



HAL
open science

Conception, qualification et suivi d'un système LIBS

N. Coulon, D. L'Hermite, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, E. Vors, C. Quere, T.
Vercouter

► **To cite this version:**

N. Coulon, D. L'Hermite, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, E. Vors, et al.. Conception, qualification et suivi d'un système LIBS. Journées LIBS 2015, Jun 2015, Verneuil En Halatte, France. cea-02489553

HAL Id: cea-02489553

<https://cea.hal.science/cea-02489553>

Submitted on 24 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

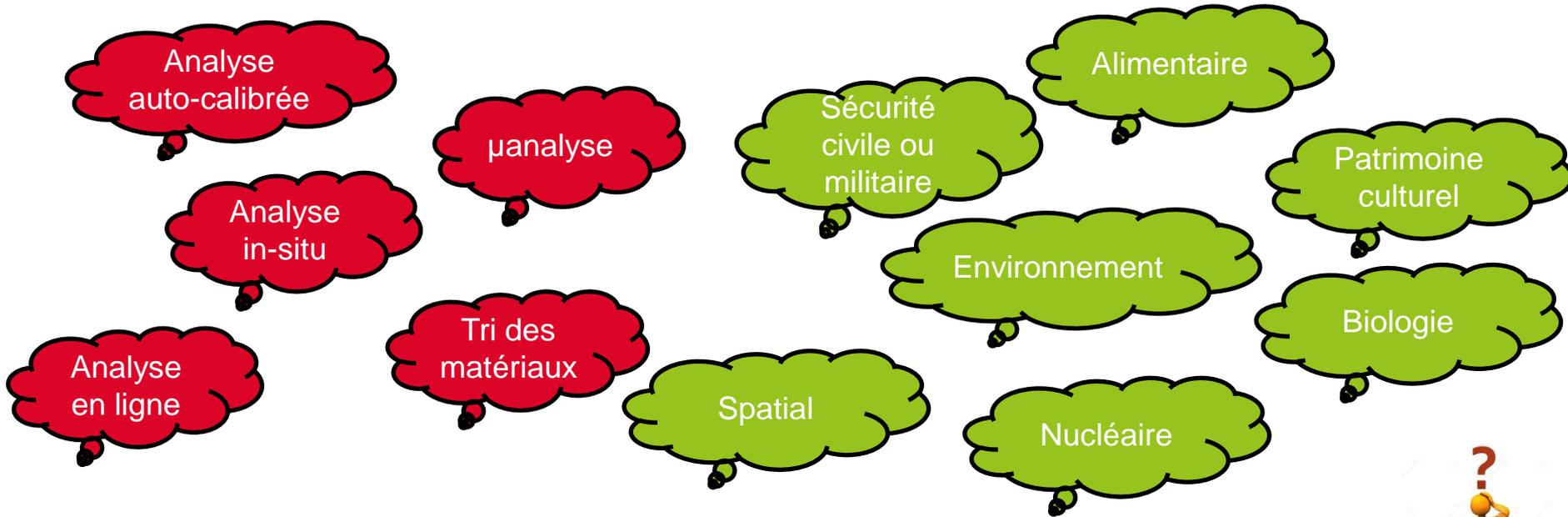
CONCEPTION, QUALIFICATION ET SUIVI D'UN SYSTÈME LIBS

Nadine COULON, Daniel L'HERMITE, Jean-Baptiste SIRVEN, Jean-Luc LACOUR, Evelyne VORS, Céline QUERE et Thomas VERCOUTER

CEA Saclay

Laboratoire de développement Analytique Nucléaire,
Isotopique et Élémentaire

Libs, le laser à tout faire (Valeurs actuelles – n°4049 – Juillet 2014)



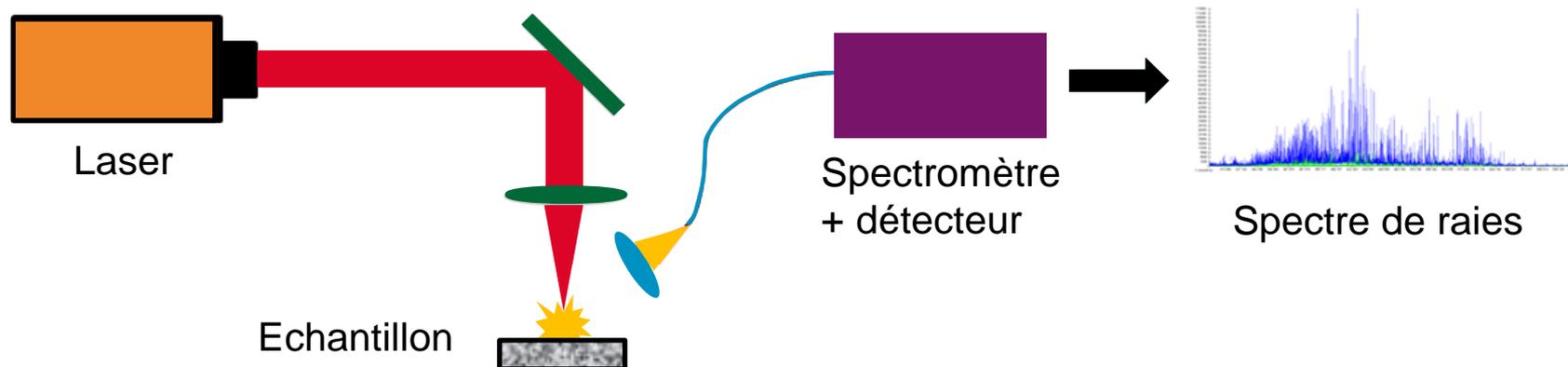
Multitude de façons de mettre œuvre la LIBS → Multitude d'appareillage possibles



1. Quelles sont les caractéristiques à définir avant de concevoir ou d'acheter un appareil ?
2. Comment savoir si l'appareil conçu ou acheté répond correctement aux besoins ?
3. Comment vérifier que l'appareil fonctionne toujours correctement dans la durée ?

Concevoir un instrument LIBS, c'est déterminer des critères de choix pour :

- le laser
- le système optique de mise en forme et de focalisation du faisceau
- le système de collection de l'émission d'un plasma
- le spectromètre et le détecteur



Quelles sont les caractéristiques à définir (*a minima*) et selon quels critères de spécification?

Caractéristique	Critère de spécification
Longueur d'onde	Dépend du besoin (transport du faisceau, nature de l'échantillon, robustesse du laser...)
Energie minimale par impulsion	Liée à l'éclairement $> 1 \text{ GW/cm}^2$ (pour les solides)
Qualité du faisceau	Liée à l'éclairement $> 1 \text{ GW/cm}^2$ (pour les solides)
Taux de répétition	Dépend du temps de mesure max
Répétabilité tir à tir de l'énergie laser	Très dépendant du besoin

- Si transport de faisceau par fibre optique → IR
- Si échantillons solides (surtout dans le cas des verres) → UV car meilleure absorption
- Si aérosols → IR car éclairement important nécessaire
- Si besoin de robustesse du matériel (variation de température) ou système portable → IR

Caractéristique	Critère de spécification
Longueur d'onde	Dépend du besoin (transport du faisceau, nature de l'échantillon, robustesse du laser...)
Energie minimale par impulsion	Eclairement > 1 GW/cm ² (pour les solides)
Qualité du faisceau	Eclairement > 1 GW/cm ² (pour les solides)
Taux de répétition	Dépend du temps de mesure max
Répétabilité tir à tir de l'énergie laser	Très dépendant du besoin



Choix d'une longueur courte → moins d'énergie

Caractéristique	Critère de spécification
Longueur d'onde	Dépend du besoin (transport du faisceau, nature de l'échantillon, robustesse du laser...)
Energie minimale par impulsion	Eclairement > 1 GW/cm ² (pour les solides)
Qualité du faisceau	Eclairement > 1 GW/cm ² (pour les solides)
Taux de répétition	Dépend du temps de mesure max
Répétabilité tir à tir de l'énergie laser	Très dépendant du besoin

$$w_0 = \frac{f \lambda M^2}{\pi D}$$

f : distance focale

λ : longueur d'onde du laser

M² : facteur de qualité du faisceau

D : diamètre du faisceau

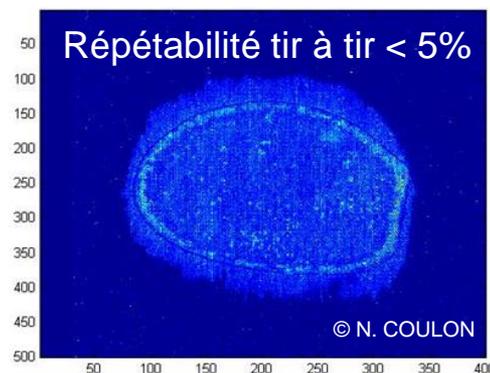
Caractéristique	Critère de spécification
Longueur d'onde	Dépend du besoin (transport du faisceau, nature de l'échantillon, robustesse du laser...)
Energie minimale par impulsion	Eclairement > 1 GW/cm ² (pour les solides)
Qualité du faisceau	Eclairement > 1 GW/cm ² (pour les solides)
Taux de répétition	Dépend du temps de mesure max
Répétabilité tir à tir de l'énergie laser	Très dépendant du besoin

Temps / échantillon = nombre de points de mesure x cadence du laser

- Besoin de sensibilité + beaucoup d'échantillons
- Nombre important de tirs laser (cartographie)

Caractéristique	Critère de spécification
Longueur d'onde	Dépend du besoin (transport du faisceau, nature de l'échantillon, robustesse du laser...)
Energie minimale par impulsion	Eclairement > 1 GW/cm ² (pour les solides)
Qualité du faisceau	Eclairement > 1 GW/cm ² (pour les solides)
Taux de répétition	Dépend du temps de mesure max
Répétabilité tir à tir de l'énergie laser	Très dépendant du besoin (fonction du nombre de tirs par échantillon)

1 tir = 1 spectre



Cartographie μLIBS

Caractéristique	Critère de spécification
Distance de focalisation	Eclairement > 1 GW/cm ² Dépend du besoin
↑ Dimensions du faisceau focalisé	

$$w_0 = \frac{f \lambda M^2}{\pi D}$$

Besoin

Analyse à distance (> 3 m) de dépôts de toxiques

Choix du laser

$\lambda = 355 \text{ nm}$ (compromis énergie laser / absorption)

$E_L \approx 35 \text{ mJ}$

$M^2 \approx 26$

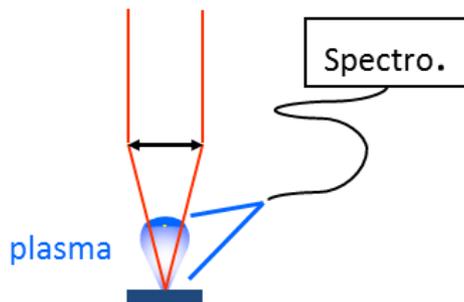
$I > 1 \text{ GW/cm}^2 \rightarrow w_0 \approx 300 \text{ }\mu\text{m}$



} Brillant Easy (QUANTEL)

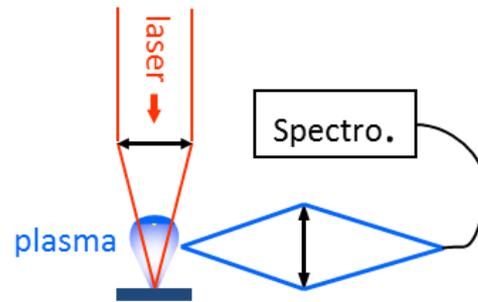
} Agrandissement du faisceau (x4)

Caractéristique	Critère de spécification
Type de configuration (lentille, fibre optique, miroir percé...)	Contraintes d'implantation Robustesse
Ouverture numérique du faisceau collecté	Optimisation de la collecte
Transmission = $f(\lambda)$	Domaine de longueurs d'onde visé



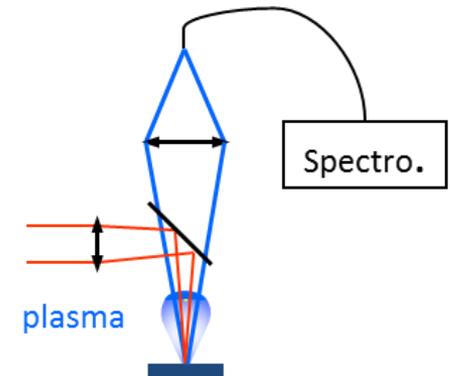
Fibre optique

La plus simple



Fibre optique + lentille

La plus sensible à la position de l'échantillon



Fibre optique + lentille
+ lame dichroïque

La plus contraignante sur le choix du laser et sur la bande spectrale de la collection

1. LA CONCEPTION

LE DISPOSITIF DE COLLECTE DE L'ÉMISSION DU PLASMA

Caractéristique	Critère de spécification
Type de configuration (lentille, fibre optique, miroir percé...)	Contraintes d'implantation Robustesse
Ouverture numérique du faisceau collecté	Optimisation de la collecte
Transmission = $f(\lambda)$	Domaine de longueurs d'onde visé

Élément limitant = fente d'entrée du spectromètre

→ Faisceau collecté doit être adapté en ouverture numérique à celle du spectromètre

1. LA CONCEPTION

LE DISPOSITIF DE COLLECTE DE L'ÉMISSION DU PLASMA

Caractéristique	Critère de spécification
Type de configuration (lentille, fibre optique, miroir percé...)	Contraintes d'implantation Robustesse
Etendue géométrique des éléments optiques	Optimisation de la collecte
Transmission = $f(\lambda)$	Domaine de longueurs d'onde visé

➔ Si grande gamme de longueurs d'onde : privilégier les dispositifs achromatiques (miroirs plutôt que lentilles)

Caractéristique	Critère de spécification
Pouvoir de résolution	Problème d'interférence
Bande spectrale	Raies d'intérêt
Luminosité	Sensibilité de la mesure Temps de mesure

Type de spectromètre	Czerny-Turner			Paschen-Runge	Echelle
	PM	ICCD	compact + CCD		
Détecteur	PM	ICCD	compact + CCD	PM	ICCD
Résolution spectrale	++	+	-	++	++
Bande spectrale	--	-	-	+	++
Luminosité	++	++	++	++	-

L'Hermite D. et Sirven J-B., Techniques de l'ingénieur, P2870 (2015)

Autres caractéristiques :

- Visualisation du spectre
- Visualisation du profil temporel
- Résolution temporelle
- Cadence d'acquisition
- Encombrement
- Coût

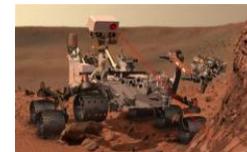
Laser de classe I (si utilisation par personnel non formé au risque laser)

Prise en compte de l'environnement

- dimensions, masse
- autonomie (systèmes portables)
- robustesse dans certaines conditions de T°, taux d'humidité, poussières...

L'exemple de ChemCam

- Ne pas dépasser un volume équivalent à un cube de 20 cm de côté
- Ne pas peser plus de 5 kg
- Consommer moins de 4 Wh/jour
- Supporter une T° entre -125°C et +30°C



Maintenance

- types d'opérations de maintenance (nettoyage / remplacement des optiques, maintenance de la source laser, changement de fibres optiques...)
- fréquence des opérations de maintenance
- temps d'immobilisation maximal

☐ Performances analytiques

Fonction de l'instrument	Critères à spécifier
Détecter la présence d'un élément	Limite de détection de l'élément (préciser la définition de la ldd)
Identifier un matériau	Taux de faux positifs et de faux négatifs Indice de confiance de l'identification
Mesurer une concentration	Gamme de concentrations utiles Incertitude souhaitée et intervalle de confiance associé Limite de quantification
Réaliser une cartographie élémentaire	Résolution spatiale

- durée sur laquelle les performances analytiques doivent être tenues

☐ IHM

- selon le niveau d'expertise de l'utilisateur (opérateur, expérimentateur, expert/développeur)
- vérification du fonctionnement nominal de l'appareil (cartes de contrôle)
- affichage de l'information recherchée (nuance du matériau, concentration d'un élément...)

RECETTE A RECEPTION

Recette en usine → vérification des spécifications en environnement type "labo"

Recette sur site → vérification des spécifications après transport et en environnement "industriel"

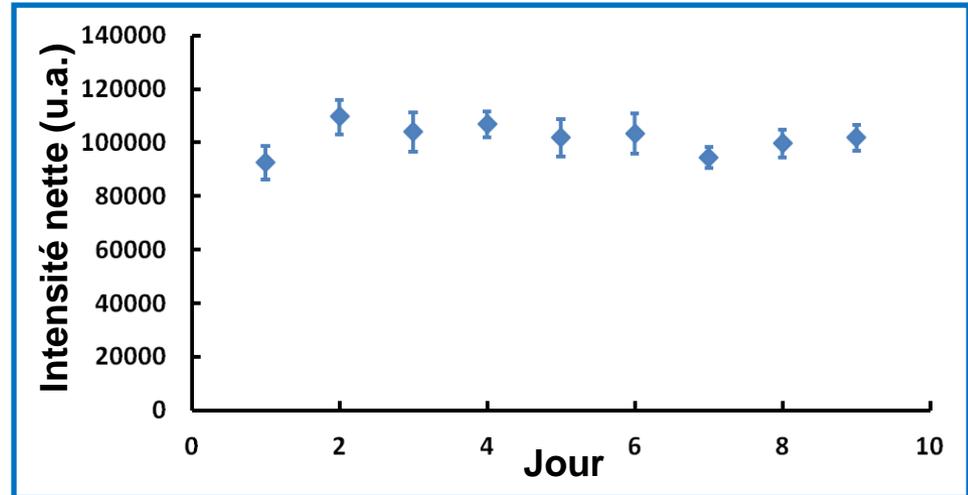
ETABLISSEMENT D'UN "POINT ZERO"

→ EN VUE DU SUIVI DANS LE TEMPS DE L'APPAREIL

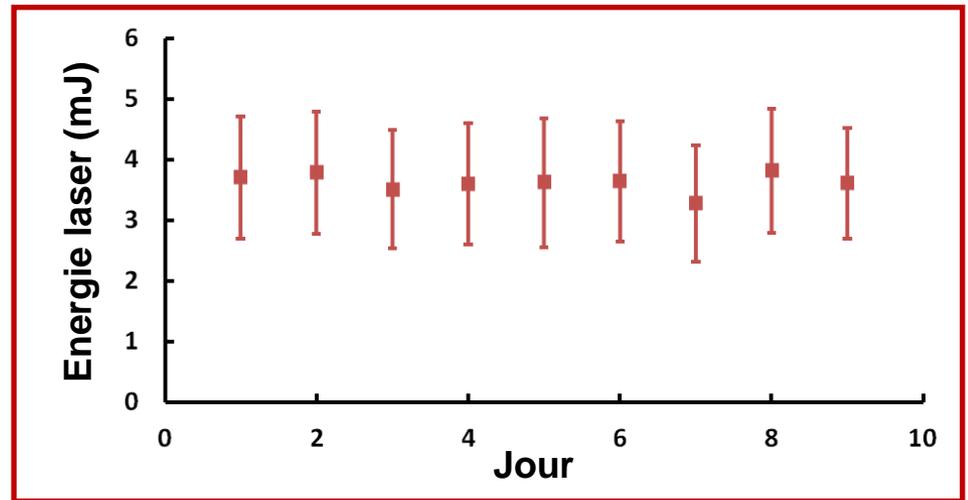
Paramètre à qualifier	Moyen de qualification
Energie laser sur cible	Joulemètre, photodiode
Dimensions d'un cratère sur échantillon de référence	Microscope optique, profilomètre
Intensité de raies émises par une source lumineuse continue	Acquisition de spectres avec une lampe à Hg, lampe à cathode creuse
Intensité de signaux LIBS de référence	Acquisition de spectres avec un échantillon de référence

Paramètre à qualifier	Fréquence
Energie laser sur cible	A chaque utilisation
Intensité de raies de référence	A chaque utilisation
Dimensions d'un cratère sur échantillon de référence	A chaque observation d'une baisse du signal LIBS
Intensité de raies d'émission d'une source lumineuse continue	A chaque observation d'une baisse du signal LIBS

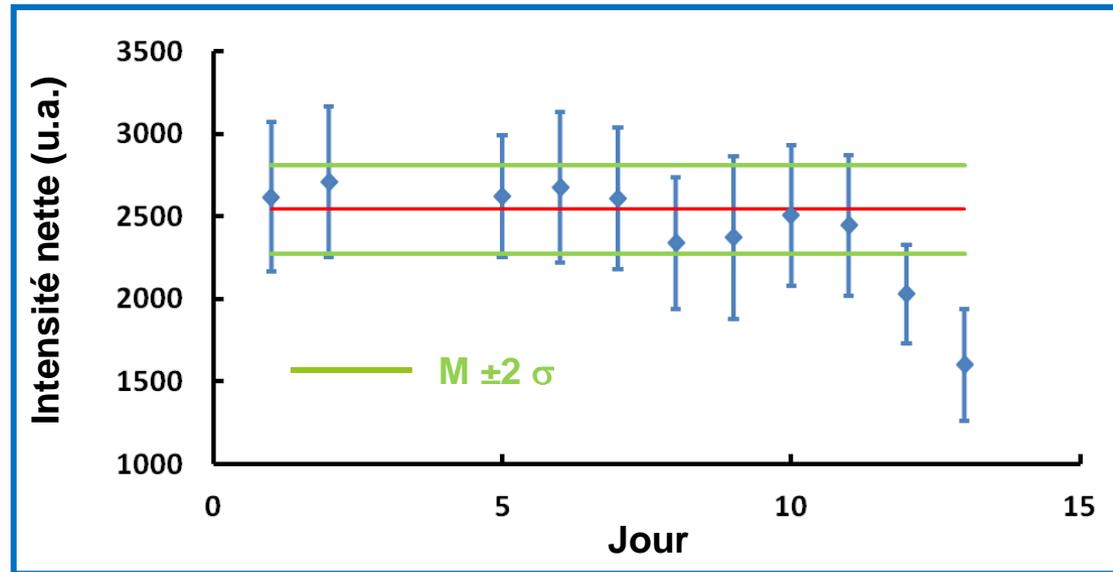
Suivi du signal LIBS



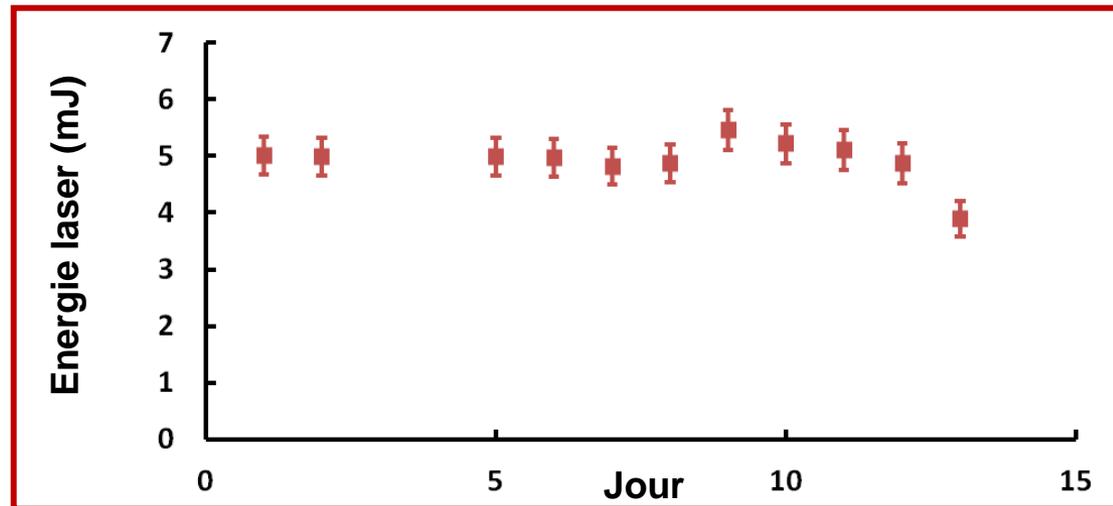
Suivi de l'énergie du laser



Suivi du signal LIBS



Suivi de l'énergie du laser



Pour concevoir un système LIBS,
il faut bien connaître les besoins auxquels il doit répondre
(performances analytiques, concept d'emploi)
(pas toujours facile !)

Quelles que soient les performances du système LIBS, l'important est :

- ❑ qu'elles soient connues → qualification
→ *a minima* : E_L , dimensions cratère, signal LIBS de référence
- ❑ qu'elles soient stables → suivi
→ utilisation de cartes de contrôle (E_L , signal LIBS)

Merci pour votre attention !

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 87 59 | F. +33 (0)1 69 08 78 84

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019

Direction de l'Energie Nucléaire
Département de Physico-Chimie
Service d'Etudes Analytiques et de
Réactivité des Surfaces