

SPECTROSCOPIE DU PLASMA D'ABLATION LASER (LIBS)

Malika ACHOURI, Toufik BABA HAMED et Ahmed BELASRI

Laboratoire de Physique des Plasmas, Matériaux Conducteurs et leurs Applications,

Département de Physique, U.S.T.O., Oran

E-mail: malikachr@gmail.com

RESUME : Ce travail a été réalisé dans le cadre de développement d'un procédé de détections au moyen d'un dispositif d'ablation laser. L'impact d'un faisceau laser sur un matériau permet de vaporiser le milieu et de générer un plasma. L'analyse spectroscopique du gaz ionisé permet de remonter à la composition élémentaire de l'échantillon. Cette méthode d'analyse, applicable à tous types de milieux (solides, liquides, gazeux, isolants ou conducteurs) est connue sous le nom de LIBS (Laser induced Breakdown Spectroscopy). Différent local (ETL) ont également été mises en œuvre pour caractériser le panache de plasma dans sa phase d'extinction (température et densités d'espèces).

Cette étude, qui couple expérience et théorie dans le cadre de la résolution de l'équation de transfert radiatif. Une attention spéciale a été portée à l'écriture de l'élargissement électronique et ionique par effet Stark et aux effets d'auto-absorption. la spectroscopie du plasma d'ablation laser est un procédé de détection et d'analyse pour mesurer la composition élémentaire des matériaux.

MOTS-CLÉS : ablation laser, plasma, spectroscopie d'émission, équilibre thermodynamique local, effet Stark

1. Introduction

La spectroscopie de Plasma d'ablation laser, communément appelée LIPS (laser induced plasma spectroscopy), LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) est une méthode d'analyse permettant de déterminer la composition d'un échantillon en élément chimique. Pour mettre en œuvre cette technique, une impulsion laser est focalisée sur la cible, génère un plasma. Le rayonnement émis par le plasma est collecté sur un dispositif optique puis image sur la fente d'entrée de spectromètre, séparent les composants spectrales du plasma qui sont enfin détectée par un camera intensifiée. La technique LIBS possède des nombreux avantages analyses à distance, en temps réel, quasi non destructive, pas de préparation d'échantillon. Elle est utilisable sur tout type de matériaux : liquide [1-4] (H₂O, milieu aqueux..), gaz [5-6] (CO₂, air, gaz hélium..), Solide [7-9] (surface, aérosol, matériaux biologique). La technique LIBS est appliquée dans de nombreux travaux de recherche : la NASA a choisi la LIBS comme technique de diagnostic pour l'analyse du sol martien. On trouve ainsi un grand nombre de travaux concernant la détection de la pollution dans l'environnement et les composants toxiques [1-10], aussi représente un champ d'investigation pour de multiples applications dans des domaines médicales [11-15] et militaires [16].

2. Les issues expérimentales pour la caractérisation de plasma induit par laser

Les résultats LIBS par l'absorption un échantillon qui peut être liquide solide gaz d'une impulsion élevés émise par un laser. Les caractéristiques de plasma générer par laser dépend les conditions expérimentales y compris les paramètres de laser (impulsion, la taille de la tâche, l'échantillon et l'atmosphère d'environnement). Dans cette section nous passons sur les aspects expérimentaux appropriés pour l'application de technique basées sur spectroscopie émission plasma générer dans déverses conditions expérimental. Une description plus générale de l'instrument utilisé dans LIBS se trouve dans la référence [17].

2.1. Résolution temporelle

La durée de vie du plasma dépend non seulement de la fluence incidente, mais également de la surface irradiée. En effet plus le plasma est volumineux, plus sa capacité thermique est importante et plus son refroidissement est lent au contact de l'air ambiant. Compte tenu du fait que nous focalisons assez fortement le faisceau (20 μm), le plasma formé n'est pas très volumineux, sa durée de vie est donc relativement courte même si la fluence est élevée. Aussi le signal que nous détectons est-il pratiquement nul au-delà de 300–400 ns après le tir laser, contrairement à de nombreuses expériences de LIBS « standard » rapportées dans la littérature pour lesquelles le plasma LIBS émet pendant quelques dizaines de microsecondes. Dès lors, le temps d'intégration de la caméra est fixé au minimum (10 ns), et le pas sur le délai de la détection Δ varie de la façon suivante :

- De 0 à 50 ns après le tir laser, $\Delta = 2$ ns.
- De 50 à 120 ns après le tir laser, $\Delta = 5$ ns.
- De 120 à 220 ns après le tir laser, $\Delta = 20$ ns.
- De 220 à 620 ns après le tir laser, $\Delta = 100$ ns.

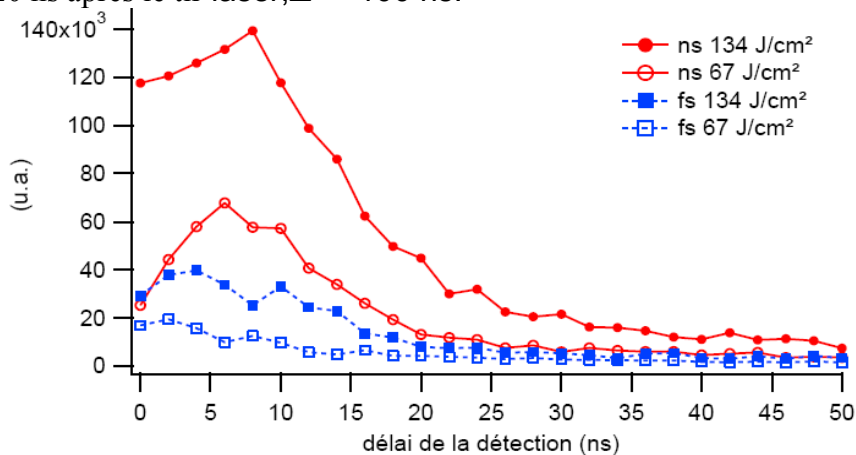


Figure1 : Évolution temporelle du Bremsstrahlung en régime nanoseconde et femtoseconde.[18]

2.2. Résolution spatiale

LIBS sont dans l'espace non homogène. Les paramètres caractéristiques de plasma ayez les distributions spatiales ces les distributions évoluent avec le temps. Possibilités pour résoudre dans l'espace l'émission de plasma les installations utilisées pour la caractérisation de plasma dépend du choix de la lumière système de collection, le spectromètre et le détecteur.

Dans La Référence. [19] un objectif a été utilisé pour produire une image verticale du plasma sur la fente d'entrée d'un Monochromateur de Czerny Turner, et avec un ICCD. De cette façon, le spectromètre a rassemblé l'émission d'une tranche verticale de plasma placé à l'axe de plasma, et la dimension verticale du ICCD a correspond à la variation spectrale d'intensité le long du plasma.

2.3. Résolution spectral

La LIBS permet de détecter et doser des espèces atomiques par la résolution temporelles des raies émises par le plasma. Dans le plasma, on peut supposer une distribution des populations des niveaux excités selon la loi de Boltzmann. Lors d'une transition d'un état supérieur i vers un état inférieur j , l'intensité I_{ij} d'une raie émise par un élément est donnée par l'équation :

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{N g_i A_{ij}}{Z(T_{exc})} \exp\left(-\frac{E_i}{KT_{exc}}\right) \quad (1)$$

h : constante de Planck T_{exc} : température d'excitation ; c : vitesse de la lumière N : densité d'espèce contenue dans le plasma ; λ_{ij} : longueur d'onde de la transition $Z(T_{exc})$: fonction de

partition ; A_{ij} : probabilité de transition pour la raie considérée ; E_i : énergie du niveau excité g_i : poids statistique du niveau d'énergie de départ i de la raie d'émission
 Les raies d'émission sont liées à des longueurs d'onde caractéristiques d'une transition électronique d'un élément. Elles sont identifiables par l'intermédiaire de bases de données internationales de spectroscopie comme celles du National Institute Of Standards ou NIST[20]. La figure 2 identifie des raies du soufre.

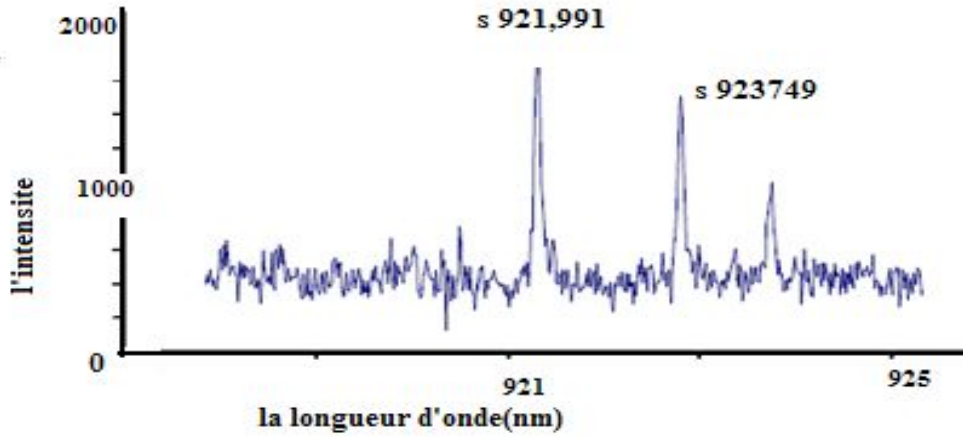


Figure 2 :Région spectrale d'émission LIBS d'un gaz SF₆ pur détecté par un pulse laser.

3. La méthode pour la caractérisation de plasma générer par la technique LIBS

3.1. Équilibre thermodynamique local

Les méthodes le plus fréquemment utilisées pour la détermination du la température plasma, sont basées sur application de deux relations d'équilibre. La première est l'équation de Boltzmann, qui décrit les densités de population N_j de niveau d'énergie excité en fonction de la température T [21] :

$$\frac{N_j^z}{N^z} = \frac{g_j}{U^z(T)} e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (2)$$

Dans l'équation (2), l'indice supérieur z se rapporte à l'étape d'ionisation, N^z est la densité, E_j^z et g_j^z sont l'énergie et la dégénérescence du niveau j , $U^z(T)$ est la fonction de partition et le k est la constante de Boltzmann. Deuxièmement, l'équation de Saha relie les densités des espèces d'ionisation pour la température T [21] :

$$\frac{N^e N^z}{N^{z-1}} = \frac{2U^z(T)}{U^{z-1}(T)} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_\omega^{z-1} - \Delta E_\omega^{z-1}}{kT}} \quad (3)$$

L'applicabilité de ces équations dépend sur la validité de l'équilibre thermodynamique local un état dans lequel la température des équations de Boltzmann et de Saha est égale à celle de la distribution de vitesse de Boltzmann - maxwell des électrons libres [22]. D'ailleurs, pour LTE la loi de Kirchhoff du rayonnement est également valide. Cette loi établit un raccordement entre l'émissivité ϵ_λ ($\text{Wm}^{-3} \text{Sr}^{-1} \text{nm}^{-1}$) et le coefficient d'absorption κ [22] :

$$\frac{\epsilon_\lambda(\lambda)}{\kappa(\lambda)} = B_\lambda(\lambda, T) \quad (4)$$

où $B_\lambda(\lambda, T)$ est l'intensité ($\text{Wm}^{-2}\text{Sr}^{-1} \text{nm}^{-1}$) de l'équilibre du rayonnement (rayonnement de corps noir) en fonction de la température T donnée par la loi Planck loi. Pour tenir LTE][23] dans un plasma, les collisions avec des électrons doivent dominez sur les processus radiatifs, cette condition exigeant a densité ciently grande d'électron du suf fi. Un critère proposé par Mc Whirter [24] a été basé sur l'existence d'une densité critique d'électron pour laquelle les

taux de collisional sont au moins dix fois les taux radiatifs. Pour la différence énergie ΔE entre les niveaux de transition, le critère pour LTE est:

Pour tenir LTE dans un plasma, les collisions avec des électrons doivent dominer sur les processus radiatifs, cette condition exigeant une grande densité électronique. Un critère proposé par Mc Whirter [24] a été basé sur l'existence d'une densité critique d'électron pour laquelle les taux de collisional sont au moins dix fois les taux radiatifs. Pour une différence énergie ΔE entre les niveaux de transition, le critère pour LTE est:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (5)$$

Les expressions pour la densité critique d'électron ont trouvé par des autre auteurs étaient en accord avec l'expression de Mc Whirter [24]. Plusieurs travaux sur LIBS ont employé critère de Mc Whirter pour vérifier si les plasmas étaient dans LTE. Dans ces travaux, la densité critique d'électron a été obtenue à partir de la température de plasma et comparé à la densité d'électron de plasma. Dans la plupart des cas, et pour plasma généré dans différentes conditions expérimentales, la densité d'électron de plasma était plus haute que la valeur critique pour le plus grande espace d'énergie des transitions utilisées dans l'expérience, support existence de LTE. Les valeurs de densité critiques d'électron étaient en général dans la gamme $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ Dans La Référence. [25]

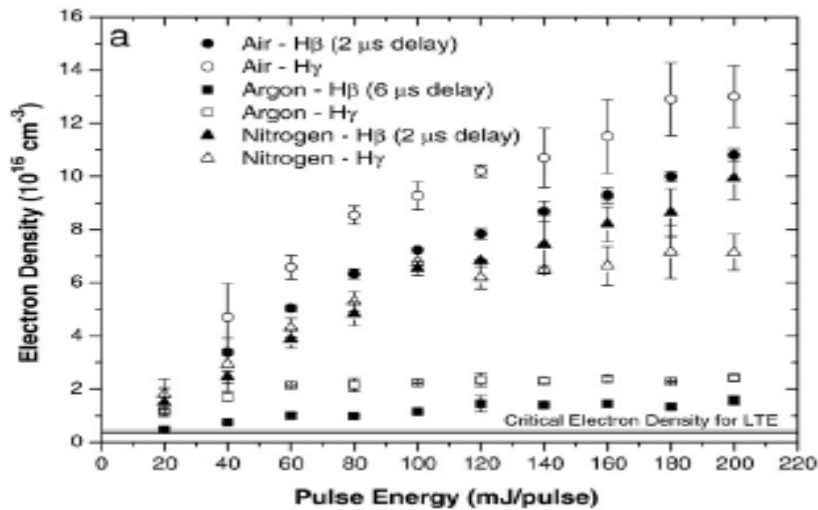


Figure 3 : Les densités d'électrons ont calculé à partir de l'élargissement de Stark de ligne H β et H γ pour l'eau en trois gaz ambiant (argon ; air ;nitrogène) [26] .

Dans la référence [27] les mesures locales de la température de plasma ont été effectuées, et les résultats ont été comparés à ceux de mesures avec l'intégration spatiale. Boltzmann et Saha-Boltzmann, comme montré dans fig. 3 ont été construites avec deux larges ensembles d'atomes et de lignes neutres d'ion. En revanche, deux différentes températures ont été obtenues à partir de la pente de Boltzmann des atomes neutre et ions. L'acceptation de LTE a été vérifié et les différences températures des atomes neutres et des ions, aussi bien que l'anomalie des températures entre l'excitation et d'ionisation, ont été expliquées selon distributions des densités d'atome neutres et d'ion, qui résultent des différentes valeurs de la température .

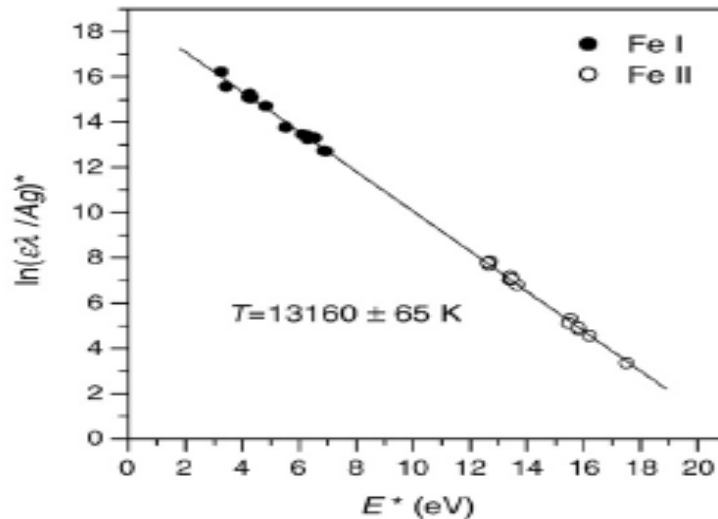


Figure 4 : courbe Saha -Boltzmann obtenus par plasma, d'un alliage Ni - Fe. [27]

4. Mesure de la densité électronique

4.1. Elargissement Stark

L'effet Stark en plasmas est dû aux collisions de l'émission d'atomes avec des électrons et des ions, ayant pour résultat un élargissement de la ligne et un décalage de la longueur d'onde maximale. Parmi les méthodes LIBS proposées pour la détermination de densité d'électron, l'élargissement des lignes d'émission dû à l'effet Stark a été le plus largement répandu. Cette méthode est fondée sur l'hypothèse que l'effet Stark est le dominant mécanisme d'élargissement, en comparaison de l'élargissement de Doppler et les autres mécanismes d'élargissement de pression, dus aux collisions avec atomes neutres (i.e. résonance et Élargissement de Van Der Waals). Les calculs théoriques de l'élargissement Stark de ligne l'hydrogène, les lignes d'ion hydrogénées et les lignes atomes de deux plusieurs électron sont décrit en détail dans les livres par Griem [21, 27] où les profils Stark résultant des calculs sont tabulés. Pour l'effet Stark linéaire (hydrogène et des ions hydrogénés) l'équation suivante est fournie :

$$N_e = c(N_e, T) \Delta\lambda_s^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

où $\Delta\lambda_s$ est largeur à demi de maximum (FWHM) et à $C(N_e, T)$ est coefficient qui est seulement une fonction faible de densité d'électron et la température. Pour l'effet Stark (atomes de deux ou plusieurs électron), toute la demi de largeur à demi de maximum (HWHM), dû à des collisions avec des électrons et des ions, est approximativement données près [28]:

$$w_{total} \approx [1 + 1075A(1 - 0.75R)] w \frac{N_e}{N_e^{ref}} \quad (7)$$

W impact d'électrons ; A paramètre d'élargissement d'ion, N_e est la densité d'électron N_e^{ref} est une densité d'électron de référence, habituellement de l'ordre de 10^{16} ou 10^{17} cm^{-3} auxquels les paramètres W et A sont mesurés ou calculés.

4.2. Shift de Stark

La densité d'électron de LIBS peut également être déterminée à partir des décalages de l'intensité les maximum de profil de la ligne ont produit par l'effet Stark. À ce but, les décalages mesurés sont comparés aux valeurs prévues par la formule rapprochée en livre de Griem [21] qui donnent le décalage Total de Stark d_{total} en fonction de la densité d'électron :

$$d_{total} = \left(\frac{d}{w} \pm 2.00A(1 - 0.75R) \right) w \frac{N_e}{N_e^{ref}} \quad (8)$$

Dans Eq. (8), d_{total} est le paramètre de décalage impact d'électron.

5. Mesure la température de plasma

5.1. L'équation de Boltzmann

La méthode la plus ancienne pour déterminer la température de plasma est basé sur la mesure des intensités relatives de deux lignes de la même étape d'élément et d'ionisation dans la prétention qui Équation de Boltzman (Eq. (2)) est valide pour relier les densités de population des niveaux supérieurs des transitions [21] Si E est niveau l'énergie haut et de définir pour chaque ligne $y = \epsilon \lambda / (gA)$

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = - \frac{1}{KT} (E_2 - E_1) \quad (9)$$

Les longueurs d'onde, les énergies de niveau, les dégénérescences et les probabilités de transition ont été pris généralement des articles de compilation ou bases de données. La température résultant de l'équation de Boltzmann parfois s'est appelé la température d'excitation bien que, dans LTE des conditions, il devrait être égal à la température cinétique d'électron. La méthode de deux-ligne de Boltzmann a l'avantage de sa simplicité, et a été employé fréquemment quand les échantillons produisaient du LIBS les éléments contenus dont ayez peu de transitions dans la région de spectre.

5.2. Equation Boltzmann -Saha

Dans la méthode de deux-ligne de Saha-Boltzmann, la connaissance du la densité d'électron est nécessaire pour déterminer :

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = - \frac{1}{KT} (E_2 - E_1 + E_\infty - \Delta E_\infty) + \ln \left[2 \left(\frac{2\pi mKT}{h^3} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right] \quad (10)$$

en utilisant Eq. (10), la température du rapport de la ligne émissivités successives des étapes d'ionisation. Dans LTE, la température d'ionisation, résultant de l'équation de Saha-Boltzmann, est égale à la température des électrons, qui apparaît également dans l'équation de Boltzmann.

6. Références

- [1] Riadh Hannachi; Etude expérimentale et propriétés radiatives d'un plasma thermique induit par laser à la surface de milieux aqueux H₂O– CaCl₂/MgCl₂/NaCl. Toulouse (2007).
- [2] A. De Giacomo· M. Dell'Aglio· O. De Pascale. Appl. Phys. A79, 1035-1038 (2008).
- [3] S.Koch · W. Garen; Appl. Phys. A 79, 1071-1073 ; (2004).
- [4] Hiroyasu Hotokezaka·NoboruAoyagi·Noriko U.Yamaguchi.MicrosystTechnol11:974-979 (2005).
- [5] F. Colao · R. Fantoni ; Appl. Phys. A 79, 143-152 (2004).
- [6] C. Haisch · R.Niessner · O. I. Matveev. Fresenius J Anal Chem 356: 21-26 (1996).
- [7] Nicolas Leone ; développement d'une technique d'analyse hautement sensible et Polyvalente par spectroscopie de plasma induit par laser Paris (2007).
- [8] J. M. Vadillo · S. Palanco · M.D. Romero. Fresenius J Anal chem 355 : 909-912 (1996).
- [9] S. M. Pershin · F. Colao · V. Spizzichino. Laser Physics, Vol, 16, pp. 455-467.(2006).
- [10] T. Hussain · M. A. Gondal. Environ Monit Assess 136:391-399 (2008).
- [11] S.Svanberg Appli. Phys ; B 92,351 - 358 (2008).

- [12] Prashant kumar Rai · SanjuktaChatterji · Nilesh K. Rai ; Food Biophysics 5:17-23 (2010).
- [13] Nilesh K. Rai · Prashant kumar Rai·Shiwani Pandhija.Food Biophysics 4:167-171 (2009).
- [14] S. Pandhija · A. K. Rai; Appl Phys B 94 : 545-552 ; (2009).
- [15] Jesus Anzano ·Beatriz Bonilla · Beatriz Montull-Ibor. Med chem Res 18: 656-664 (2009).
- [16] Jennifer L. Gottfried · Frank C. De Lucia Jr · Chase A. Munson. Anal Bioanal Chem 395:283-300 (2008).
- [17] C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga, Laser induced breakdown spectroscopy, J. Braz. Chem. Soc. 18 (2007) 463–512.
- [18] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann,G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz. Femtosecond optical breakdown in dielectrics. Phys.Rev. Lett., 80 :4076–4079 1998.
- [19] B.C. Castle, K. Visser,B.W. Smith,J.D.Winefordner, Level populations in a laser induced plasma on a lead target, Spectrochim. Acta Part B 52 (1997) 1995–2009.
- [20] NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov>.
- [21] H.R. Griem, Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, 1964.
- [22] W.Lochte-Holtgreven(Ed.),PlasmaDiagnostics,North Holland PublishingCompany, 1968.
- [23] J. Hermann, C. Dutouquet, J. Appl. Phys. **91** (12) 10188 (2002).
- [24] R.W.P. McWhirter, Spectral intensities,in:R.H. Huddleston,S.L. Leonard (Eds.), Plasma Diagnostic Techniques, Academic Press, 1965, Chapter 5
- [25] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004)1907–1917.
- [26] M. Adamson, A. Padmanabhan, G.J. Godfrey, S.J. Rehse, Laser-induced breakdown spectroscopy at a water/gas interface: A study of bath gas-dependent molecular species, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 1348–1360.
- [27] J.A. Aguilera, C. Aragón, Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 1861–1876.
- [28] H.R. Griem, Spectral Line Broadening by Plasmas, Academic Press, 1974.