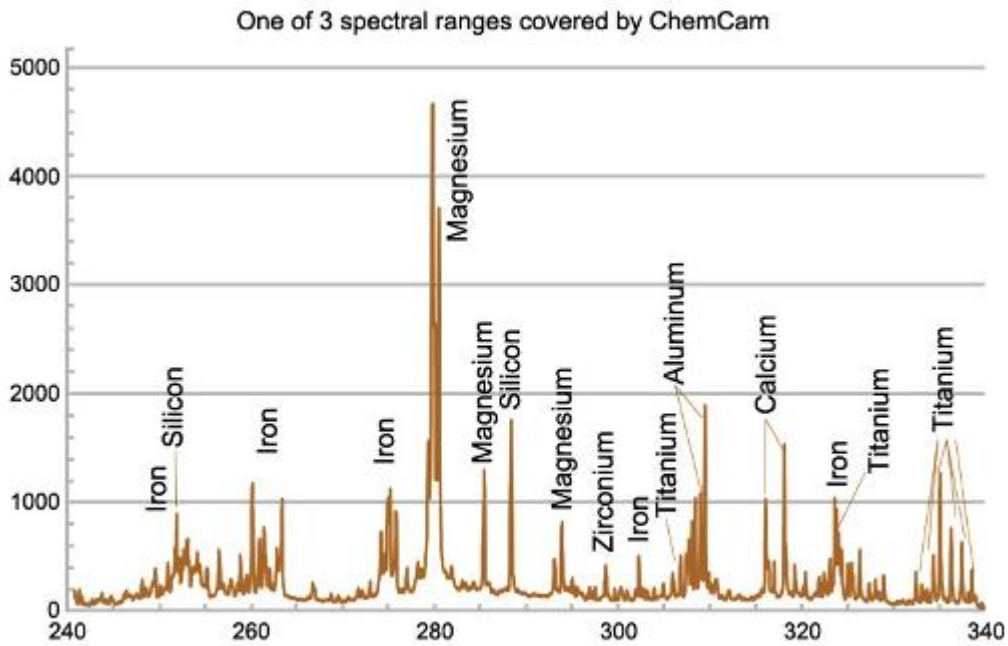


Figure 10 : Une des trois gammes spectrales couvertes par ChemCam

4.7. Autres

La technique LIBS a été également appliquée à plusieurs types d'analyse tels que la qualité des aliments comme le lait et la qualité des produits chimiques et la mesure de leur pureté, elle a été appliquée à l'identification des polymères et leur classification [15] [16].

Chapitre II : Formation du plasma

1. Interaction matière laser

Lorsque le faisceau atteint la cible, les électrons libres présents dans le matériau interagissent avec l'onde électromagnétique. En absorbant les photons du faisceau, ces électrons réémettent une partie de l'énergie cinétique sous forme de rayonnement. Le faisceau est alors réfléchi. De l'énergie est également cédée par collision électron-électron et électron-phonon dans le matériau ce qui conduit à l'augmentation de la température du réseau. Une fraction de l'énergie incidente est donc réfléchi par le matériau et l'autre est absorbée.

L'interaction entre le laser et la matière dépend de nombreux paramètres :

- Caractéristiques du laser (longueur d'onde, énergie, forme spatiale et temporelle du faisceau)
- Propriétés du matériau (absorption, conductivité thermique, températures d'évaporation et de fusion)

2. L'ablation

Lorsqu'une impulsion laser de forte puissance impacte la surface d'un matériau, l'irradiation mène à la perte de matière (phénomène d'ablation). La matière ablatée exerce une pression sur l'atmosphère environnante et conduit à la formation d'une onde de choc. Durant ce processus, différents phénomènes entrent en jeu tels qu'un échauffement rapide et local, la fusion et l'évaporation de la matière. Grâce à l'interaction laser-matière, une vapeur chaude et dense est formée au-dessus de la cible.

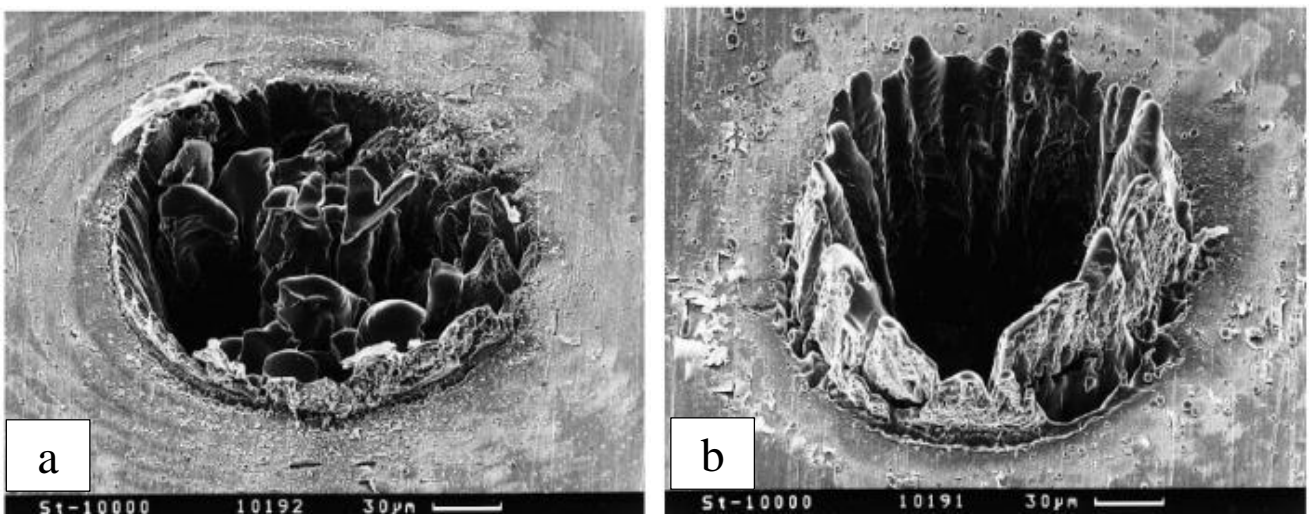


Figure 11 : L'effet ablation du à une impulsion laser dans un métal de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur pour a : $80\text{ ps } 900\text{ }\mu\text{J } F=3,7\text{ J/cm}^2$ et pour b : $3,3\text{ ns } 1\text{ mJ } F=4,2\text{ J/cm}^2$

3. La création du plasma

Une fois la vapeur créée au-dessus de l'échantillon, elle est ensuite ionisée. Il existe deux mécanismes principaux pour l'ionisation des espèces dans le plasma et donc la génération d'électrons :

- L'ionisation par impact électronique : les électrons absorbent les photons incidents et sont ainsi accélérés pour entrer en collision avec les atomes neutres. Si l'énergie absorbée par les électrons est suffisante, ceux-ci peuvent ioniser une espèce neutre et libérer ainsi un électron. Ce phénomène est un processus en cascade et est appelé Bremsstrahlung inverse.

- L'ionisation multiphotonique : il s'agit de l'absorption simultanée de plusieurs photons pour provoquer l'ionisation d'une espèce.

Ces deux phénomènes déclenchent une ionisation par avalanche de la vapeur et ainsi la formation de ce que l'on appelle le plasma.

4. L'absorption du plasma

Le plasma se propage comme une onde d'absorption supersonique de la cible vers le faisceau incident. On dit que le plasma est une onde d'absorption entretenue par laser.

On distingue trois types d'ondes d'absorption correspondant à trois niveaux d'irradiance. Ces trois régimes diffèrent de par les propriétés d'opacité et de transfert d'énergie du plasma vers l'atmosphère ambiante :

4.1. L'onde de combustion entretenue par laser

Ce type d'onde (Figure 12) apparaît pour de faibles irradiances (de quelques dizaines de kW.cm^{-2} à des dizaines de MW.cm^{-2} pour un laser CO_2) et se propage à des vitesses subsoniques. Le plasma reste alors confiné près de la surface par le gaz choqué. Le choc précurseur, transparent au faisceau incident, est séparé de la zone d'absorption couplée au plasma par une couche de vapeur. La propagation d'une onde LSC est assurée par la conduction thermique du plasma chaud vers le gaz froid situé devant celui-ci. Ce processus s'effectue couche par couche.

La zone d'absorption se propage plus lentement que l'onde de choc.

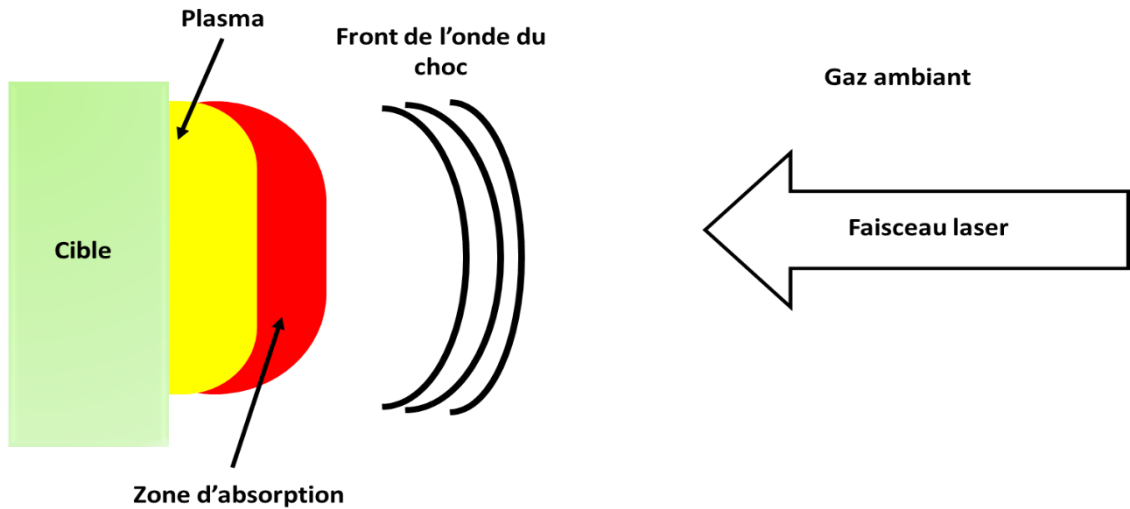


Figure 12 : Schéma d'une onde de combustion entretenue par laser

4.2. L'onde de détonation entretenue par laser

A plus forte irradiance, le plasma devient fortement ionisé. Le choc précurseur est alors assez fort pour que le gaz de choc soit assez chaud et commence à absorber le rayonnement laser sans avoir besoin de l'addition de transport de chaleur provenant du plasma. La zone d'absorption se situe juste derrière l'onde de choc et se propage à la même vitesse i.e. entre 10^5 cm.s^{-1} et 10^6 cm.s^{-1} (Figure 13). Cette onde crée une pression très élevée à la surface de l'échantillon ce qui a pour conséquence la déformation ou même la fracture du matériau solide. Le temps de couplage plasma/cible n'est qu'une faible fraction de la durée de l'impulsion laser. L'onde se découple rapidement de la cible ce qui mène à l'écrantage total de celle-ci par le plasma. La fraction d'énergie transmise à la cible dépend alors de la durée de vie de l'onde. Si le flux d'énergie reçu par l'onde est insuffisant, celle-ci décroît et l'énergie est de nouveau transmise à la cible.

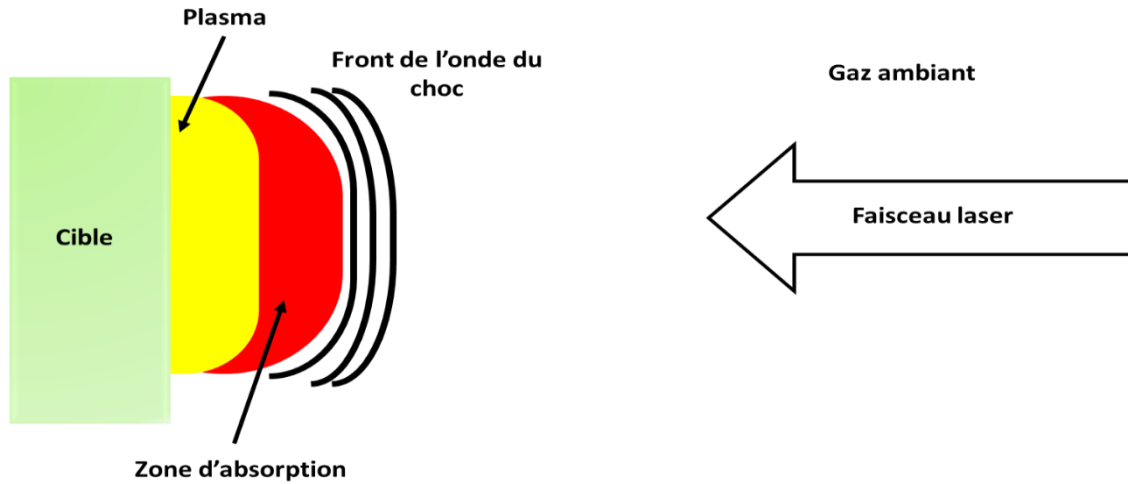


Figure 13 : Schéma d'une onde de détonation entretenue par laser.

4.3. L'onde de radiation entretenue par laser

L'onde de radiation entretenue par laser (Laser-Supported Radiation Wave ou LSRW)

A très haute irradianance ($> 10^9$ ou 10^{10} W.cm⁻² pour un laser CO₂), le plasma atteint des températures de l'ordre de 10^6 K. Lorsque la matière est complètement ionisée, le degré d'ionisation ne peut plus augmenter. Le coefficient d'absorption d'un plasma totalement ionisé n'augmente plus avec la température comme dans le cas des ondes précédentes mais varie alors comme $T^{-3/2}$ [12]. Ainsi, lorsque la température du plasma est assez haute, le plasma redevient transparent aux photons du laser qui peuvent atteindre la cible et favoriser l'ablation. Le front d'ionisation se propage devant l'onde de choc (Figure 14). Les espèces situées devant l'onde de choc, sont d'abord excitées par le rayonnement UV émis par le plasma puis par les photons

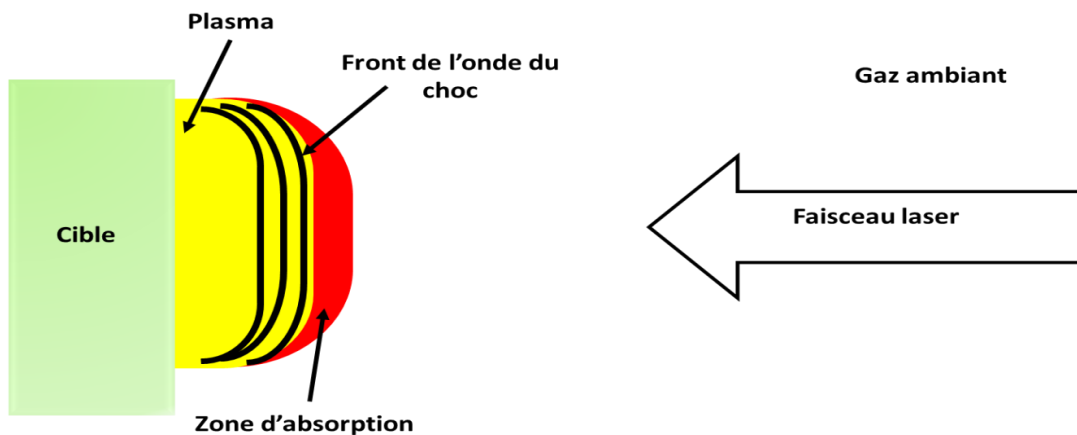


Figure 14 : Schéma d'une onde de radiation entretenue par laser.

du laser. Ce processus d'ionisation est bien plus rapide que l'impact électronique. La vitesse de propagation de l'onde est donc nettement supérieure à celle des ondes de choc précédentes et peut atteindre 10^9 cm.s^{-1} . A cause de l'excitation des espèces par le rayonnement du plasma (qui n'est donc pas une excitation thermique), sa température, est inversement proportionnelle à l'intensité du faisceau laser.

5. L'émission du plasma

L'émission du plasma évolue très rapidement de la création à l'extinction du plasma. Deux types de rayonnement sont présents dans le spectre LIBS. Les premiers instants du plasma sont dominés par l'émission d'un continuum de lumière blanche dû aux phénomènes de Bremsstrahlung (rayonnement de freinage des électrons à proximité des atomes) et de recombinaisons radiatives des électrons libres et des ions présents dans le plasma. A ce continuum, se superpose un rayonnement discret qui correspond à l'émission quantifiée des photons lors de la désexcitation des espèces i.e. lors de la transition d'un électron d'un niveau d'énergie élevé vers un niveau d'énergie inférieur. Dans l'ordre chronologique apparaissent ensuite les émissions caractéristiques des ions, des atomes puis des molécules [2] [17] [5].

La présence du continuum peut fortement dégrader le signal. Comme l'intensité du continuum décroît plus rapidement que l'intensité de l'émission des différentes espèces, il est possible de décaler le début de l'acquisition du signal, en général de quelques μs , pour s'affranchir de l'émission du rayonnement blanc qui pourrait porter préjudice à l'analyse. D'autre part, décaler le début de l'acquisition permet également d'obtenir des raies d'émission plus fines. En effet, dans les premiers instants du plasma, l'élargissement des raies est dominé par l'effet Stark. Ce phénomène est dû aux collisions des atomes avec les électrons et les ions présents en forte densité juste après l'initiation du plasma [2].

6. Lois fondamentales

Cette partie est consacré aux différentes lois qui nous seront utiles dans les calculs de température et la densité électronique.

Loi de Boltzmann

La loi de Boltzmann décrit la répartition de population d'un élément atomique sur ses niveaux électroniques :

$$\frac{n_{k,Z}}{n_Z} = \frac{g_{k,Z}}{P_Z} \exp\left(-\frac{E_{k,Z}}{K_B T}\right) \quad (1)$$

Avec :

Z : correspond à l'état d'ionisation $E_{k,Z}$: Energie de niveau supérieur k

K_B : Constante de Boltzmann $g_{k,Z}$: dégénérescence du niveau k

T : Température n_Z : nombre de densité

P_Z : Fonction de partition de l'atome

Loi de SAHA

L'équation d'ionisation de Saha, aussi connue sous le nom d'équation de Saha-Langmuir, est une formule qui relie l'état d'ionisation d'un élément à la température et à la pression.

$$n_e \frac{n_{z+1}}{n_z} = \left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_i}{g_{i+1}} \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right) \quad (2)$$

Avec :

n_e : Densité électronique

n_z et n_{z+1} Nombre de densité des états z et z+1

m_e : Masse d'électron

h : Constante de Planck

E_i : Energie d'ionisation

g_i : Dégénérescence du niveau i

Loi de Planck

La loi de Planck définit la distribution de luminance énergétique spectrale du rayonnement thermique du corps noir à l'équilibre thermique en fonction de sa température thermodynamique.

$$I_0(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1} \quad (3)$$

Avec :

$I_0(\nu, T)$: Intensité spectrale

ν : Fréquence de rayonnement

c : vitesse de lumière

Calcul de la température :

L'intensité d'une raie peut être exprimée comme [18] :

$$I_Z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ki,Z}} A_{ki,Z} n_{k,Z} L \quad (4)$$

Avec

I_Z : L'intensité de raie spectrale

$A_{ki,Z}$: La probabilité de transition

L : Longueur caractéristique de plasma

$\lambda_{ki,Z}$: Longueur d'onde

On utilise l'équation (1) et (4) on trouve :

$$\rightarrow I_Z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ki,Z}} A_{ki,Z} L \frac{n_Z}{P_Z} g_{k,Z} \exp\left(-\frac{E_{k,Z}}{K_B T}\right)$$

$$\rightarrow \frac{I_Z \lambda_{ki,Z}}{g_{k,Z} A_{ki,Z}} = \frac{hcL n_Z}{4\pi P_Z} \exp\left(-\frac{E_{k,Z}}{K_B T}\right)$$

$$\rightarrow \ln\left(\frac{I_Z \lambda_{ki,Z}}{g_{k,Z} A_{ki,Z}}\right) = \ln\left(\frac{hcL n_Z}{4\pi P_Z}\right) - \frac{1}{K_B T} E_{k,Z}$$

C'est l'équation d'une droite $y=ax+b$ avec une pente négative $a = -\frac{1}{K_B T}$

D'où

$$T = -\frac{1}{aK_B}$$

Calcul de la densité électronique

Le calcul de densité électronique se fait par la formule suivante : [18] [19]

$$n_e = \frac{I_Z^*}{I_{Z+1}^*} 6,04 \times 10^{21} \times T^{3/2} \times \exp\left[\frac{(-E_{k,Z+1} + E_{k,Z} - E_i)}{K_B T}\right] \quad (5)$$

Avec :

$$I_Z^* = \frac{I_Z \lambda_{ki,Z}}{g_{k,Z} A_{ki,Z}} \quad \text{et} \quad I_{Z+1}^* = \frac{I_{Z+1} \lambda_{ki,Z+1}}{g_{k,Z+1} A_{ki,Z+1}}$$

Chapitre III : Instrumentation

1. Le laser

1.1. Définition

Un laser (acronyme de l'anglais light amplification by stimulated emission of radiation) est un appareil qui produit un rayonnement spatialement et temporellement cohérent basé sur l'effet laser. Descendant du maser (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), le laser s'est d'abord appelé maser optique [20].

Une source laser associe un amplificateur optique basé sur l'effet laser à une cavité optique, encore appelée résonateur, généralement constituée de deux miroirs, dont au moins l'un des deux est partiellement réfléchissant, c'est-à-dire qu'une partie de la lumière sort de la cavité et l'autre partie est réinjectée vers l'intérieur de la cavité laser. Avec certaines longues cavités, la lumière laser peut être extrêmement directionnelle. Les caractéristiques géométriques de cet ensemble imposent que le rayonnement émis soit d'une grande pureté spectrale, c'est-à-dire temporellement cohérent. Le spectre du rayonnement contient en effet un ensemble discret de raies très fines, à des longueurs d'ondes définies par la cavité et le milieu amplificateur. La finesse de ces raies est cependant limitée par la stabilité de la cavité et par l'émission spontanée au sein de l'amplificateur (bruit quantique). Différentes techniques permettent d'obtenir une émission autour d'une seule longueur d'onde [20].

1.2. Principe de fonctionnement

Les photons peuvent réagir avec la matière de trois manières l'absorption l'émission spontanée l'émission stimulée.

- Dans le premier cas, un atome stable absorbe un photon (particule de lumière) et atteint un niveau d'énergie supérieur, il est excité.
- Le deuxième cas est la situation inverse. Un atome excité retombe spontanément à un niveau d'énergie inférieur en émettant de la lumière.
- Enfin, dans le dernier cas, sous certaines conditions, la présence de lumière lors de la désexcitation d'un atome provoque l'émission d'autres photons qui ont alors les mêmes caractéristiques (longueur d'onde et direction) que celui qui était présent au départ. Pour que l'émission stimulée puisse avoir lieu, il faut qu'il y ait plus d'atomes excités que d'atomes dans le niveau de base.

On parle alors d'une « inversion de population. Cet état correspond à une température absolue négative.

Cette condition est obtenue le plus souvent par l'existence d'un « niveau piège » où les électrons excités peuvent s'accumuler.

Par exemple, les atomes de chrome dans le rubis sont représentés par un système à trois niveaux (Figure 15).

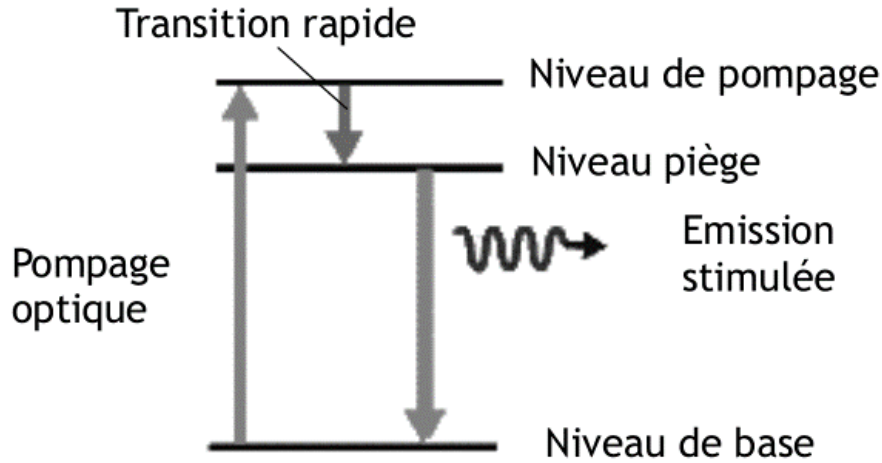


Figure 15 : Niveaux de transition et émission stimulée

1.3. Les types de laser

Lasers à solide

Les lasers à solide utilisent des cristaux, des céramiques ou des verres dopés avec différents atomes comme milieu amplificateur de la lumière (le plus ancien est le laser à rubis). Ce sont les lasers les plus puissants. En effet, ils fonctionnent en général de manière discontinue (par exemple impulsions de $12 \cdot 10^{-15}$ s). Ils sont capables d'émettre aussi bien dans le visible que dans l'UV ou les rayons X.

Les lasers les plus utilisées actuellement sont les lasers Nd : YAG dans lesquels le chrome est remplacé par du néodyme et une partie des atomes d'aluminium par de l'yttrium ($Y_3Al_5O_{12}$ au lieu de $4 Al_2O_3$). [20]

Lasers à liquide

Dans les lasers à liquide, le milieu d'émission peut être un colorant organique (dye laser). Le rayonnement émis peut aussi bien être continu que discontinu suivant le mode de pompage. Les fréquences émises peuvent être réglées à l'aide d'un prisme. Il existe un grand nombre de colorants possibles qui étendent la gamme des longueurs d'onde de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Lasers à gaz

Le milieu générateur de photons est ici un gaz contenu dans un tube isolant (verre, quartz ou céramique). Le faisceau émis est particulièrement cohérent et la fréquence d'émission est très pure. Les exemples les plus connus sont les lasers hélium – néon et les lasers à ions argon. Les lasers au dioxyde de carbone CO₂ sont capables de produire de très fortes puissances à une longueur d'onde de 10μ.

Laser à ions

Les lasers à gaz rares ionisés (argon-ion, krypton ion) produisent un grand nombre de longueurs d'onde. Ils sont compacts et ont une longue durée de vie par rapport à leur puissance.

Lasers chimiques

Les premiers lasers chimiques ont été développés par l'armée américaine. Ils étaient basés sur la réaction du fluor avec l'oxygène. Ces premiers lasers étaient très puissants, mais encombrants, horriblement corrosifs, polluants et très peu fiables.

En fait, n'importe quelle réaction chimique qui émet à froid de la lumière peut être utilisée pour construire un laser.

Actuellement des lasers extrêmement puissants sont basés sur oxydation de l'iode.

Un mélange d'eau oxygénée et de chlore gazeux produit des molécules excitées d'oxygène. Ces molécules sont mélangées avec des molécules d'iode et produisent des molécules excitées d'iode gazeux qui est le milieu amplificateur de la lumière.

2. Le spectromètre

Le spectromètre est un appareil capable de tracer le spectre d'une source d'émission et d'en extraire des informations quantitatives : intensité et longueurs d'ondes (Figure 16).

La lumière à analyser est transmise au spectromètre par l'intermédiaire d'une fibre optique. Elle est alors collimatée par un premier miroir sphérique, qui renvoie un faisceau parallèle vers un réseau plan. La lumière diffractée par ce réseau est ensuite focalisée par un second miroir sphérique vers une barrette CCD, sur laquelle se forme le spectre.

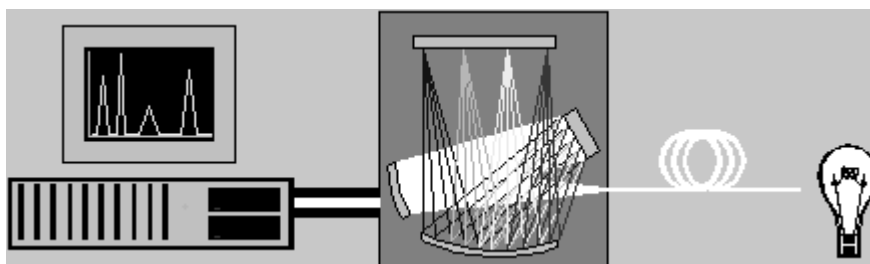


Figure 16 : Schéma principe d'un spectromètre

3. La fibre optique

Une fibre optique est un fil en verre ou en plastique très fin qui a la propriété d'être un conducteur de la lumière et sert dans la transmission de données et de lumière. Elle offre un débit d'information nettement supérieur à celui des câbles coaxiaux et peut servir de support à un réseau « large bande » par lequel transitent aussi bien la télévision, le téléphone, la visioconférence ou les données informatiques.

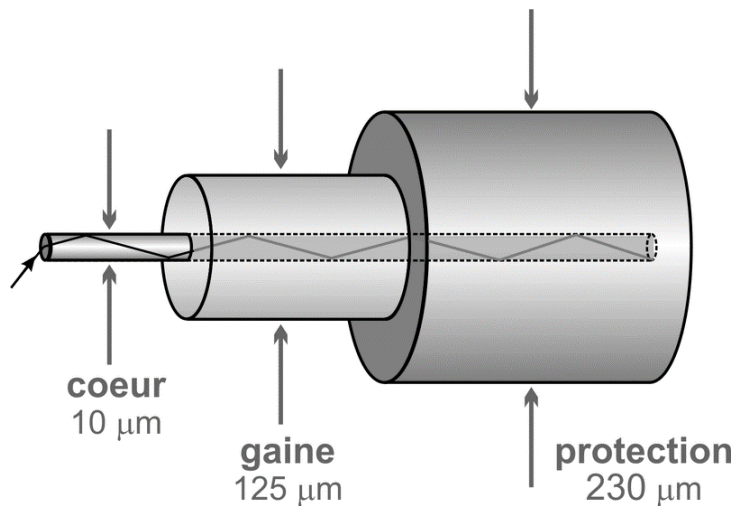


Figure 17 : Composition d'une fibre optique

Entourée d'une gaine protectrice (Figure 17), la fibre optique peut être utilisée pour conduire de la lumière entre deux lieux distants de plusieurs centaines, voire milliers, de kilomètres. Le signal lumineux codé par une variation d'intensité est capable de transmettre une grande quantité d'information. En permettant les communications à très longue distance et à des débits jusqu'alors impossibles, les fibres optiques ont constitué l'un des éléments clef de la révolution des télécommunications. Ses propriétés sont également exploitées dans le domaine des capteurs (température, pression, etc.), dans l'imagerie et dans l'éclairage.

4. Autres

Pendant son travail l'expérimentateur peut avoir besoin de plusieurs autres instruments et outils tel que : La pompe à vide, les miroirs, les lentilles de collection et focalisation, Prisme pour dévier le faisceau laser, les lunettes de protections.

Chapitre IV : Application

Motivation

L'applicabilité de LIBS aux différents états de la matière nous a poussé de faire l'analyse à 3 types d'échantillon l'air (gaz) l'eau de robinet (liquide) et le sol et les roches (solide)

Ce chapitre est consacré à l'ensemble des études expérimentales fait au sein du laboratoire au différent échantillon à savoir l'air, l'eau de robinet, le sol, et les roches

1. Application à un échantillon gazeux

L'air est le composé gazeux la plus proche de nous, il est aussi le plus aisé à manipuler par la technique LIBS, il suffit de focaliser le faisceau laser dans l'air. Mais notre étude ne se limite pas à savoir la composition de l'air mais elle s'étend à évaluer la température (T_e) et la densité électronique (N_e) et leurs variations verticalement et horizontalement le long de la bulle du plasma. Cette étude est faite dans un premier temps en vertical et dans un second temps en horizontal.

1.1. Matériels et méthodes

Dans le cas de l'air la préparation de l'échantillon n'est pas nécessaire on peut tout simplement focaliser le faisceau laser dans l'air à pression atmosphérique

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est assez simple la figure ci-dessous (Figure 18) montre son schéma

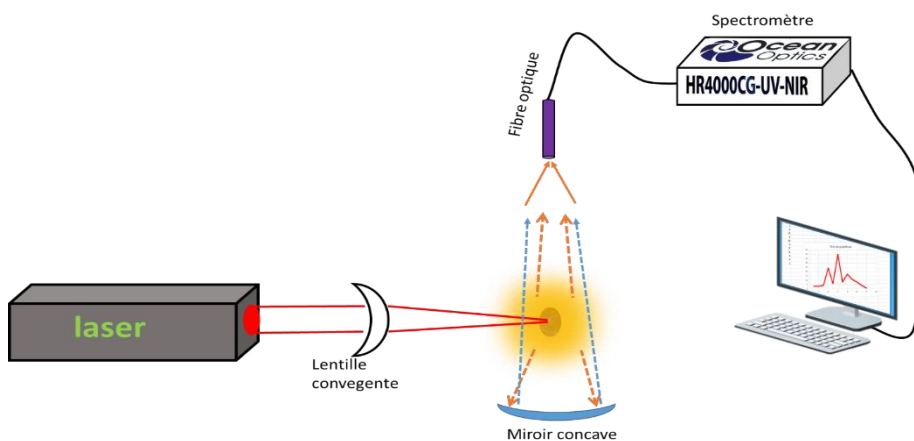


Figure 18 : Schéma d'expérience LIBS sur l'air

Description

On utilise un laser Nd:YAG pour l'ablation qui délivre des impulsions de 532 nm d'une durée de 4 ns avec une puissance moyenne de 1,82 Watt et une énergie de 182 mJ

La focalisation du faisceau est faite par une lentille convergente en quartz avec une distance focale de 5 cm. La collection de la lumière émise par le plasma est assurée par une fibre optique qui est liée au spectromètre qui est à son tour lié à l'ordinateur par le biais d'un câble USB.

1.2. Résultat et discussion

Finalement on obtient le spectre dans la figure (Figure 19) ci-dessous :

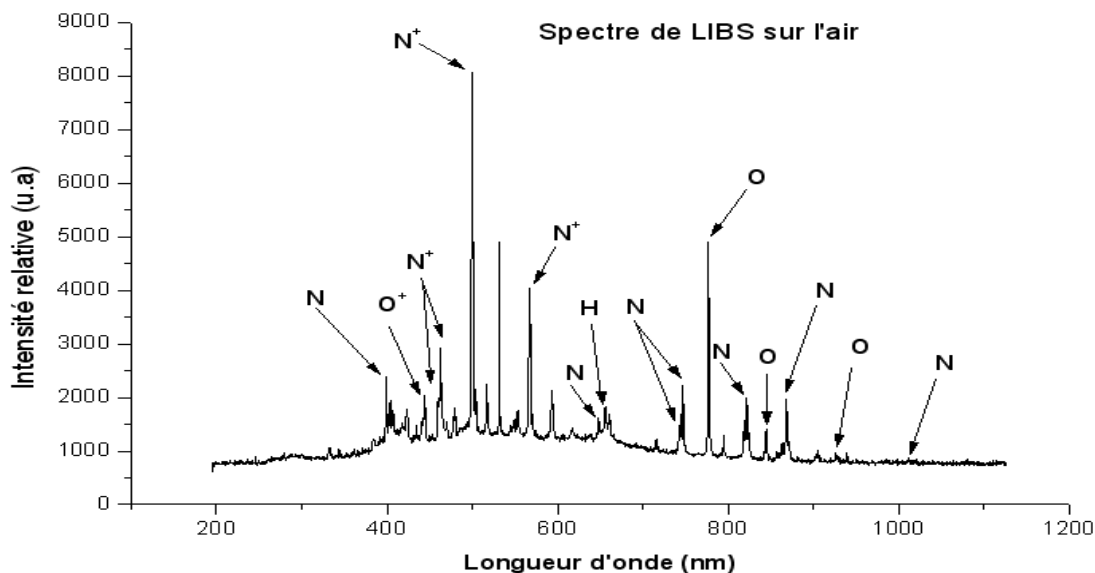


Figure 19 : Spectre obtenu lors d'application de LIBS pour l'air

Identification des éléments chimiques

A l'aide des logiciels Origin et ATOM (ou bien la base des données NIST¹) on identifie les pics des différentes longueurs d'onde

Le spectre de l'air montre comme prévu l'existence des éléments Oxygène Azote et Hydrogène dans l'état neutre et ionisé

1.3. Evaluation de température et densité électronique verticalement

¹ NIST : National Institute of Standards and Technology : est une agence du département du Commerce des États-Unis. Son but est de promouvoir l'économie en développant des technologies, la métrologie et des standards de concert avec l'industrie elle dispose d'une base de données à partir de laquelle on peut trouver toutes les valeurs numériques des grandeurs mesurables de n'importe quel élément chimique

Dans cette partie nous allons essayer d'évaluer la variation de la température et de la densité électronique le long de l'axe vertical de la bulle du plasma. Pour y parvenir nous allons utiliser le même montage utilisé précédemment sauf que dans ce cas le miroir concave et la fibre sont montés chacun sur une platine qui se translate verticalement et horizontalement grâce à une vis micrométrique.

La démarche à suivre est simple : grâce au miroir concave on renvoi l'image du plasma à l'entrée de la fibre optique c'est-à-dire que cette dernière est placée exactement au point focale image du miroir et cela pour collecter le maximum de signale (Figure 20)

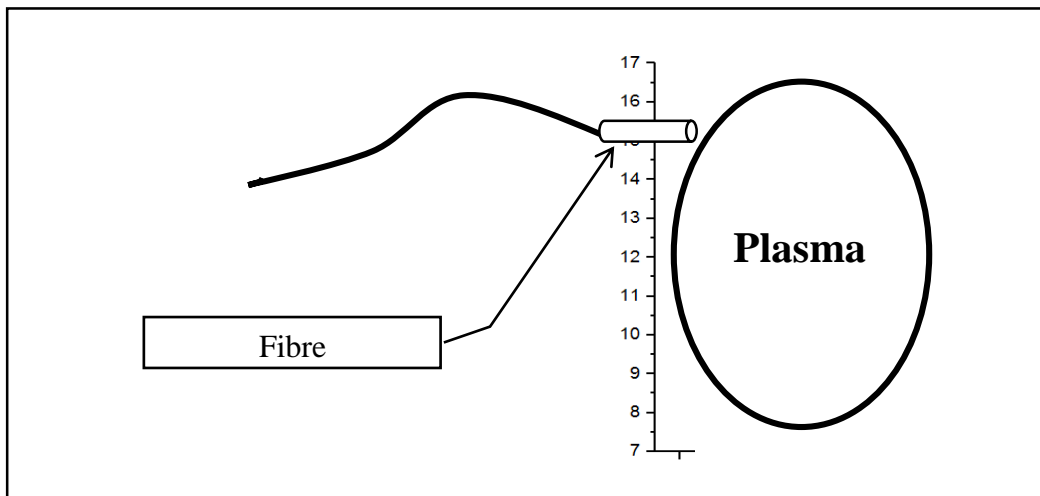


Figure 20 : Schéma du diagnostic du plasma verticalement

Par un pas d'un millimètre on déplace la fibre verticalement et à chaque fois on enregistre le spectre d'émission de plasma et à partir de chaque spectre on calcule la température et la densité électronique par la méthode de Boltzmann (Voir chapitre II lois fondamentales)

La méthode de Boltzmann consiste à suivre les intensités d'un élément chimique connu cas de l'azote ici et à partir de ces intensités et des longueurs d'onde on calcule la quantité $\ln((I * \lambda)/(g * A))$ **

Avec :

I : l'intensité correspondant à la longueur d'onde λ

g : le degré de dégénérescence du niveau énergétique haut (à partir de NIST)

A : la probabilité de transition (à partir de NIST)

Une fois la quantité ** calculée, on trace la courbe de Boltzmann de la quantité (**) en fonction de l'énergie. D'après l'ajustement, on obtient une droite à partir de laquelle on obtient la pente qui est théoriquement $a = -1/KT$.

Un exemple de courbe trouvée est dans la figure suivante Figure 21

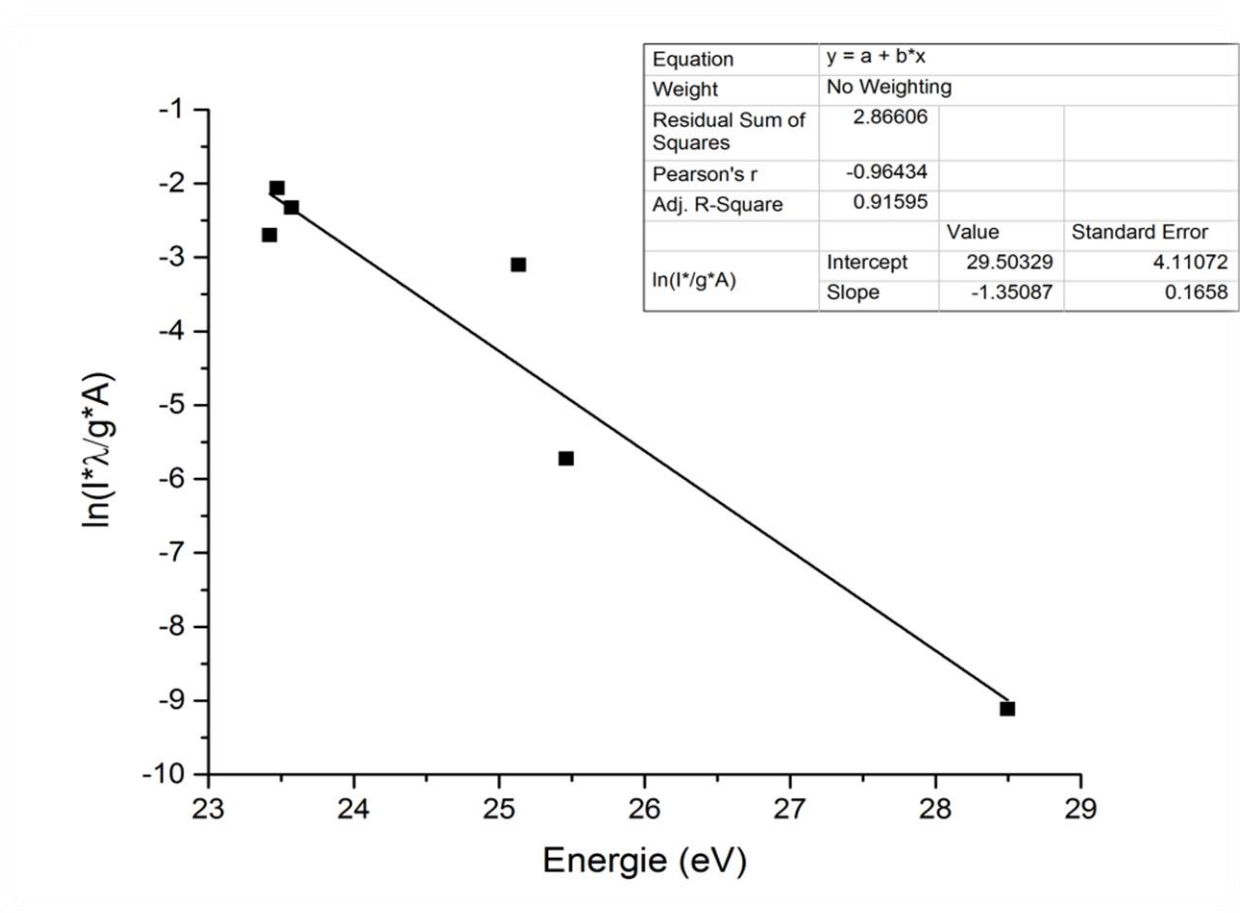


Figure 21 : Tracé de Boltzmann

A partir de cette courbe on tire la pente qui est égale à -1,35087 dans ce cas et on remonte vers la température en passant par la relation :

$$T = \frac{-1}{a \times K_b} = \frac{-1}{-1,35 \times 8,62 * 10^{-5}} = 7718.51 \text{ K}$$

Avec

a : La pente

K_b : Constante de Boltzmann

Par la même démarche on calcule la température pour chaque distance et finalement on trace la courbe des températures en fonction des distances

On obtient la courbe de la figure 22 suivante :

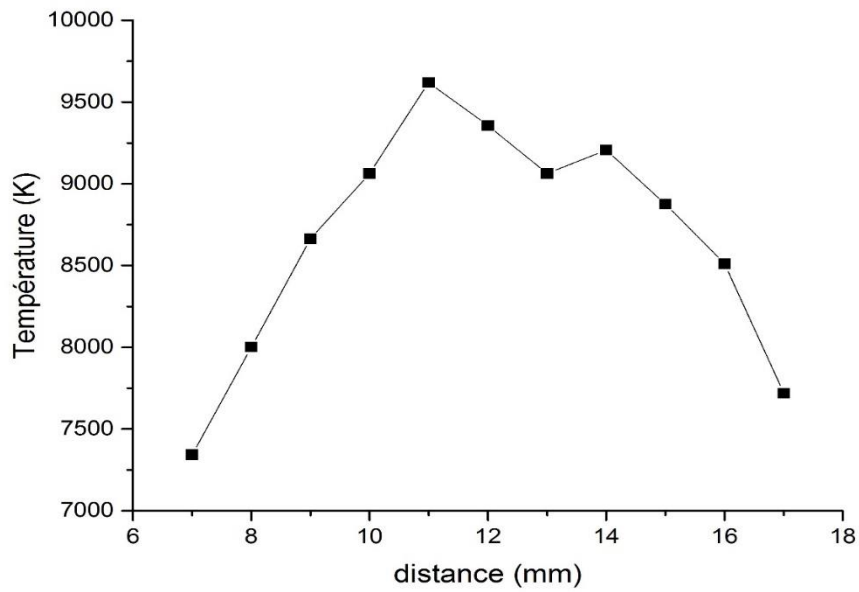


Figure 22 : Evaluation de la température en fonction de la distance

Pour la densité le calcul se fait par la formule 5 (Chapitre II Lois fondamentales) on obtient la courbe dans la figure 23 :

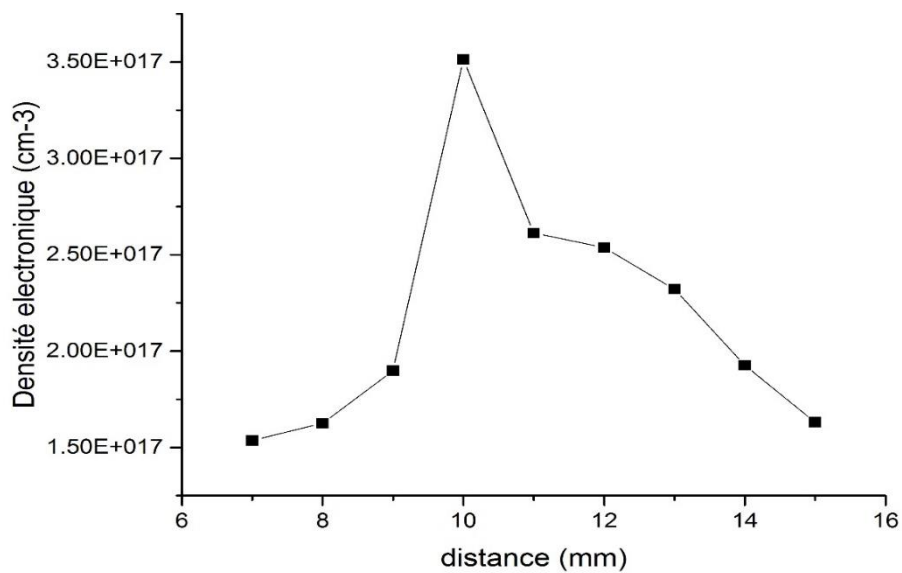


Figure 23 : Evaluation de la densité électronique en fonction de la distance verticalement

D'après ses courbes on constate que le plasma est chaud au centre et froid sur ses périphériques, la même remarque est observée sur la distribution de la densité électronique c'est-à-dire que le plasma est plus dense au centre est moins sur les bords.

1.4. Evaluation de température et densité électronique horizontalement

Dans cette partie nous allons essayer d'évaluer la variation de température et la densité électronique le long de l'axe horizontal de la bulle plasma pour y parvenir on utilise le même montage utilisé précédemment sauf que dans ce cas la fibre se déplace horizontalement le long de la boule plasma comme le montre la figure 24 suivante :

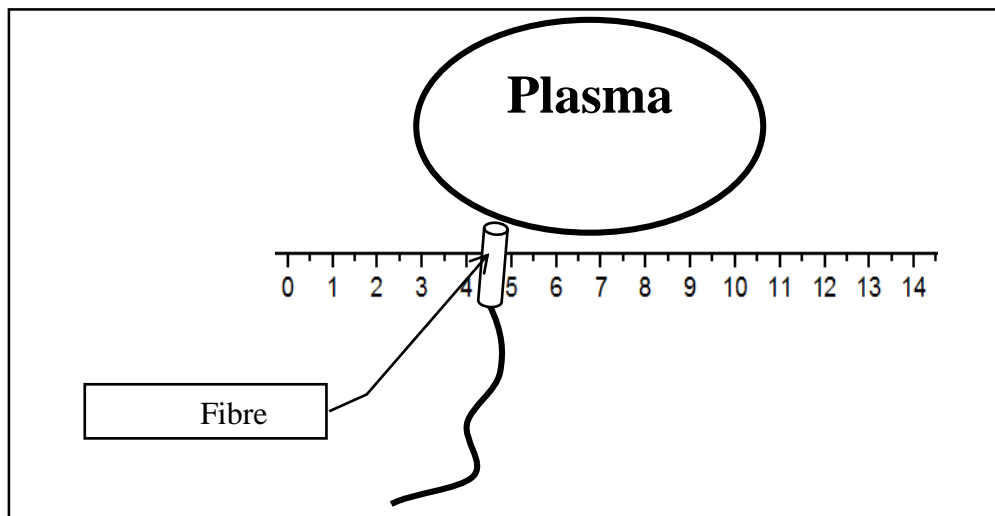


Figure 24 : Schéma du diagnostic du plasma horizontalement

On suit la même méthode que pour l'étude en vertical et on trace la variation de température et de densité en fonction des distances et on trouve :

Pour la température T_e (Figure 25):

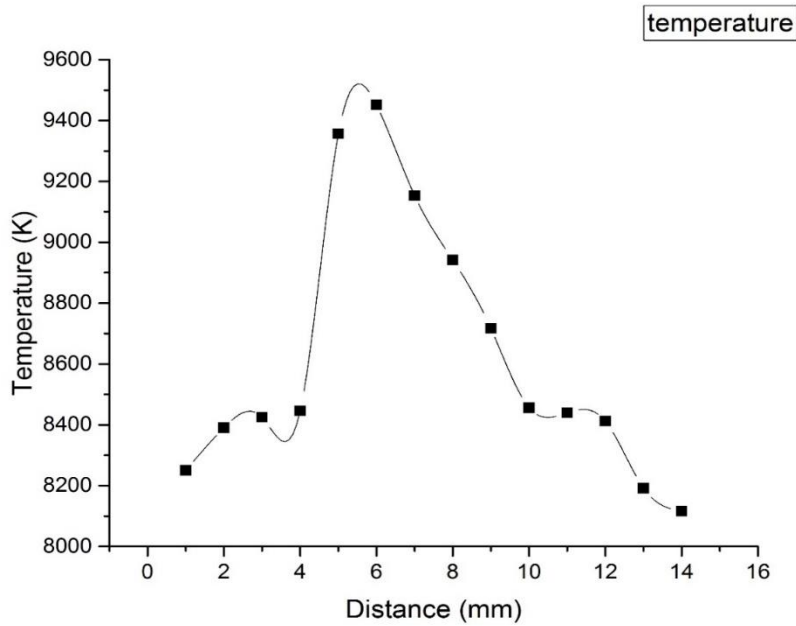


Figure 25 : Evaluation de la température en fonction de la distance horizontalement

Pour la densité électronique N_e (Figure 26):

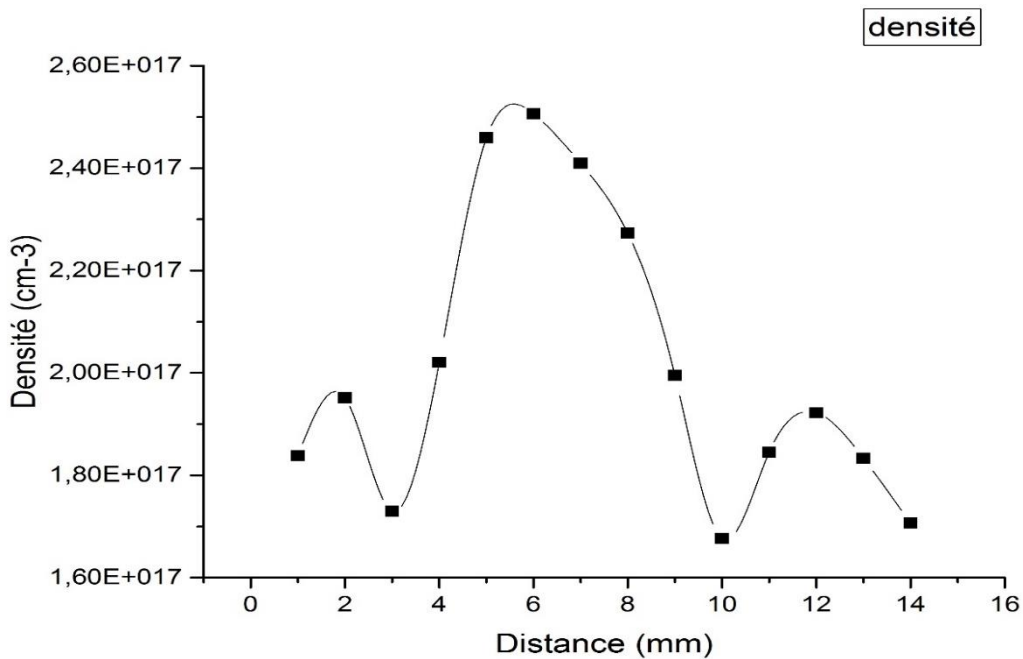


Figure 26 : Evaluation de la Densité électronique horizontalement

Les deux figures montrent que la variation de température et de densité électronique prennent la forme d'une gaussienne avec un maximum au centre du plasma (plus chaud et plus dense) on remarque aussi la présence des fluctuations dans les deux côtés des courbes ceci peut être expliqué par des erreurs due au moment d'enregistrement du spectre en absence de la

synchronisation on ne peut être sûr d'avoir pris les spectres pour chaque distance dans les mêmes conditions.

2. Application à un échantillon liquide

Dans cette partie nous allons essayer d'appliquer la technique LIBS à un échantillon liquide : l'eau de robinet

2.1. Matériels et méthodes

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est montré dans la figure (Figure 27) suivante :

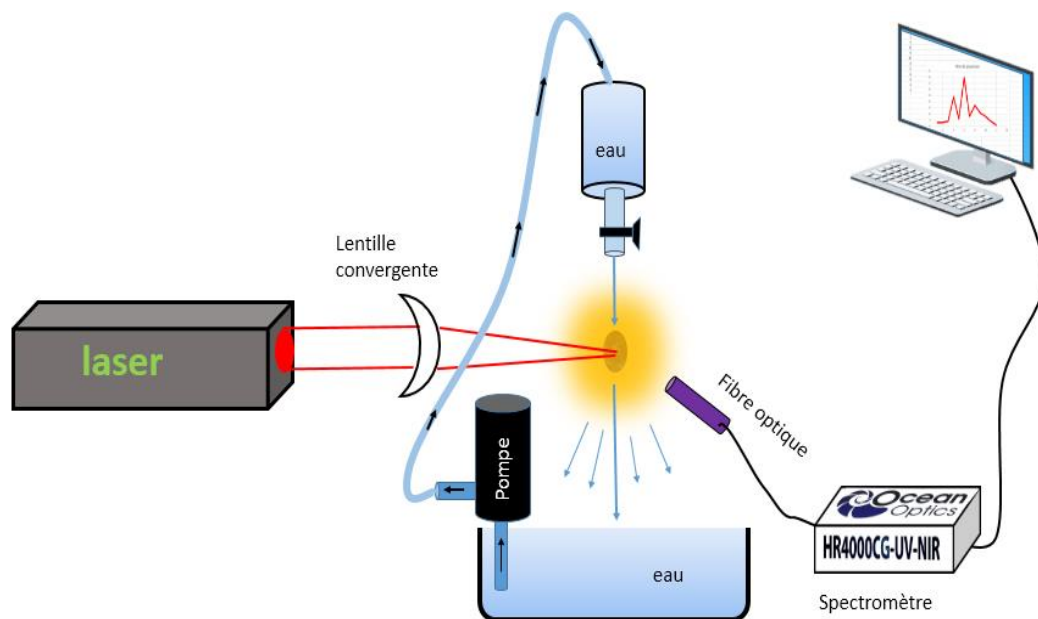


Figure 27 : Schéma d'expérience LIBS pour l'eau de robinet

Description

On utilise un laser Nd:YAG pour l'ablation qui délivre des impulsions de 532 nm d'une durée de 4 ns avec une puissance moyenne de 1,82 Watt et une énergie de 182 mJ

La focalisation du faisceau est faite par une lentille convergente en quartz avec une distance focale de 5 cm la collection de la lumière émise par le plasma est assurée par une fibre optique qui est liée au spectromètre qui est à son tour lié à l'ordinateur par le biais d'un câble USB

La circulation de l'eau est assurée par une petite pompe qui fonctionne à 12 volts et le débit d'écoulement est contrôlé par un robinet

2.2.Résultat et discussion

Le spectre obtenu est le suivant (Figure 28) :

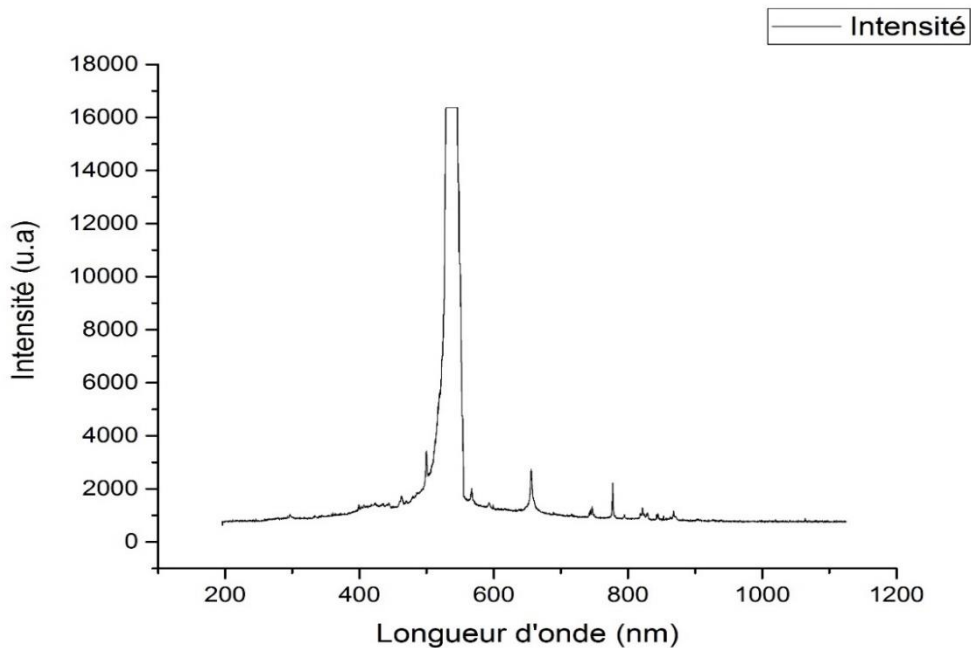


Figure 28 : Spectre obtenu pour l'eau de robinet

Comme on peut le constater, ce spectre a la même allure que celui de l'air ceci est due à un ensemble de facteurs d'abord l'eau qui a une composition chimique dominée par l'hydrogène et l'oxygène (comme pour l'air) ensuite lorsque on bombarde l'échantillon par le laser des gouttelettes d'eau se déposent en surface de la lentille de focalisation (proche de l'échantillon) et cela a pour effet de changer l'indice de réfraction de la lentille et par conséquent un changement de sa distance focale. Cela perturbe et change le point focal et qui peut atténuer l'intensité de l'émission du plasma. Ce montage doit être encore modifié et développé pour bien permettre l'acquisition des données dans le cas d'un échantillon liquide.

3. Application à un échantillon solide

3.1.Matériels et méthodes

Les Echantillons :

Les échantillons utilisés dans cette partie ont été prélevés de la lagune de Marchika (région de Nador), figure (Figure 31). Les échantillons sont nommés : Marchica, Kariat (position 1), Kariat (position 2), Oued Selouane, Oued Aarid et Selouane lagune. Ils ont été obtenus sous forme des carottes par des tubes en PVC et ayant une longueur de 30 cm et un diamètre de 4 cm (Figure 29).



Figure 29 : Tubes d'extraction de sol

Dans ce travail, nous avons analysé les extrémités de chaque tube (Figure 30) par la technique LIBS afin d'obtenir 12 spectres

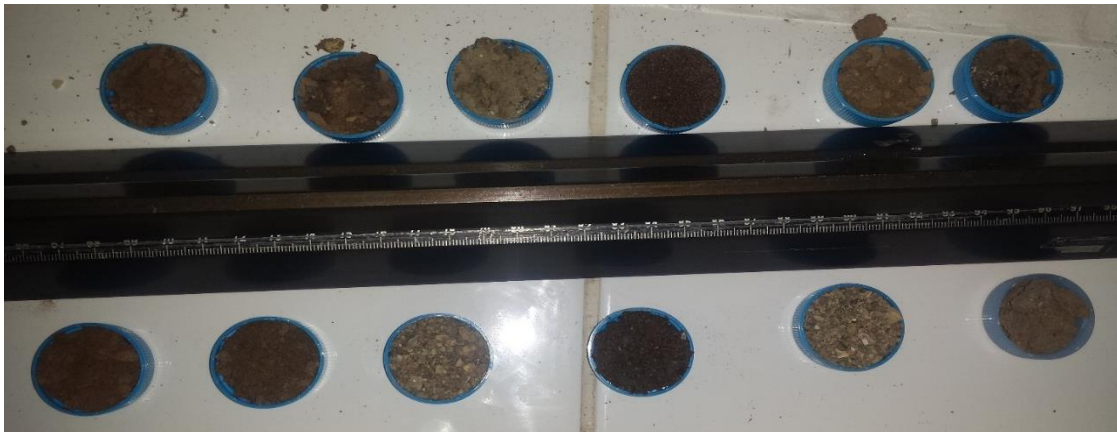


Figure 30 : Echantillons pris de chaque côté de chaque tube



Figure 31 : Région d'extraction des sols

L'analyse LIBS a été également faite pour deux roches différentes (Figure 32 Figure 33).



Figure 32 : Roche 1



Figure 33 : Roche 2

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est montré dans la figure (Figure 34) suivante :

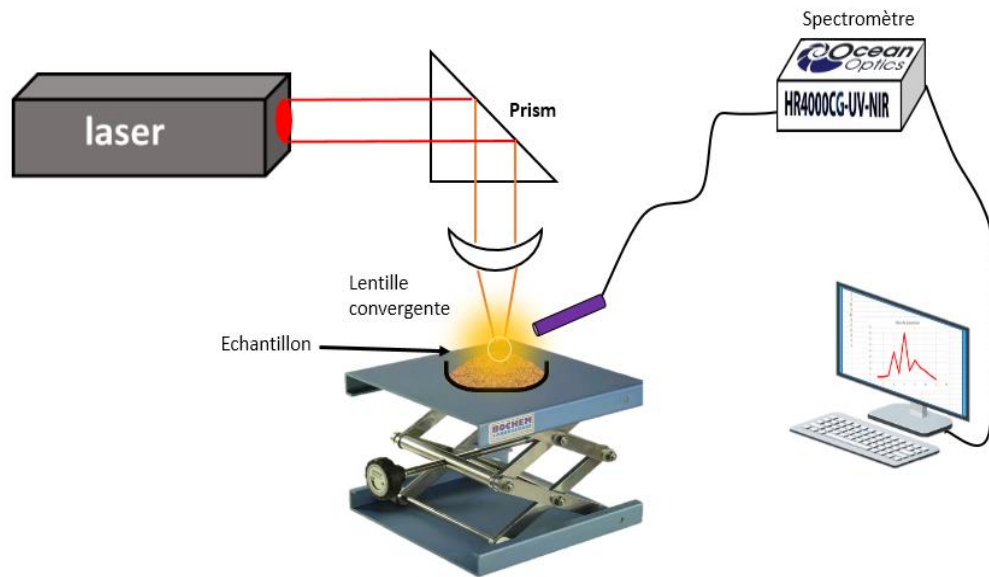


Figure 34 : Schéma d'expérience LIBS pour l'analyse d'échantillon solide ;

Description

On utilise un laser Nd:YAG pour l'ablation qui délivre des impulsions de 532 nm d'une durée de 4 ns avec une puissance moyenne de 1,82 Watt et une énergie de 182 mJ

Pour dévier le faisceau on utilise un prisme afin d'orienter le faisceau verticalement vers le bas.

On focalise du faisceau par une lentille convergente en quartz avec une distance focale de 5 cm

Attention il faut respecter l'ordre prisme avant focalisation pour éviter la détruite du prisme

L'échantillon est placé sur un plateau élévateur afin de contrôler sa position.

La collection de la lumière émise par le plasma est assurée par une fibre optique qui est liée au spectromètre qui est à son tour lié à l'ordinateur par le biais d'un câble USB.

3.2.Résultat et discussion

Après l'acquisition des spectres il vient l'étape d'identification des éléments chimiques dans chaque spectre. Les résultats de cette identification sont montrés dans les figures suivantes :

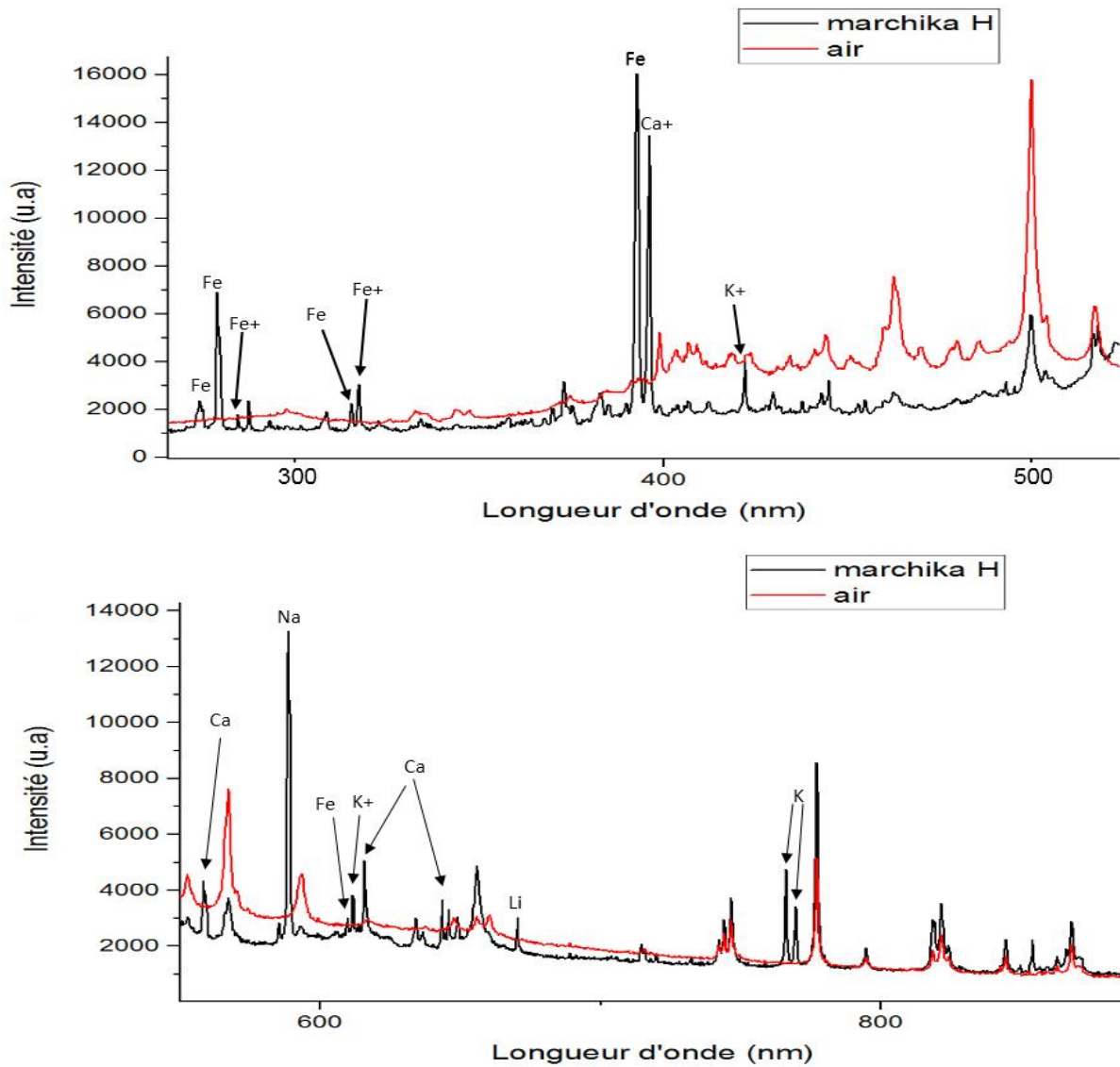


Figure 35 : Spectre LIBS du sol Marchika partie haute

On remarque la présence des éléments suivants : le Fer, la Calcium, le Potassium, le Sodium et le Lithium

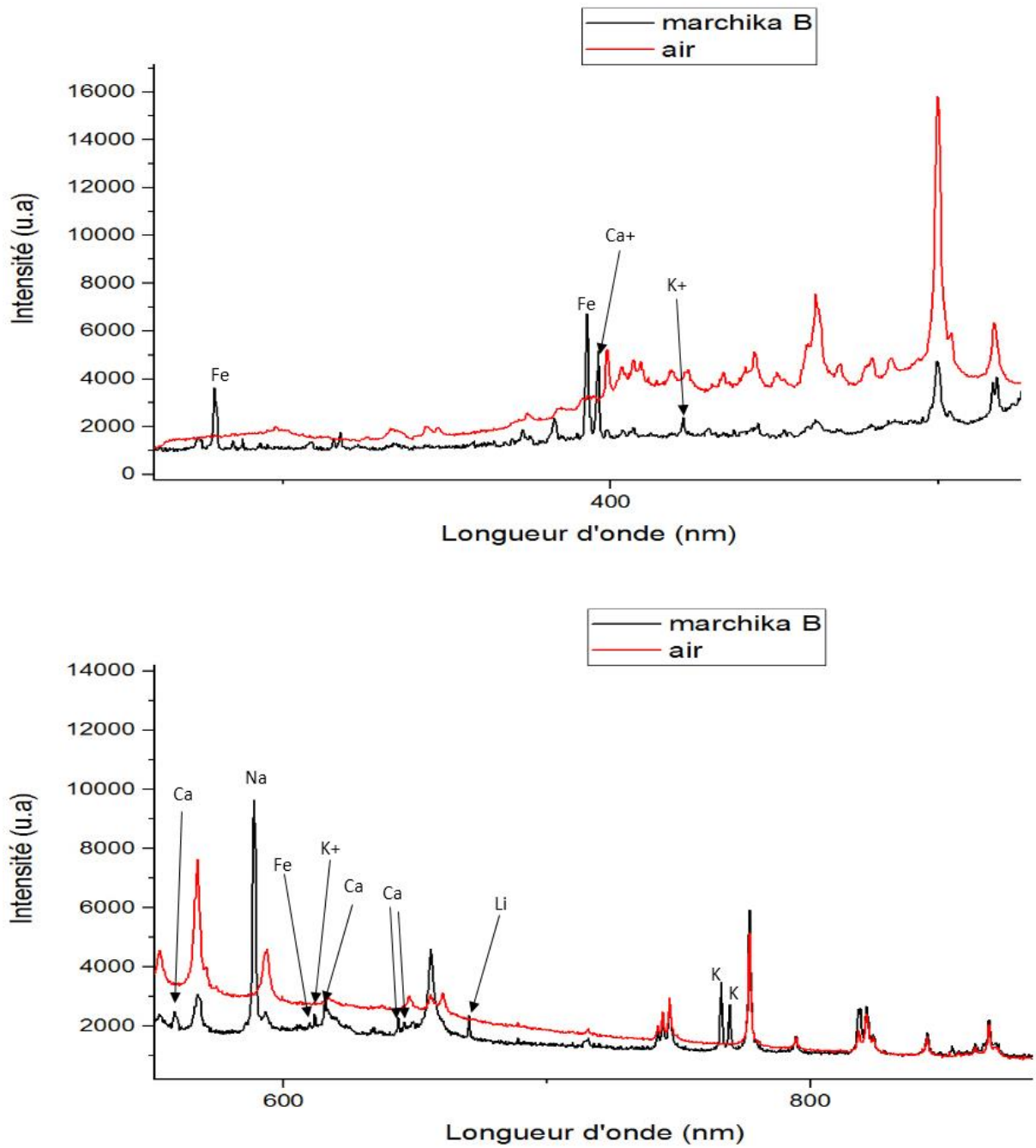


Figure 36 : Spectre LIBS du sol Marchica partie basse

La partie basse ne se diffère pas de la partie haute seulement ici les pics sont moins intenses

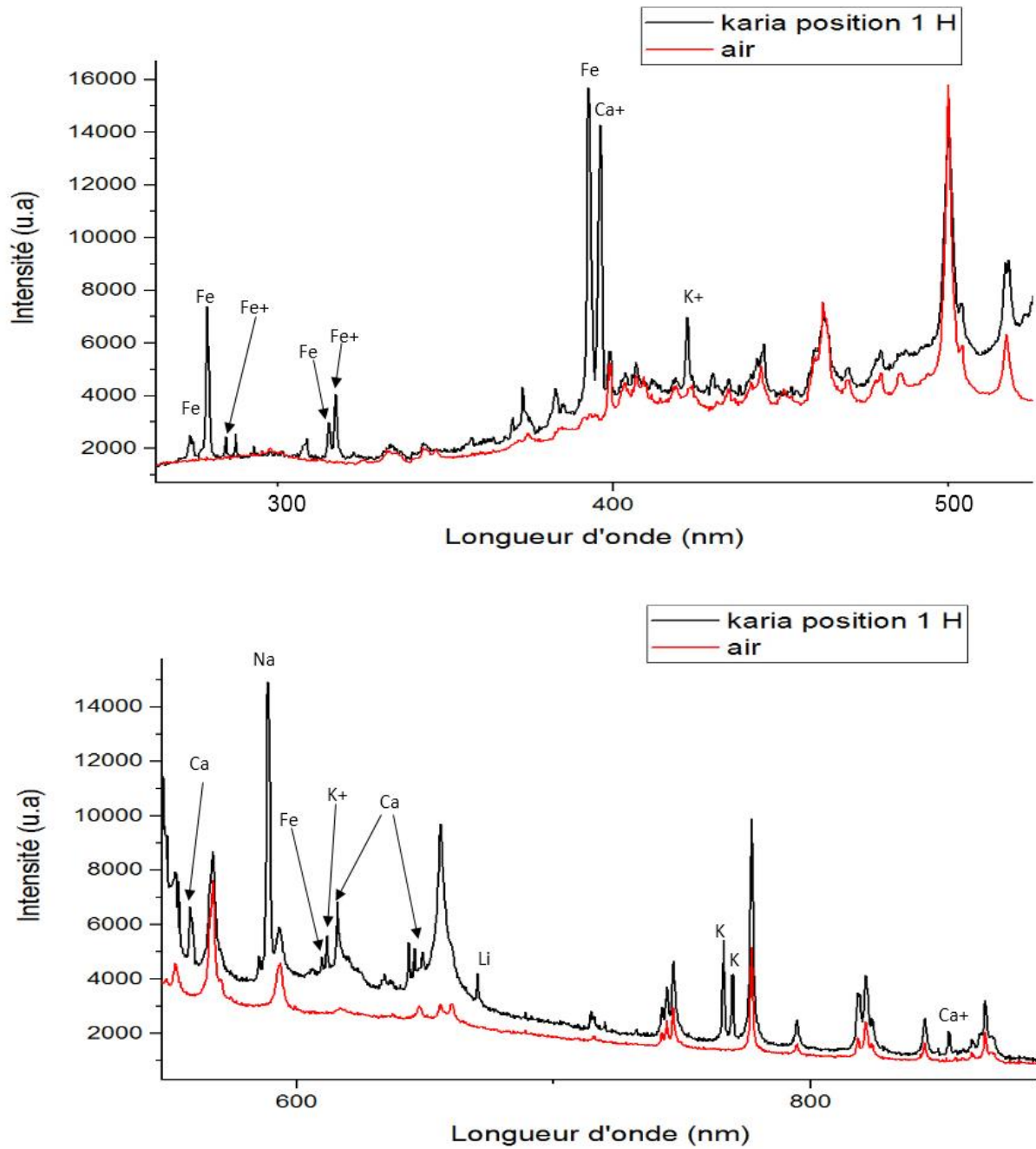


Figure 37 : Spectre LIBS du sol Kariat position 1 partie haute

Ce spectre montre l'existence des éléments calcium et calcium ionisé, Potassium et Potassium ionisé, le Fer et Fe^+ et le Sodium.

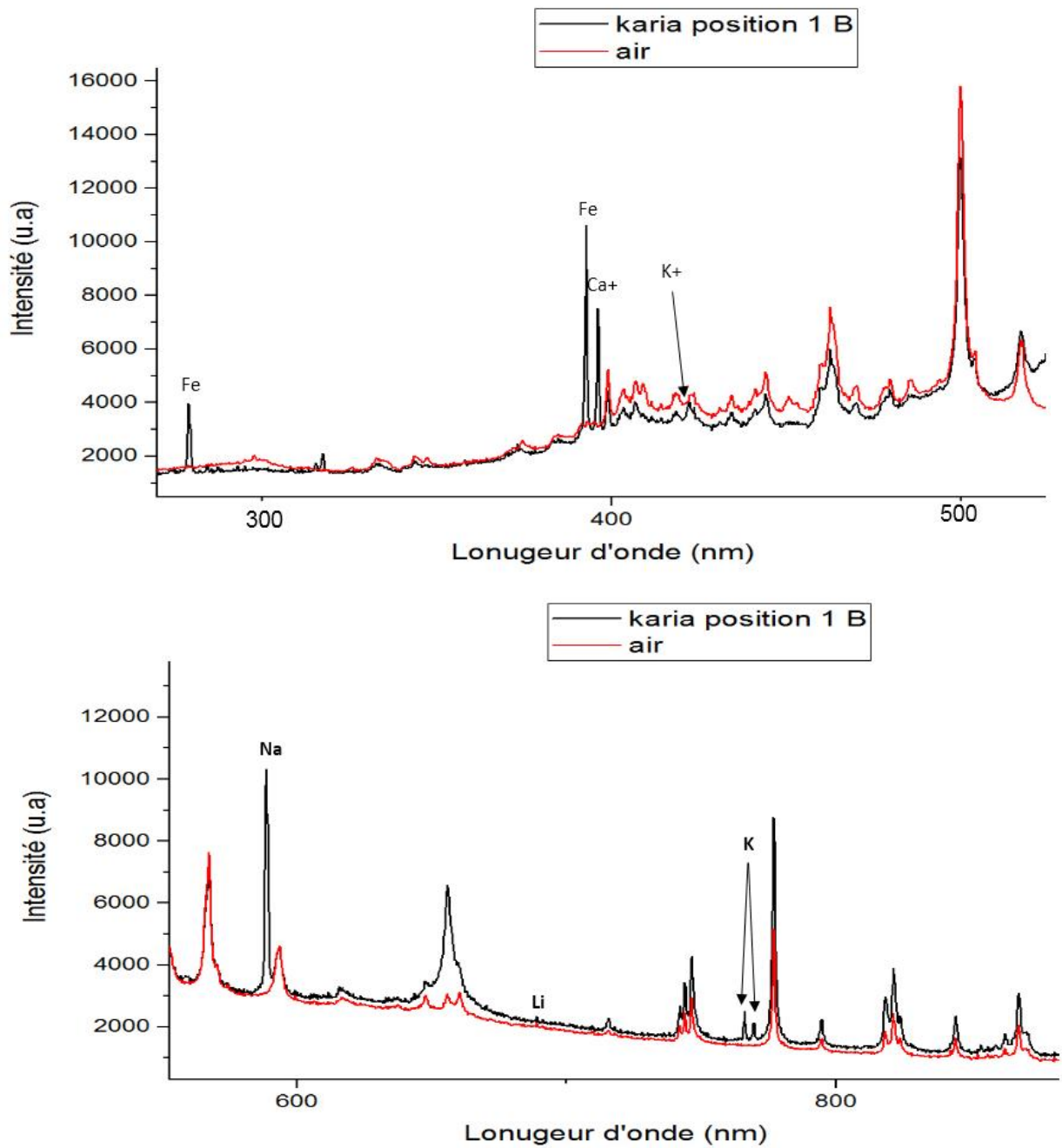


Figure 38 : Spectre LIBS du sol Kariat position 1 partie basse

Dans ce spectre on observe les mêmes éléments chimiques de la partie haute avec des pics moins intenses

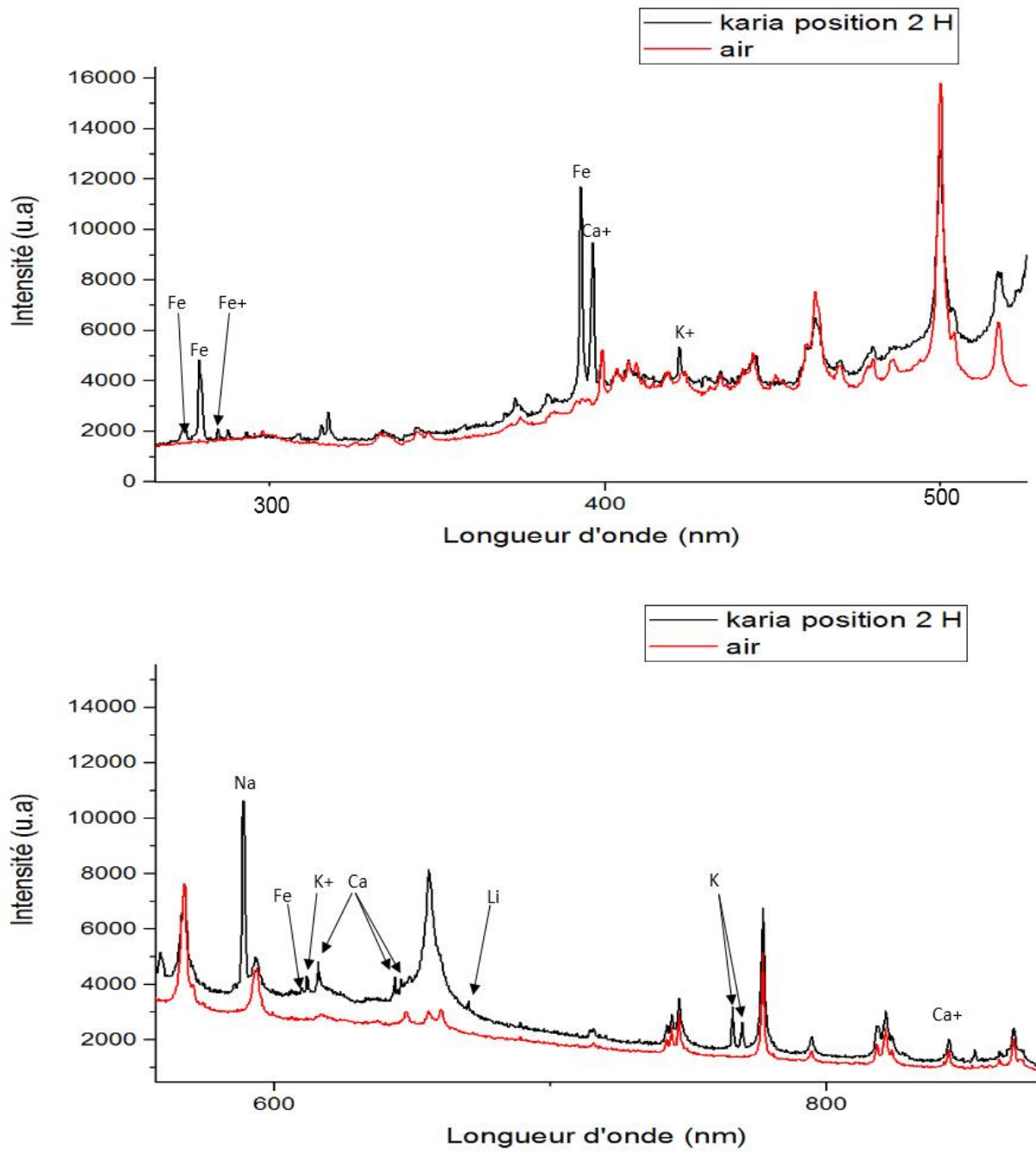


Figure 39 : Spectre LIBS du sol Kariat position 2 partie haute

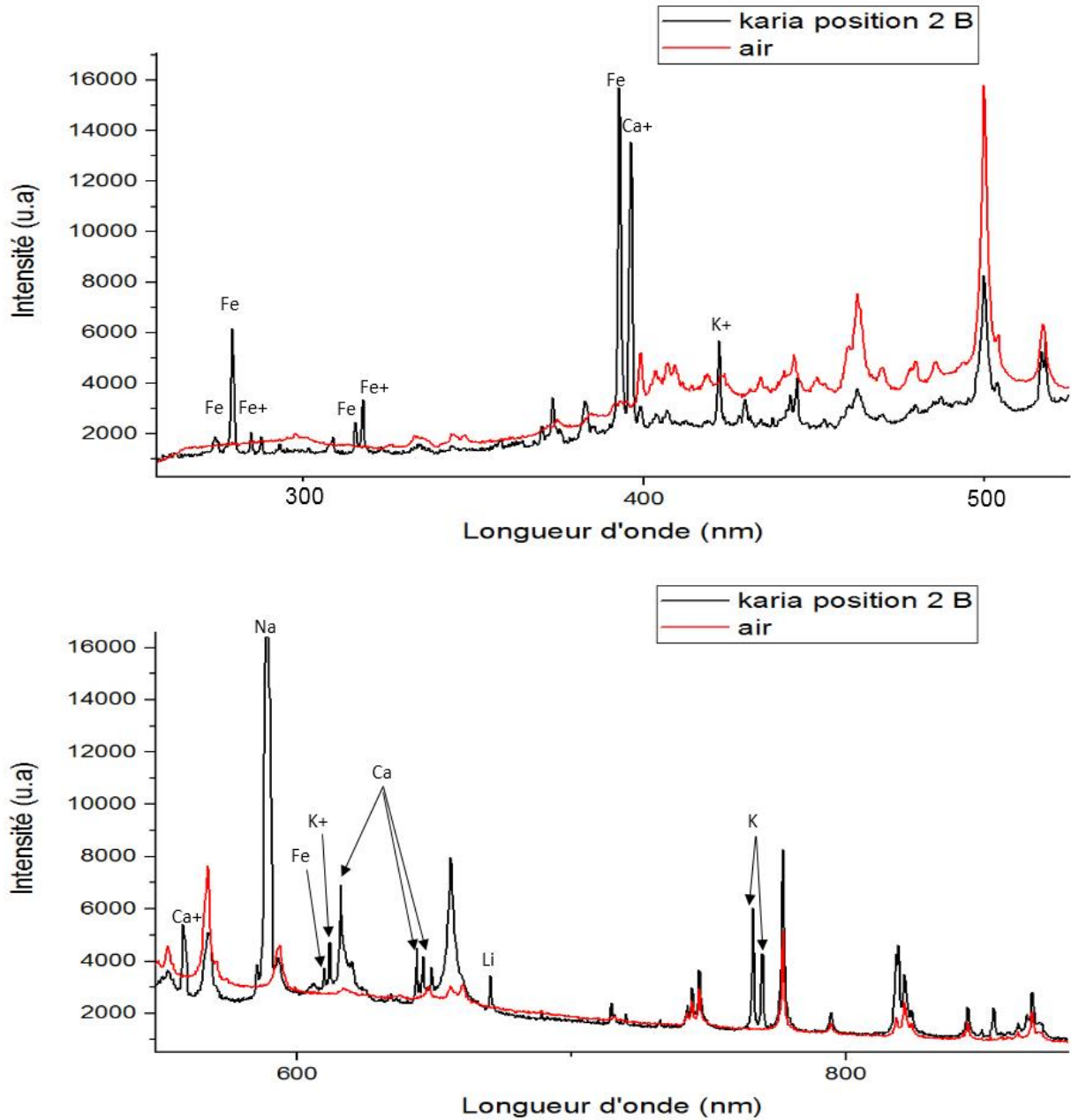


Figure 40 : Spectre LIBS du sol Kariat position 2 partie basse

Ici le spectre montre des intensités plus grandes (16000) que celle des spectres d'avant surtout pour le Sodium et le Fer

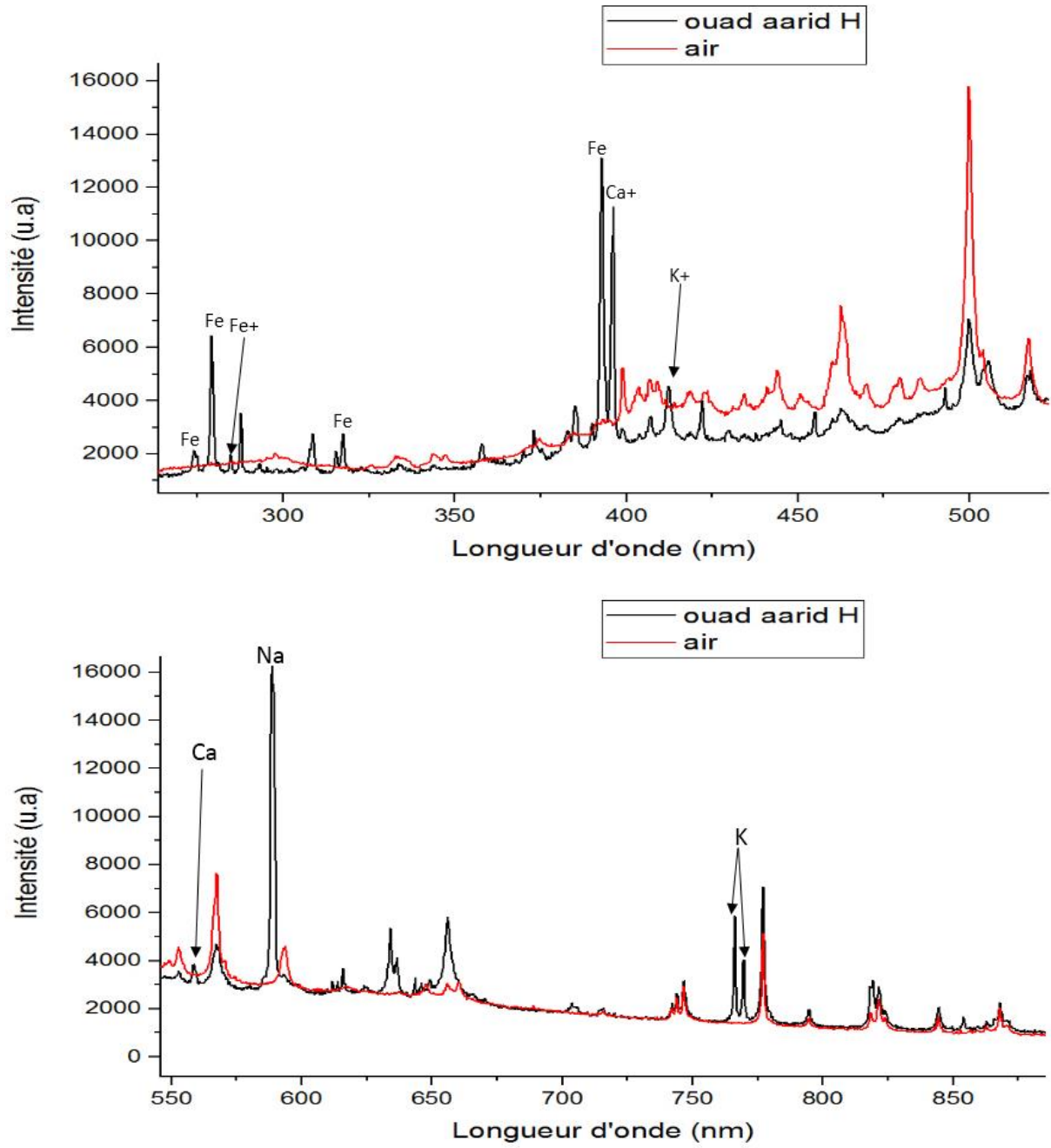


Figure 41 : Spectre LIBS du sol Oued Aarid partie haute

Toujours les mêmes éléments chimiques avec des intensités différentes

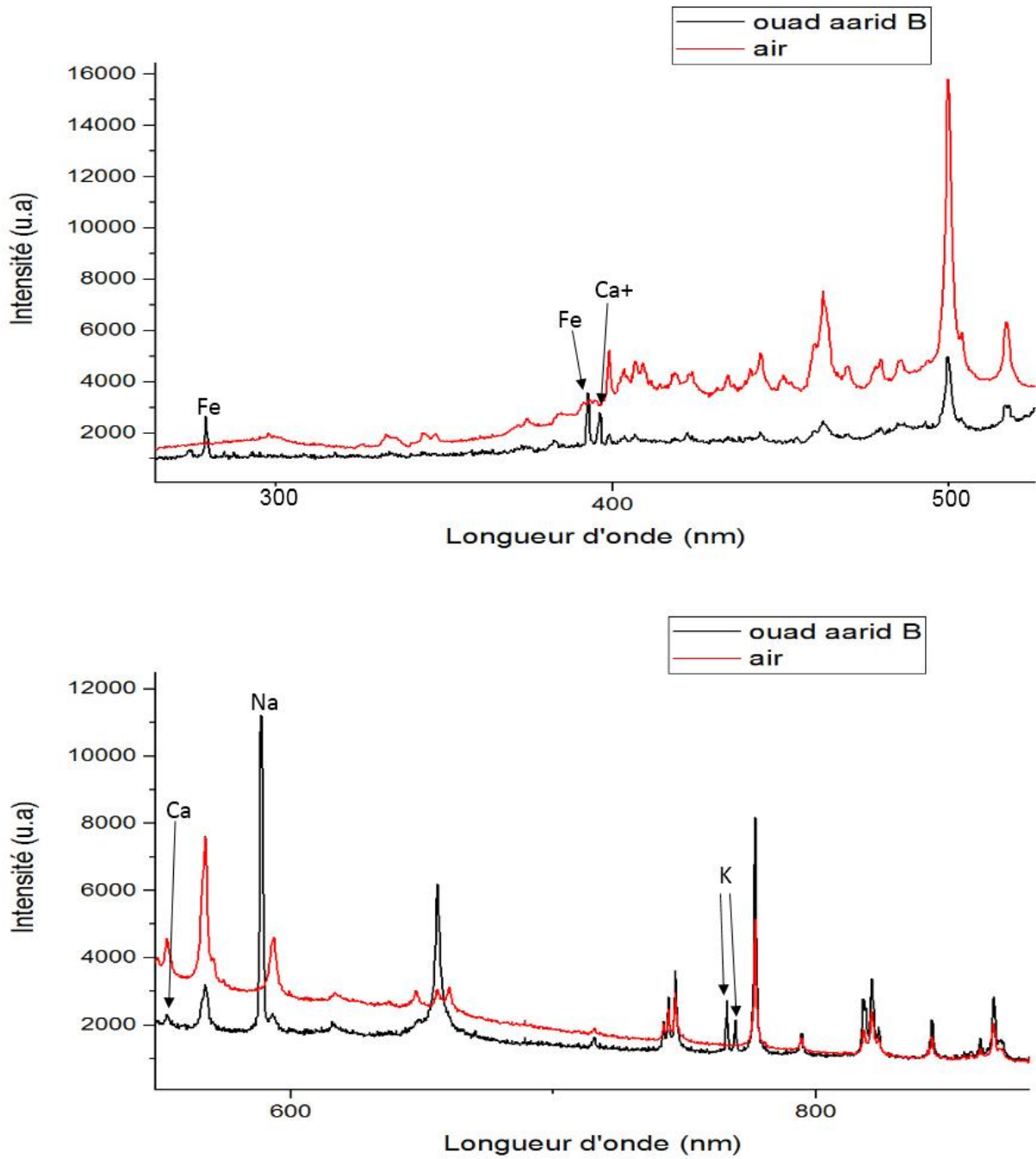


Figure 42 : Spectre LIBS du sol Oued Aarid partie basse

On remarque la diminution de l'intensité par rapport au spectre de la partir haute

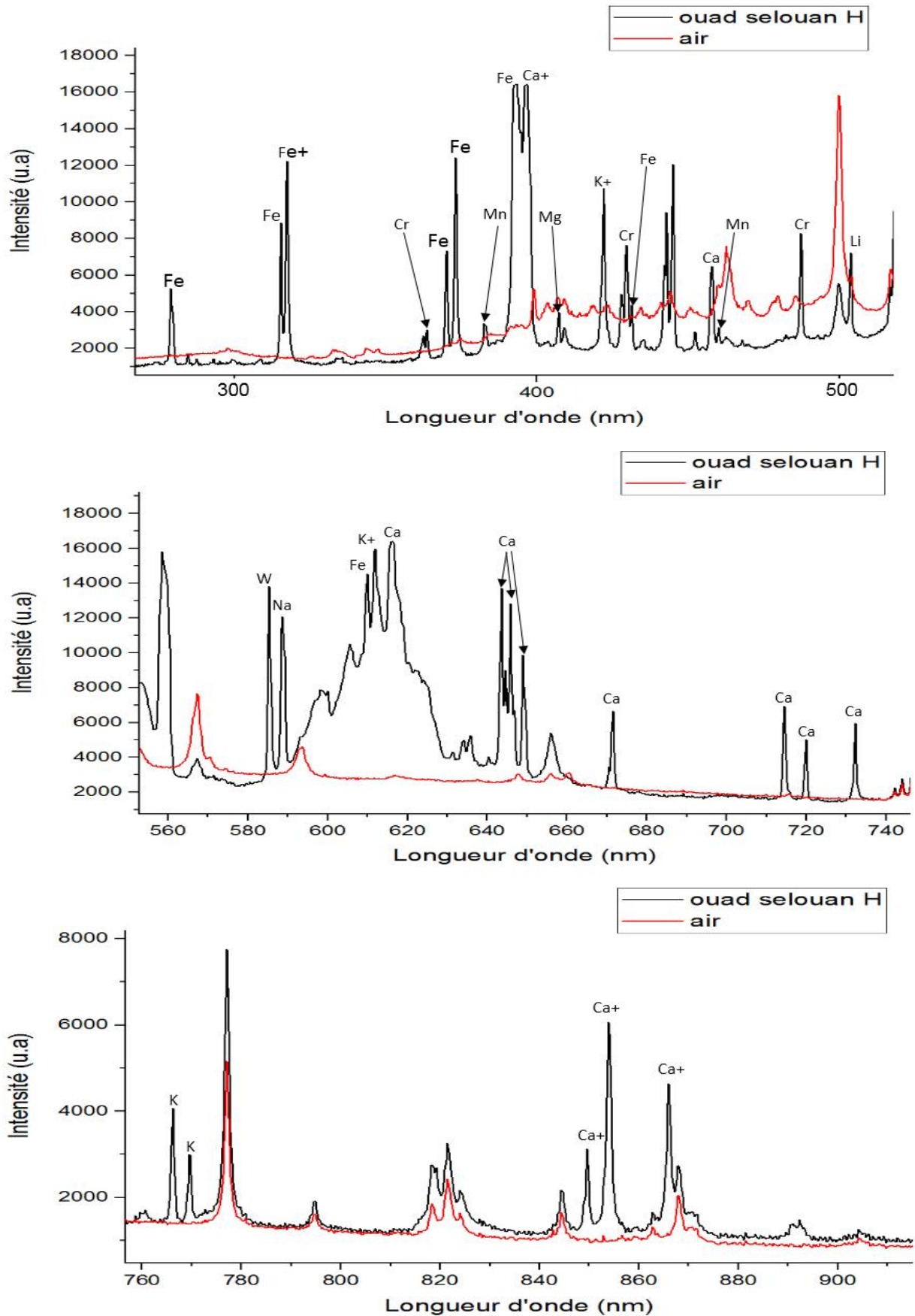


Figure 43 : Spectre LIBS du sol Oued Selouane partie haute
 Ici on remarque une richesse au niveau de la composition avec la présence du Fer, Calcium

Potassium, Manganèse, Chrome, Magnésium et Lithium aussi au niveau de l'intensité qui dépasse 16000

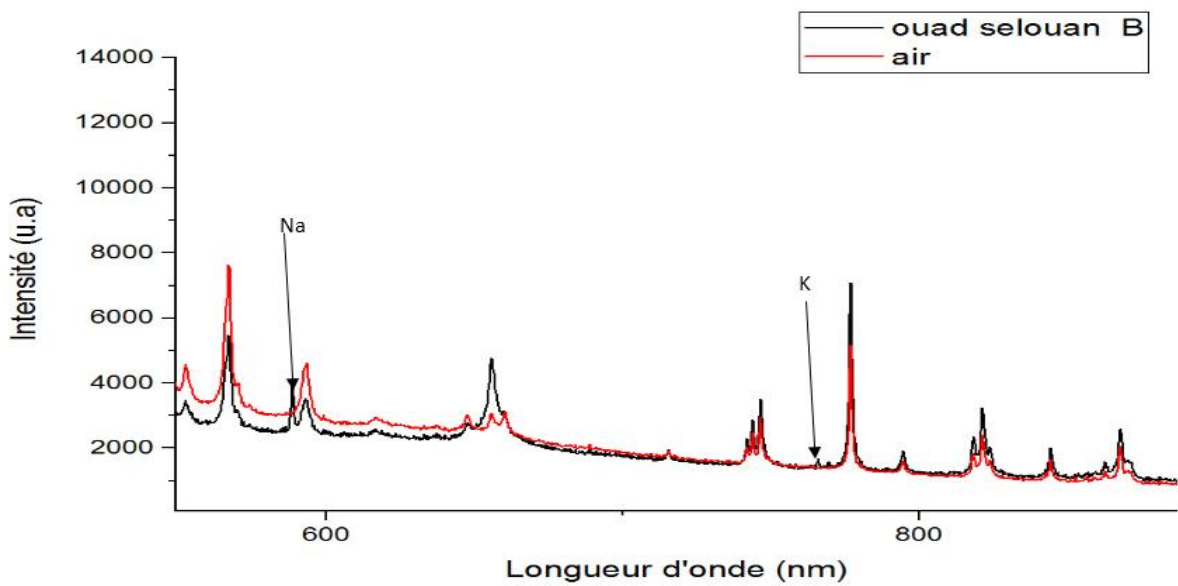
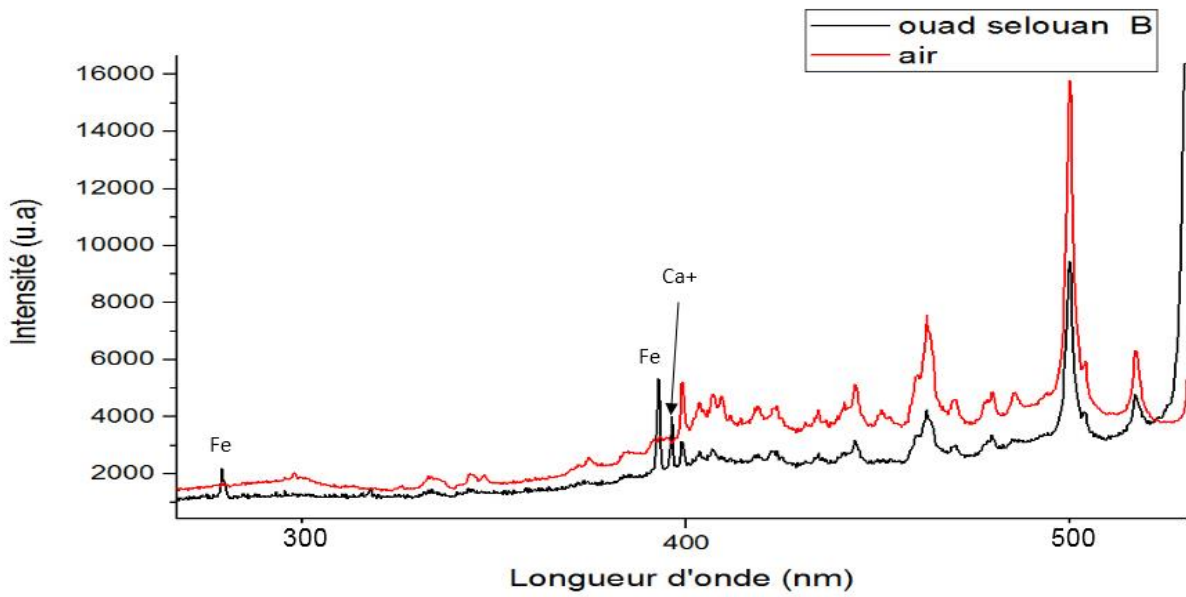


Figure 44 : Spectre LIBS du sol Oued Selouane partie basse

Ici on a un spectre qui est moins riche et moins intense que celui de la partie haute

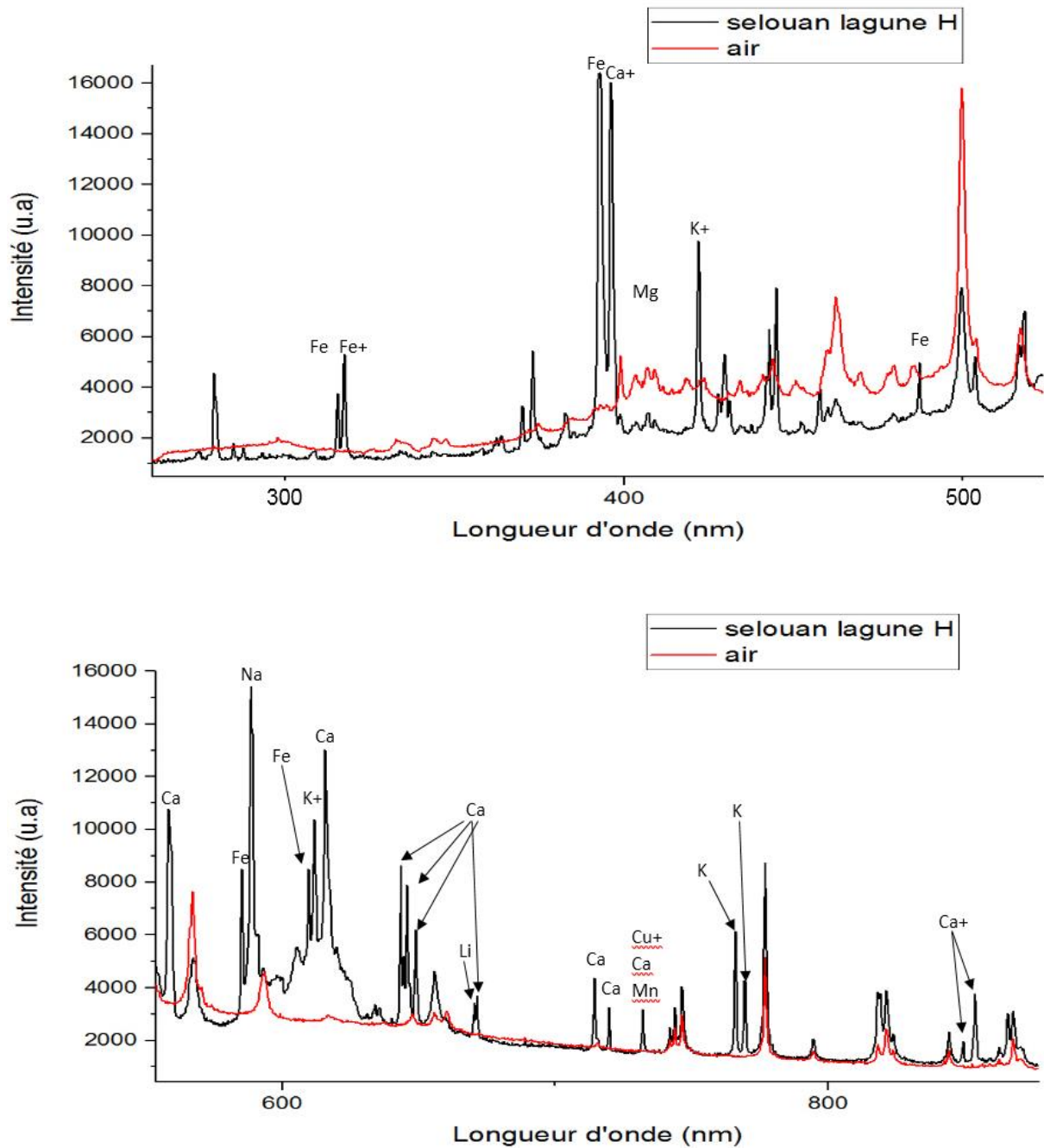


Figure 45 : Spectre LIBS du sol Selouane lagune partie haute

Ce spectre reproduit un presque la même composition de la partie haute d'oued Selouane

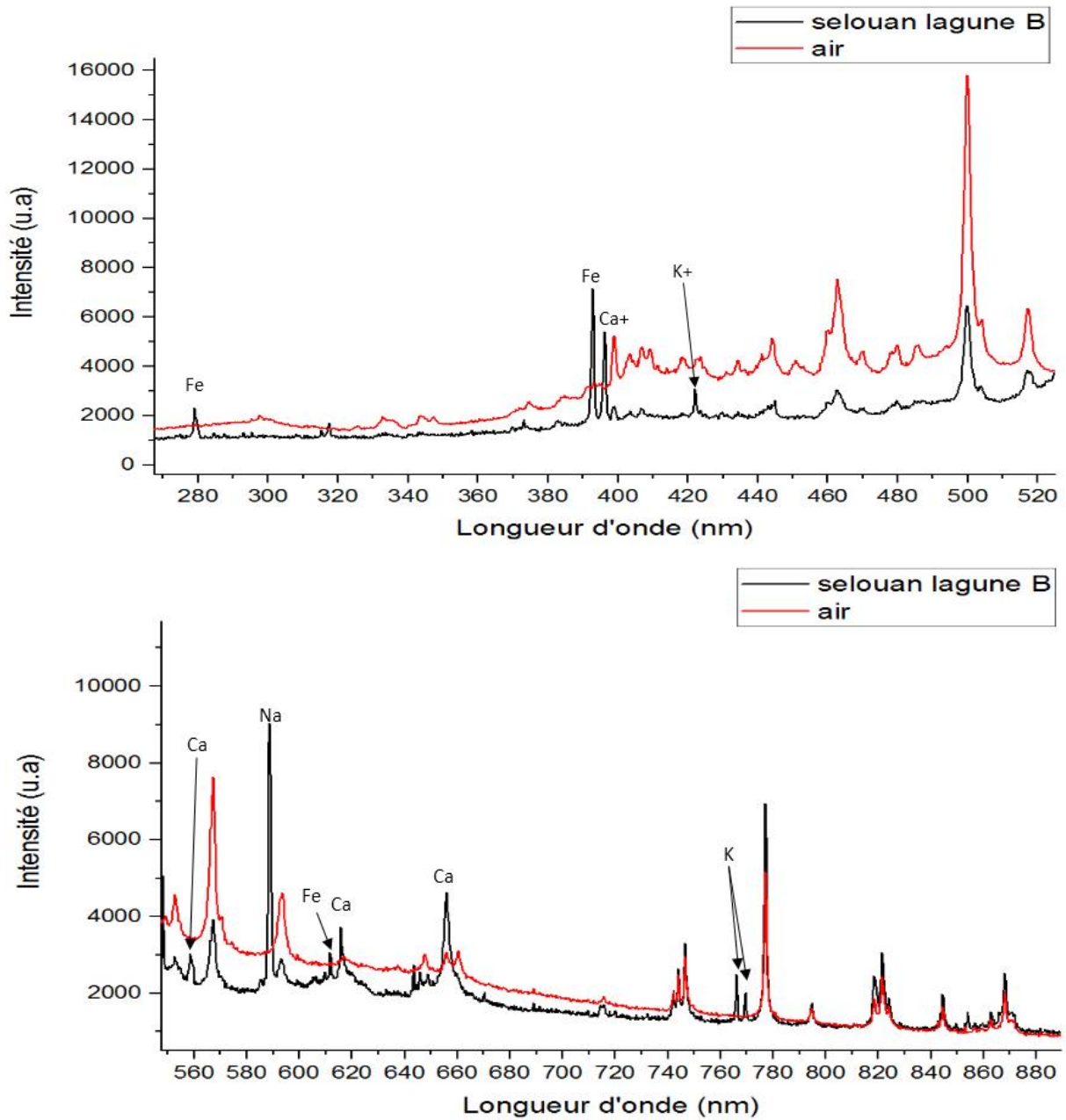


Figure 46 : Spectre LIBS du sol Selouan lagune partie basse

Ici on a un spectre avec des intensités basses et moins d'élément chimique par rapport à celui de la partie haute.

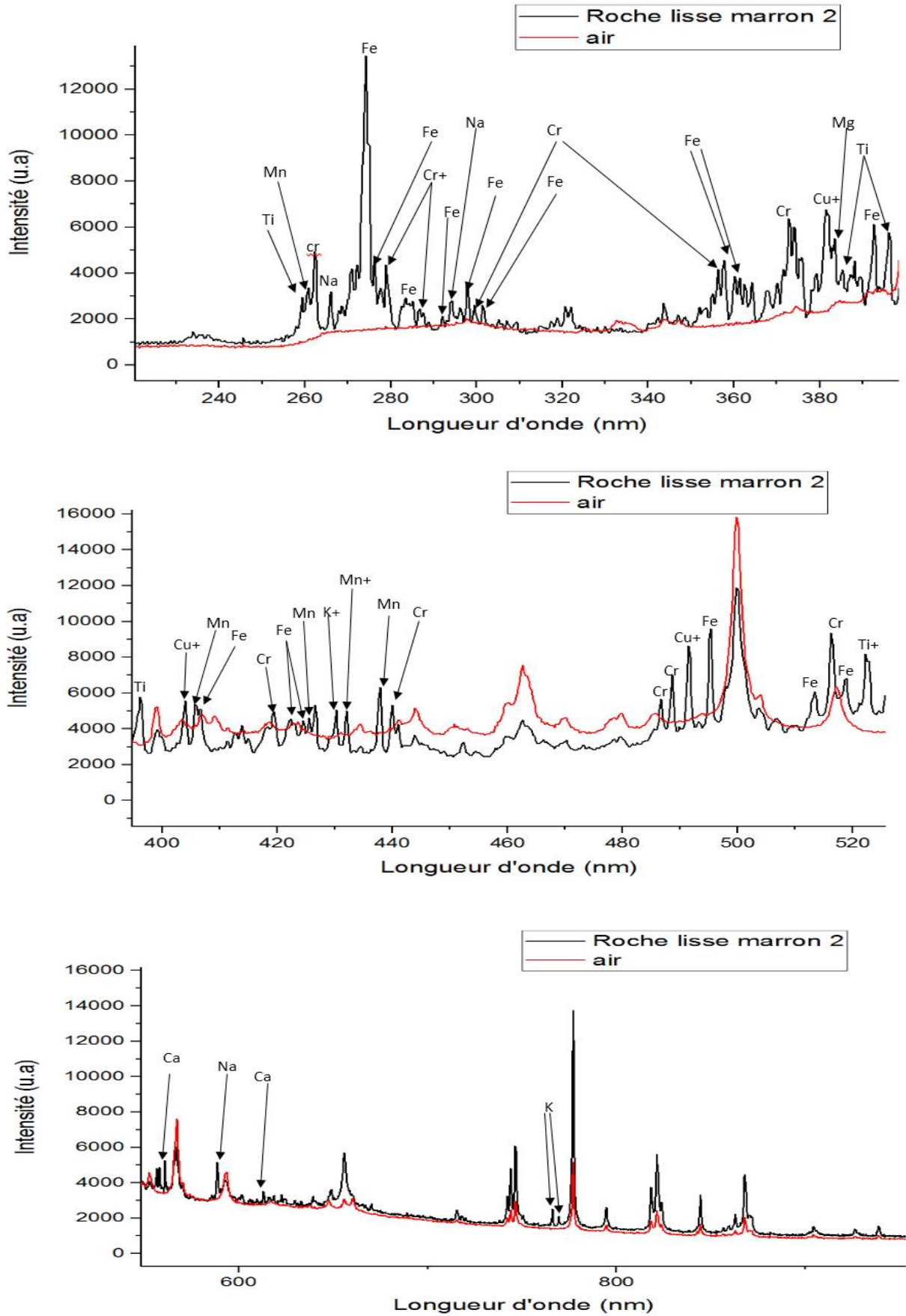


Figure 47 : Spectre LIBS de la Roche 1

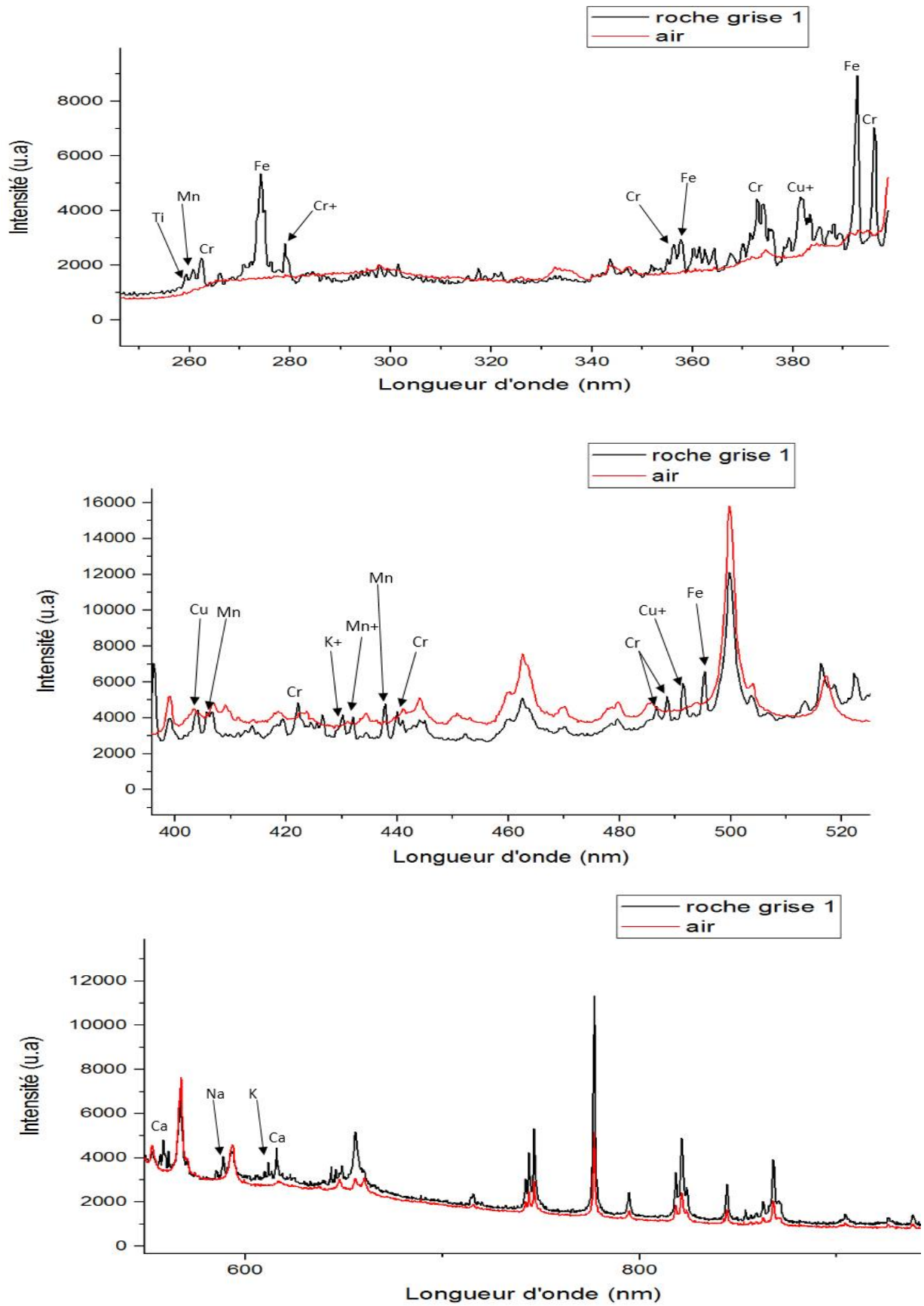


Figure 48 : Spectre LIBS de la Roche 2

En ce qui concerne les deux roches les spectres LIBS montrent les éléments chimiques suivant : le titan, le fer, le chrome, le calcium, le magnésium, le manganèse, le potassium et le sodium. La seule différence se manifeste dans l'intensité pour la roche 1 qui est bien supérieure à celle de la roche 2.

Comme résumé des résultats obtenus à partir des spectres LIBS du sol de différentes régions on peut se permettre de tirer les conclusions suivantes :

Les sols de différentes régions ont l'air d'avoir la même composition sauf pour les parties hautes de Oued Selouane et la lagune de Selouane où on remarque la présence du chrome, du magnésium et le manganèse.

Tous les spectres montrent la présence de lithium. Ce dernier réagit avec l'azote, l'oxygène et la vapeur d'eau dans l'air. Par conséquent, la surface de lithium devient une mixture d'hydroxyde de lithium (LiOH), de carbonate de lithium (Li_2CO_3) et de nitrure de lithium (Li_3N). Le lithium d'hydroxyde présente un risque potentiel significatif car il est extrêmement corrosif. Une attention spéciale devrait être donnée pour les organismes aquatiques.

De même pour le chrome, sa présence avec des concentrations données peut nuire à la santé des êtres vivant comme à l'environnement.

Conclusion

La LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'exploitation du spectre d'émission optique issu de l'ablation laser d'un échantillon. Ce mémoire a eu l'objet de s'initier à cette technique qui attire de plus en plus les chercheurs dans les différentes disciplines par sa robustesse et sa facilité de manipulation et encore le temps court d'analyse. Cette initiation est faite à l'aide du bagage de la physique du plasma avec la physique des lasers et en s'appuyant sur des expériences. Le travail présenté consiste à appliquer la technique LIBS au différent état de la matière. Dans le cas du gaz, nous avons exploité la technique sur l'air et nous avons aussi essayé d'évaluer un diagnostic de la température et de la densité électronique du plasma résultant. Dans le cas du liquide, nous avons essayé un montage expérimental qui malheureusement n'a pas donné les résultats espérés et qui reste un problème à résoudre dans un travail d'avenir. Dans le cas de la matière solide l'expérience LIBS est faite sur des sols des régions différentes et des roches, dans ce stade nous avons essayé d'identifier la composition chimique de chaque échantillon et de tirer les conclusions convenables à chaque cas.

En résumé, la documentation et les expériences faites montrent que le technique LIBS est une technique qui répond au besoin d'une large communauté de chercheurs grâce à sa facilité de mise en œuvre et sa vitesse de réponse et son analyse multi élémentaire mais elle est aussi une technique très liée au niveau de la qualité des résultats avec la technologie et le développement des outils expérimentales à savoir les laser les spectromètres et les fibres optiques.

Donc ce qui fait de cette technique une technique évolutif avec le temps ce qui va certainement participer à l'augmentation de sa performance comparée avec les autres techniques.

Bibliographie

- [1] Steven J. Rehse, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 2010.
- [2] Amina ISMAËL, Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS), 2011.
- [3] Reinhard Noll et al, Laser-induced breakdown spectrometry applications for production control and quality assurance in the steel industry, 2001.
- [4] Rohit Kumar et al, Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS, 2012.
- [5] Grégoire TRAVAILLÉ, Spectroscopie LIBS sans étalonnage. Examen critique et applicabilité à l'analyse de sols pollués, 2010.
- [6] P. S, N. Rai, A. Rai et S. Thakur, Contaminant concentration in environmental samples using LIBS, 2009.
- [7] J. B. S. ., C. D. ., O. L. B. & E. F. G. Gallou, Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources, 2011.
- [8] S. J. Rehse, H. Salimnia et A. W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications, 2012.
- [9] Nicolas TILLY, La LIBS : les applications d'un laser d'analyse des systèmes nucléaires à l'exploration spatiale, 2014.
- [10] Henri D. Grissino-Mayer, Analysis of Wood Samples from a Crime Scene using, 2004.
- [11] K. M. ., A. Ann Brysbaert, Pigment analysis in bronze age aegean and eastern mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), 2015.
- [12] F. C. L. G. A. T. G. M. L. Torrisi, LAMQS analysis applied to ancient Egyptian bronze coins, 2010.
- [13] NASA, Mars Science Laboratory: Curiosity Rover.
- [14] L. S.-O. ., V. D. J. L. M. Sabsabi, Laser-induced breakdown spectroscopy : a new tool for process control..
- [15] Sophie BARBIER, Etude des techniques de spectrométrie de plasma pour l'analyse de matériaux a spectres optiques complexes: application aux terres rares et aux matériaux plastiques, 2014.
- [16] V. K. UNNIKRISHNAN, K. ALTI, V. B. KARTHA, C. SANTHOS, G. P. GUPTA et B. M. SURI, Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions, 2010.
- [17] Sébastien FORGET, Les LASERS et leurs applications.
- [18] G. M. S. M. K. I. Khalil AAI, Detection of carcinogenic metals in kidney stones using ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy, 2015.
- [19] T. N. Owens, Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Applications Toward Thin Film Analysis, 2011.
- [20] T. Mages, Experimental investigation of ultraviolet laser induced plasma density, 2008.