

Photoniques

LA LUMIÈRE ET SES APPLICATIONS

N°103

TÉMOIGNAGE

J.-C. Keromnès - C. Vaudry

FOCUS

Bretagne

BIOGRAPHIE

Victor Veselago

EXPÉRIENCE

Téléométrie Terre-Lune

DOSSIER

FOCUS SUR LA LIBS

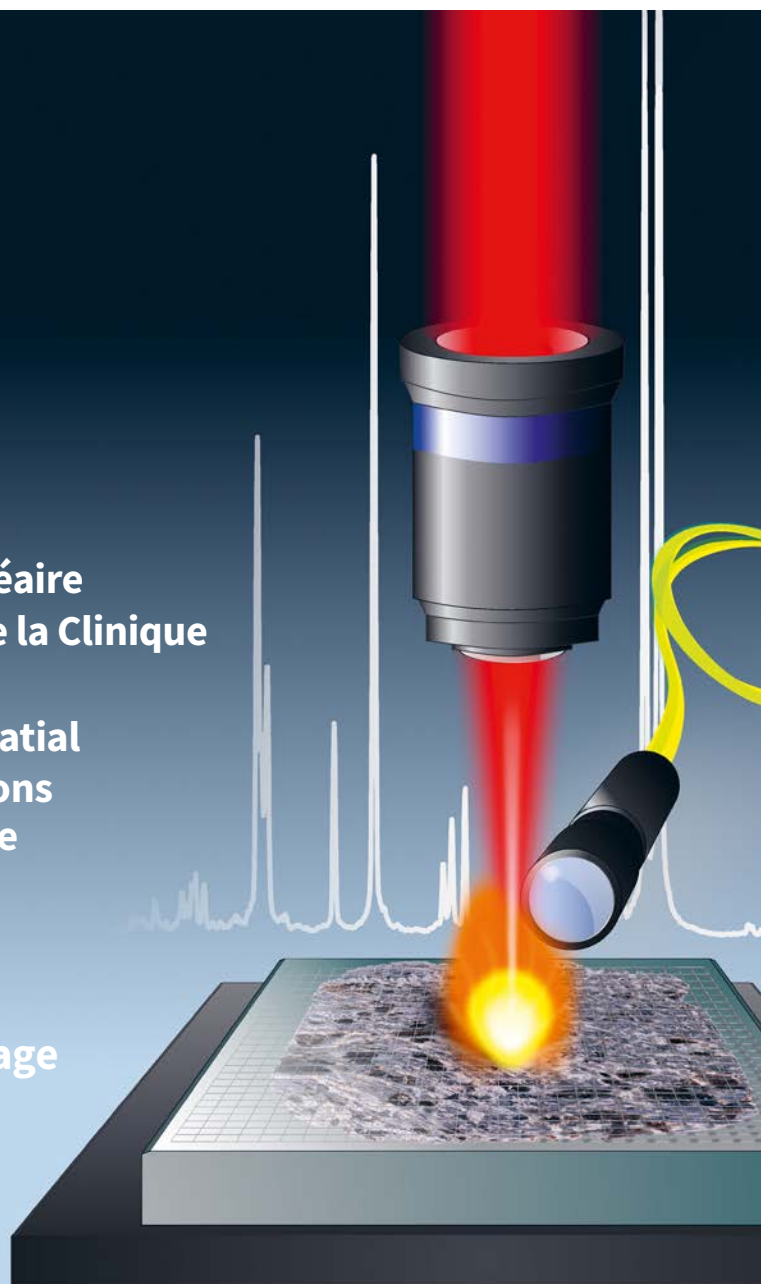
- La LIBS dans l'industrie nucléaire
- Imagerie LIBS : aux portes de la Clinique
- De ChemCam à SuperCam :
l'apport de la LIBS pour le spatial
- Les pistolets LIBS : applications
au patrimoine et à la géologie



Analyse élémentaire
des matériaux sans étalonnage



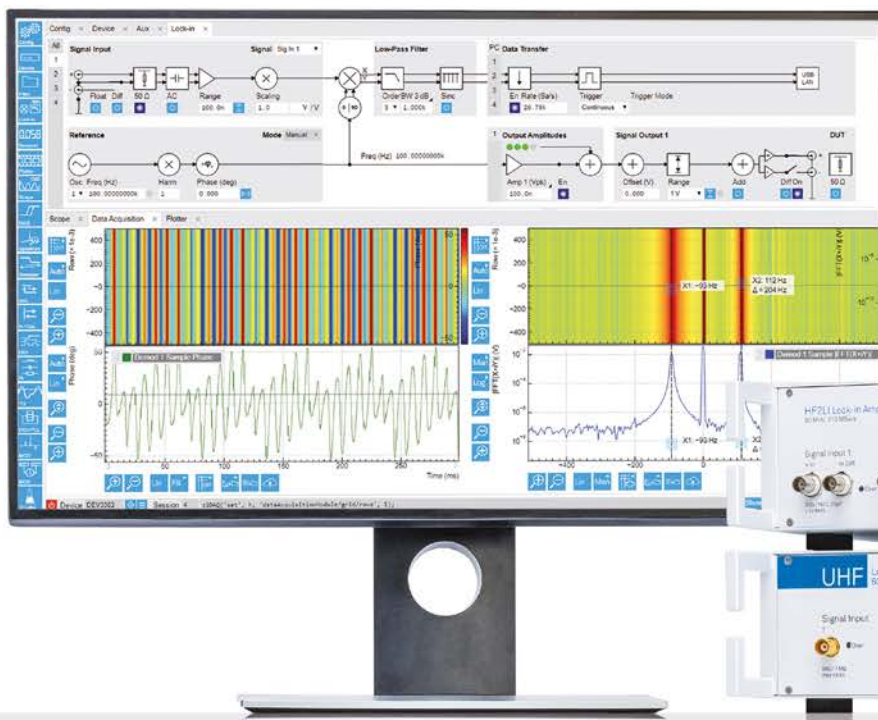
Acheter une prestation dans
une plateforme LIBS



Détection synchrone

... et bien plus, de DC à 600 MHz

À partir de
EUR 5.500,-



En standard

- Analyseur de spectre
- Oscilloscope avec FFT
- Module d'imagerie
- Interface Python, MATLAB®, C, .NET et LabVIEW®

Options disponibles

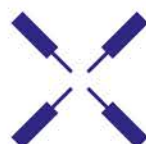
- AWG
- Analyseur d'impédance
- Boxcar PWA
- PID, PLL, Asservissements

Quelques exemples d'applications

- **Spectroscopie:** laser pulsé, THz, choppers, PLL optique
- **Imagerie:** AFM, Kelvin-probe, CARS, SRS, SNOM
- **Phénomène Quantique:** piège à ions, cQED, boîtes quantiques, centre NV
- **Capteurs:** MEMS, NEMS, gyros, capteur photo-acoustique

Nouveau distributeur en France: Opton Laser

Retrouvez-nous sur
www.zhinst.com



Zurich
Instruments

Photoniques est éditée par la Société Française de Physique, association loi 1901 reconnue d'utilité publique par décret du 15 janvier 1881 et déclarée en préfecture de Paris.

<https://www.sfpnet.fr/>

Siège social : 33 rue Croulebarbe,
75013 Paris, France
Tél. : +33(0)1 44 08 67 10

CPPAP : 0124 W 93286
ISSN : 1629-4475, e-ISSN : 2269-8418

www.photoniques.com



Le contenu rédactionnel de Photoniques est élaboré sous la direction scientifique de la Société française d'optique
2 avenue Augustin Fresnel
91127 Palaiseau Cedex, France
mariam.mellot@institutoptique.fr
Tél. : +33 (0)1 64 53 31 82

Directeur de publication

Jean-Paul Duraud, secrétaire général de la Société Française de Physique

Rédaction

Rédacteur en chef
Nicolas Bonod
nicolas.bonod@edpsciences.org
Journal Manager
Florence Anglézio
florence.anglezio@edpsciences.org
Mise en page **Studio wake up!**
<https://studiowakeup.com>

Comité de rédaction

Pierre Baudoz (Observatoire de Paris),
Azzedine Boudrioua (Institut Galilée, Paris 13),
Émilie Colin (Lumibird),
Céline Fiorini-Debuisschert (CEA),
Riad Haidar (Onera),
Wolfgang Knapp (Club laser et procédés),
Patrice Le Boudec (IDIL Fibres Optiques),
Christian Merry (Laser Components),
François Piuze (Société Française de Physique),
Marie-Claire Schanne-Klein (École polytechnique),
Christophe Simon-Boisson (Thales LAS France),
Costel Subran (F2S - Fédération des Sociétés Scientifiques),
Ivan Testart (Photonics France).

Publicité

Annie Keller
Mobile : +33 (0)6 74 89 11 47
Tél./Fax : +33 (0)1 69 28 33 69
annie.keller@edpsciences.org

Photoniques est réalisé par
EDP Sciences,
17 avenue du Hoggar,
P.A. de Courtaboeuf,
91944 Les Ulis Cedex A, France
Tél. : +33 (0)1 69 18 75 75
RCS : EVRY B 308 392 687

Gestion des abonnements

abonnements@edpsciences.org

Impression

Fabrège imprimeur
B.P. 10
87500 Saint-Yrieix la Perche
Dépôt légal : Août 2020
Routage STAMP (95)



Éditorial



NICOLAS BONOD

Rédacteur en chef

LIBS, photonique et crise sanitaire : de la nécessaire adaptabilité

La crise sanitaire que nous traversons est inédite par son ampleur et sa soudaineté. Elle a entraîné une réorganisation profonde et durable de nos activités et les difficultés rencontrées sont encore aujourd'hui nombreuses. La période estivale écoulée aura d'ailleurs été mise à profit par beaucoup pour préparer cette rentrée si particulière. Ces événements ont poussé et testé nos capacités à nous adapter et à adopter de nouvelles organisations, tant dans nos vies personnelles que professionnelles. Ils ont montré, aussi, l'importance de notre capacité d'adaptation pour répondre aux crises. D'adaptabilité, il sera également question dans ce numéro de Photoniques, dans son contenu et sa préparation.

S'il est bien une technologie optique qui a su faire preuve d'adaptabilité, c'est la LIBS ; LIBS pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, ou en français, spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser. Les 6 articles consacrés à cette technologie mettent en exergue sa capacité d'adaptation aux environnements les plus extrêmes comme les plus familiers, de l'exploration martienne à l'analyse médicale. L'article Comprendre revient sur les principes de l'analyse LIBS avec un focus sur une technique originale d'analyse sans échantillonnage. Quant à l'article Acheter, il est conçu comme un guide pour choisir la plateforme LIBS idoine pour répondre aux besoins et attentes

spécifiques des équipes de recherche académiques ou industrielles.

Adaptabilité également avec la création d'une nouvelle rubrique intitulée « Une expérience Marquante », rubrique qui viendra renforcer la place accordée dans ces pages à l'histoire des sciences. Nous inaugurons cette rubrique avec un article consacré à l'histoire de la mesure de la distance Terre-Lune par télémétrie Laser. Nous verrons comment, à partir des années 1960, la convergence entre la découverte du laser et la conquête de la Lune a permis de mesurer la distance Terre-Lune avec une précision diminuant rapidement à quelques mètres !!! La biographie est consacrée à un opticien contemporain, V. Veselago, qui a publié en 1968 l'article fondateur des métamatériaux. Il faudra attendre le début des années 2000 pour observer et caractériser expérimentalement les premiers métamatériaux à indice négatif.

Adaptabilité enfin dans le mode d'organisation de la revue, avec le développement et le maintien des visioconférences pour élaborer les plannings rédactionnels et les numéros. La revue Photoniques est le fruit d'échanges entre de très nombreux interlocuteurs, auteurs, partenaires, annonceurs, sans oublier toute l'équipe de rédaction. Je profite de ces quelques lignes pour les remercier chaleureusement. Je vous souhaite une bonne rentrée, et une bonne lecture !



Sommaire

www.photoniques.com

N° 103

04 ACTUALITÉS de la photonique & de nos 7 partenaires !



38

De ChemCam
à SuperCam :
l'apport de la LIBS
pour le spatial

50 Une prestation dans une plateforme LIBS



ACTUALITÉS

- 03 Éditorial et actualités de la SFO
- 04 Informations partenaires
- 12 Actualités de la photonique

TÉMOIGNAGE

- 16 Paroles d'entrepreneurs

FOCUS

- 17 La Bretagne, terre d'innovation
en photonique

BIOGRAPHIE

- 23 Victor Georgievitch Veselago

EXPÉRIENCE MARQUANTE

- 27 Histoire de la télémétrie laser Terre-Lune

DOSSIER : FOCUS SUR LA LIBS

- 30 La LIBS dans l'industrie nucléaire
- 34 Imagerie LIBS : aux portes de la Clinique
- 38 L'apport de la LIBS pour le spatial
- 42 Les pistolets LIBS

COMPRENDRE

- 46 Analyse des matériaux sans étalonnage

ACHETER

- 50 Une prestation dans une plateforme LIBS

PRODUITS

- 53 Nouveautés

Annonceurs

| | | | |
|-----------------------|----|-----------------------------------|----|
| Aérotech | 49 | Forum de la photonique IOGS | 13 |
| Ardop Industrie | 27 | HTDS | 37 |
| EPIC | 15 | Idil fibres Optiques | 20 |
| Femto Easy | 33 | Imagine Optic | 29 |
| | | IUMTEK | 41 |
| | | Laser Components | 47 |

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| Lumibird | 20, 35 |
| Opton Laser International ... | IV ^e couv |
| Photonex | 31 |
| Spectrogon | 51 |
| Spectros Optical Systems | 45 |
| Trioptics | 03 |

| | |
|--------------------------|----------------------|
| Verre fluoré | 21 |
| Wavetel | 21 |
| Zurich Instruments | II ^e couv |

Crédit photo (couverture):
© Vincent Motto-Ros, Institut Lumière Matière.

LA LIBS DANS L'INDUSTRIE NUCLÉAIRE

Jean-Baptiste SIRVEN^{1*}, Daniel L'HERMITE¹, Jean-Luc LACOUR¹, Céline QUERE¹, Thomas VERCOUTER¹

¹ Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces, 91191 Gif-sur-Yvette, France

* jean-baptiste.sirven@cea.fr



La technique LIBS présente des avantages uniques pour réaliser des mesures élémentaires en environnement difficile. Elle est développée en France et dans d'autres pays pour répondre à de nombreux besoins de la filière électronucléaire. Elle nécessite pour cela une instrumentation variée capable de s'adapter aux diverses problématiques analytiques, configurations et contraintes de mise en œuvre propres au secteur nucléaire.

<https://doi.org/10.1051/photoniq/202010330>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

La France produit plus de la moitié de son énergie électrique par la filière nucléaire. Secteur hautement technologique, le nucléaire présente des enjeux majeurs au niveau opérationnel : garantir le fonctionnement sûr des centrales, sécuriser la production, recycler le combustible, gérer les déchets, et bientôt le démantèlement des installations. Au niveau de la recherche, l'industrie nucléaire a toujours été un moteur de l'innovation, soit pour répondre aux besoins opérationnels, soit pour mettre au point les technologies du futur.

En particulier, l'analyse physico-chimique est essentielle à toutes les étapes, qu'il s'agisse de la fabrication des matériaux, du contrôle de procédé, de la caractérisation des

déchets ou des composants en fin de vie. Orientée par les besoins des industriels, la R&D doit répondre aux exigences de performance technico-économique, de prise de décision rapide et efficace, aux contraintes techniques et réglementaires en matière de sûreté / sécurité, ou encore de limitation de l'impact environnemental de l'activité. C'est pourquoi les techniques mises en œuvre doivent être instrumentalement robustes pour pouvoir être utilisées de façon intensive, éventuellement en ligne ou *in situ*, avec des systèmes compacts et nécessitant le moins de maintenance et la plus aisée possible. Et elles doivent, bien sûr, répondre au besoin analytique en termes de représentativité, de rapidité, de sensibilité, de justesse et de reproductibilité de la mesure, parmi d'autres critères.

Les techniques optiques basées sur l'interaction lumière-matière et la spectroscopie sont particulièrement bien adaptées pour cela. Parmi elles, la spectroscopie de plasma produit par ablation laser (*laser-induced breakdown spectroscopy* ou LIBS) présente l'avantage majeur de coupler en un même processus l'échantillonnage du matériau et son excitation. C'est une technique privilégiée pour l'analyse élémentaire en conditions industrielles, en ligne, de terrain ou en environnement difficile. Elle est développée principalement pour l'analyse des solides, et dans une moindre mesure des liquides et des aérosols. Elle a pris son essor en France dans les années 1980 grâce aux travaux de l'équipe de P. Mauchien au CEA, et il est intéressant de noter que les premières études sur

le sujet étaient liées à l'énergie nucléaire. Elle s'est ensuite largement développée au plan national dans différents domaines, à l'image de son évolution rapide à l'échelle mondiale à partir des années 2000.

Cet article présente un état de l'art de l'instrumentation et des applications de la LIBS dans l'industrie nucléaire, avec un focus particulier sur la contribution française dans ce domaine. On précise que l'on se limite ici aux travaux liés à la production d'électricité et que les autres aspects du nucléaire ne seront pas abordés (dissuasion, non-prolifération, criminalistique, NRBC, fusion).

UNE INSTRUMENTATION SPÉCIFIQUE

En raison de son caractère tout optique, la technique est utilisable à distance, ce qui permet d'envisager des mesures directes d'échantillons radioactifs en enceinte confinée (boîte à gants voire chaîne blindée). On peut ainsi conserver l'instrumentation en

dehors de la zone radioactive, et focaliser le faisceau laser à travers un hublot avec une distance de l'ordre du mètre, ou davantage si nécessaire. Ceci améliore considérablement les conditions d'utilisation et de maintenance du système en environnement nucléaire. De plus, les mesures LIBS sont réalisables sans préparation, ce qui autorise une analyse directe sans manipulation de l'échantillon et limite l'exposition des opérateurs à la radioactivité et la production de déchets supplémentaires. La LIBS se positionne ainsi en complément de techniques d'analyse élémentaire plus conventionnelles telles que l'ICP-OES ou l'ICP-MS par exemple. Ces dernières sont en général analytiquement plus performantes mais elles nécessitent un prélèvement et une mise en solution préalable des échantillons solides.

D'autres configurations instrumentales plus intrusives sont pertinentes pour des mesures en milieu radioactif. En particulier, les systèmes LIBS

compacts, susceptibles d'être télémanipulés ou embarqués sur un robot d'inspection, présentent l'avantage de pouvoir venir au contact de surfaces inaccessibles en vision directe par un système à distance. Les systèmes portables de type « pistolet », largement développés au plan commercial depuis 2013, présentent toutefois quelques inconvénients potentiels : la résistance aux radiations, et les performances du système compact de détection (spectromètre et détecteur), dont la résolution spectrale et temporelle est généralement limitée. Une alternative consiste à déporter l'analyse en injectant l'impulsion laser dans une fibre optique. La collecte de l'émission du plasma étant elle aussi récupérée par fibre optique, on peut concevoir une sonde très compacte avec un rayon d'action de plusieurs mètres voire plusieurs dizaines de mètres. Cette option permet de conserver toute liberté sur le choix du spectromètre et du détecteur. En contrepartie, l'énergie ●●●

SPIE.PHOTONEX

spie.org/photonex

Plan to Participate Photonex 2020

An online forum featuring photonics, imaging, lasers, and optical technologies—from pure research to development of user solutions.

7 - 8 October 2020 · Co-located with **Vacuum Expo**

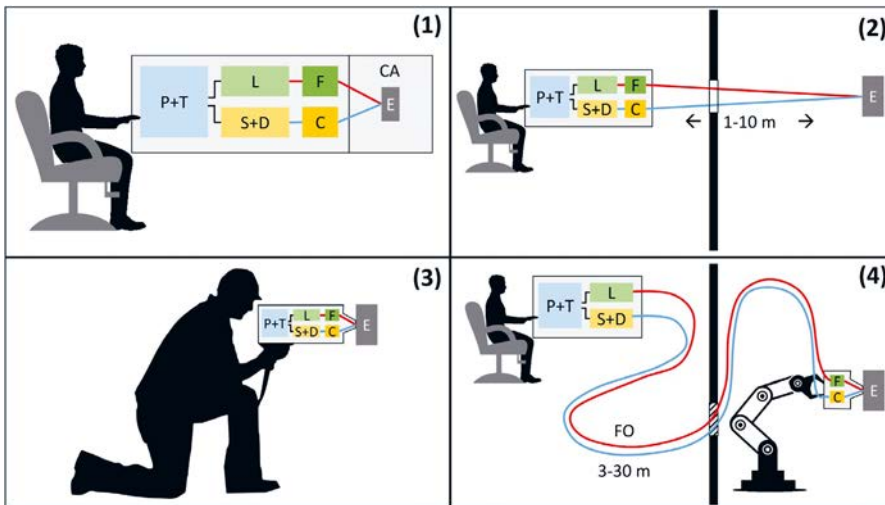


Figure 1. Quatre configurations de systèmes LIBS : (1) instrumentation de laboratoire ou de micro-analyse, (2) analyse à distance, (3) système portable, (4) système fibré. L : laser. S : spectromètre. D : détecteur. F : optique de focalisation. C : optique de collecte. E : échantillon. P : pilotage. T : traitement. CA : chambre d'analyse. FO : fibres optiques.

de l'impulsion laser transmise par la fibre est limitée, et la divergence du faisceau en sortie est importante. Il est donc difficile d'atteindre un éclairement élevé sur l'échantillon, et la tolérance sur la position de la surface par rapport au plan focal est faible.

Les potentialités de la LIBS en contexte nucléaire ont donc été identifiées très tôt, et elles sont multiples. Cette versatilité limite cependant la standardisation de l'instrumentation et des méthodes analytiques. Ainsi, les systèmes et les protocoles de mesure doivent être adaptés en fonction des contraintes de mise en œuvre et des objectifs analytiques. En particulier, la robustesse et la nucléarisation des instruments sont un enjeu majeur. Un autre point dur particulier au domaine nucléaire est l'analyse quantitative de matériaux pour lesquels il n'existe pas ou peu d'étalons ou d'échantillons de référence.

ÉTAT DE L'ART EN FRANCE

Les premiers travaux sur la LIBS en France réalisés par le CEA dans la seconde moitié de la décennie 1980 ont porté sur la vitrification des déchets. Une coulée de verre non radioactif produite par une installation pilote a été analysée à quelques mètres de distance en utilisant un laser XeCl et un spectromètre de haute résolution. Les limites de détection des éléments mesurés étaient dans la gamme ppm. Malgré les limites de la technologie

de l'époque, notamment en matière de détecteur, les résultats analytiques obtenus étaient déjà de bon niveau. La LIBS est aujourd'hui utilisée comme technique standard de soutien analytique aux développements de procédés de vitrification.

Les travaux se sont ensuite orientés vers la cartographie élémentaire des solides par LIBS avec une résolution latérale à l'échelle micrométrique. Dans les années 1990, une résolution de 3 µm a ainsi été démontrée sur des cartographies de 500 à 600 µm de côté d'échantillons de combustible nucléaire simulé UO_2/CeO_2 . Cette technique a ensuite été développée vers d'autres thématiques en lien avec les matériaux du nucléaire, notamment pour le stockage des déchets, et pour les alliages de zirconium des gaines de combustibles. Dans ce dernier cas, la cartographie quantitative de l'oxygène et de l'hydrogène a été réalisée avec une résolution latérale inégale de 1 µm, et une limite de détection de 60 ppm pour l'hydrogène.

L'analyse quantitative par LIBS de matériaux nucléaires a également fait l'objet de recherches au CEA. On peut citer la mesure d'impuretés dans l'uranium et le plutonium, puis à partir des années 2000, les travaux sur les réacteurs de quatrième génération. La caractérisation des sels fondus en boîte à gants a été étudiée, ou encore la détection de particules dans les réacteurs à caloporteur hélium, ainsi que le suivi de la pureté chimique du caloporteur dans les réacteurs à sodium liquide, avec des limites de détection de quelques ppm pour des impuretés métalliques. Dans ce même contexte de surveillance des réacteurs, la détection d'aérosols de sodium issus d'une éventuelle fuite de canalisation a également fait l'objet de développements expérimentaux.

Enfin, mentionnons le secteur du démantèlement des installations, un domaine dans lequel les avantages de la LIBS en matière d'analyse rapide et de terrain peuvent être décisifs. Il s'agit ici principalement d'identification de matériaux, notamment pour dresser l'inventaire avant les opérations de déconstruction, ou pour orienter le déchet vers la filière appropriée. D'autres études ont été réalisées pour caractériser certains composants peu accessibles et/ou situés dans des zones fortement irradiantes.

À L'INTERNATIONAL

À l'international, et pour les raisons que nous avons évoquées précédemment, la LIBS a également été développée dans le domaine électro-nucléaire. C'est aux États-Unis que les travaux sont les plus nombreux, avec des contributions importantes sur la caractérisation de combustibles, notamment irradiés et contenant des produits de fission. De façon plus marginale, on peut également signaler des études liées au retraitement du combustible, à la fragilisation des structures nucléaires, ou encore plus récemment aux réacteurs à sels fondus. De son côté, le Japon maintient

une activité importante dans le domaine nucléaire, avec des études sur des systèmes fibrés pour le démantèlement du réacteur de Fukushima, et sur les alliages de zirconium des gaines de combustible. En Inde, le BARC mène des recherches depuis une dizaine d'années sur les combustibles au thorium et sur la vitrification du combustible usé. Au Royaume-Uni, plusieurs développements instrumentaux ont été réalisés dès les années 1990 pour effectuer des mesures *in situ* en réacteur au moyen de systèmes fibrés. Des études plus récentes portent sur le démantèlement des réacteurs au graphite, et sur le diagnostic de contamination de l'acier. Enfin, en Chine on relève depuis peu quelques travaux sur l'analyse des aciers de structure avec des systèmes fibrés.

Notons pour terminer une application de la LIBS particulièrement d'intérêt dans le domaine nucléaire : l'analyse isotopique. Celle-ci est possible si les raies des différents isotopes sont suffisamment séparées par rapport à la largeur des raies émises par le plasma. Depuis une dizaine d'années, on assiste à un regain d'intérêt pour cette thématique à travers le développement d'une technique dérivée de la LIBS baptisée LAMIS (*laser ablation molecular isotopic spectrometry*). Cette approche, basée sur l'émission moléculaire plutôt

qu'atomique, permet de réaliser l'analyse isotopique principalement des éléments légers (H, B, C, O...).

CONCLUSION

La LIBS a été développée en France historiquement pour répondre à certains besoins de l'industrie électronucléaire. Par les contraintes qu'il impose et la diversité des problématiques analytiques que l'on y rencontre, ce domaine est un terrain privilégié pour la technique. Elle possède en effet plusieurs avantages indéniables par rapport aux techniques conventionnelles, notamment la possibilité d'analyse à distance, rapide et directe, la possibilité de réaliser des cartographies élémentaires de solides à l'échelle micrométrique, et de nombreuses configurations

expérimentales susceptibles de s'adapter à des cas de figure très variés. En contrepartie, il est difficile d'atteindre un certain niveau de standardisation aussi bien de l'instrumentation que des méthodes analytiques, et cette difficulté est à la source de nombreux développements scientifiques et techniques. Dans cet article, nous avons évoqué de nombreux développements et applications, principalement du CEA, couvrant tous les aspects du nucléaire civil, de la fabrication du combustible à son traitement/recyclage. Et l'on peut penser que dans le futur, les thématiques du démantèlement des installations, de la surveillance des sites de stockage de déchets, ou encore des nouveaux réacteurs tels que les SMR, fourniront de nouveaux champs d'étude pour la LIBS. ●

RÉFÉRENCES

- [1] D.L'Hermite, J.-B.Sirven, *Techniques de l'ingénieur*, 2870 v1 (2015)
- [2] J. Wu *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 023001 (2020)
- [3] S. Legnaioli *et al.*, *Anal. Methods* **12**, 1014 (2020)
- [4] J.-C. Brachet *et al.*, *J. Nucl. Mat.* **488**, 267 (2017)
- [5] C. Maury *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* **82**, 28 (2013)
- [6] D. L'Hermite *et al.*, *Journées LIBS 2015*, Verneuil en Halatte, France (2015). HAL Id : cea-02489576



Instrumentation innovante pour lasers ultrarapides



Autocorrélateur
mono-coup et
multi-coup



FROG
mono-coup et
multi-coup



Spectromètre
imageur
compact



Analyseur de
faisceau
(tous types de
lasers)



Module de
conversion de
fréquence

IMAGERIE LIBS : AUX PORTES DE LA CLINIQUE

Vincent MOTTO-ROS^{1,*}, Marine LEPRINCE^{1,2}, Ludovic DUPONCHEL³, Lucie SANCEY²,
Vincent BONNETERRE⁴, Christophe DUJARDIN¹, Frédéric PELASCINI⁵, Benoit BUSSER^{2,4}

¹ Institut Lumière Matière, UMR 5306, Univ. Lyon 1, CNRS, 69622 Villeurbanne, France

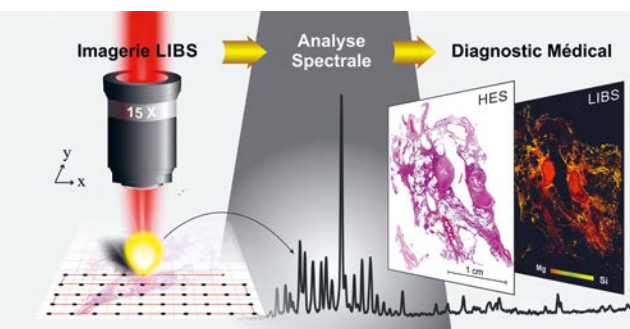
² Institute for Advanced Biosciences, INSERM U1209, CNRS, UMR 5309, 38700 Grenoble, France

³ † Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 – LASIR – Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, 59000 Lille, France

⁴ Grenoble Alpes University Hospital, 38700, Grenoble, France

⁵ Cetim Grand Est, 67402 Illkirch-Graffenstaden, France

*vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr



L'étude de la dérégulation des métaux au sein des tissus biologiques intéresse de plus en plus le monde médical car une répartition anormale des métaux est une information importante qui peut contribuer au diagnostic clinique, et orienter le choix du traitement pour de nombreuses pathologies. En tant que méthode d'analyse élémentaire « tout optique », l'imagerie LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) est un candidat idéal pour étudier la composition élémentaire des tissus humains.

<https://doi.org/10.1051/photon/202010334>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

Depuis quelques années, l'application de la LIBS à l'imagerie élémentaire connaît un essor grandissant. L'amélioration récente de ses performances rend cette technologie de plus en plus attractive pour un grand nombre de champs applicatifs, couvrant les domaines de l'analyse des matériaux géologiques, de l'industrie au biomédical [1]. Ce type d'analyse résolue spatialement n'est pourtant pas nouveau. Les travaux ayant montré les premières cartographies élémentaires ont été publiés dans les années 1990. En France, l'imagerie LIBS a été portée au début des années 2000 par le groupe de Patrick Mauchien du CEA,

en démontrant notamment la possibilité d'atteindre une résolution à l'échelle du micromètre pour l'analyse de matériaux nucléaires. Au début des années 2010, la mise sur le marché de nouveaux détecteurs intensifiés, plus rapides et plus sensibles, a fortement contribué aux avancées récentes de cette approche, lui ouvrant le champ très convoité des applications biomédicales [2].

Cette technologie d'imagerie permet d'atteindre des résolutions micrométriques avec des sensibilités de l'ordre du ppm (partie par million). Elle offre par ailleurs des caractéristiques uniques. Contrairement aux méthodes plus conventionnelles telles que la spectrométrie de

fluorescence X en synchrotron (micro-XRF), la microsonde de Castaing ou l'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse (LA-ICP-MS), une approche « toute optique » est directement compatible avec la microscopie optique et donc avec les méthodes d'observation traditionnelles des tissus biologiques. Elle fonctionne par ailleurs en conditions ambiantes, n'a aucune difficulté à détecter des éléments légers et présente une mise en œuvre beaucoup plus simple que toutes les autres approches d'analyses élémentaires. Dans cet article, nous proposons un état des lieux de nos travaux dédiés aux développements instrumentaux de l'imagerie LIBS et à l'analyse d'échantillons médicaux.

PRINCIPE ET INSTRUMENTATION

Le système d'imagerie LIBS que nous avons développé repose sur un montage de type microscope (cf. Fig. 1). Cet appareil comprend une ligne d'injection laser, différentes caméras de contrôle (surface de l'échantillon, plasma) et éclairages (lumière blanche, pointeur laser), une voie d'imagerie champ large permettant une visualisation optique haute définition, ainsi que plusieurs lignes de collections optiques connectées à des spectromètres par l'intermédiaire de fibres optiques [3]. Le laser utilisé est un laser Nd:YAG nanoseconde fonctionnant dans la longueur d'onde fondamentale (1064 nm) avec une fréquence de 100 Hz (Centurion, Lumibird). L'énergie utilisée par impulsion est typiquement de l'ordre de 1 mJ. Le système est équipé de plusieurs spectromètres Czerny-Turner couplés à des caméras ICCD (Istar, technologie Andor) ainsi que des spectromètres compacts (HR2000+, Ocean Insight), qui peuvent être utilisés simultanément. Le faisceau laser est focalisé à l'aide d'un objectif réflectif de grossissement $\times 15$. Pour toutes les expériences d'imagerie, le plasma induit par laser est généré en continu tout en balayant la surface de l'échantillon. Le balayage est effectué ligne par ligne en utilisant une platine motorisée. La cadence d'acquisition est ainsi équivalente

à la fréquence du laser (*i.e.* 100 Hz) et une image de 1 mégapixel peut être obtenue en moins de 3 heures [4]. Les analyses sont réalisées à température et pression ambiantes dans l'air ou dans une atmosphère d'argon. Enfin, l'ensemble de l'instrument est contrôlé par un logiciel développé par notre laboratoire, permettant de réaliser des séquences de balayage automatique avec un asservissement de la focalisation du faisceau.

RÉSOLUTION ET SENSIBILITÉ

En imagerie LIBS, les performances accessibles (*i.e.* résolution spatiale et limites de détection) sont fortement liées aux processus d'ablation laser. Pour assurer la meilleure répétabilité possible, il est important d'éviter tout recouvrement entre tirs lasers consécutifs. La limite de résolution est *i.e.* ainsi régie par les dommages induits par le laser (*i.e.* taille du cratère), tandis que les limites de détection (LDD) dépendent à la fois de la masse de matière vaporisée (*i.e.* volume du cratère) et de la capacité d'excitation de l'impulsion laser. Il y a donc un compromis à faire entre ces deux paramètres. Afin de donner la priorité à la sensibilité, nous travaillons préférentiellement avec des tailles de cratère de l'ordre de ●●●

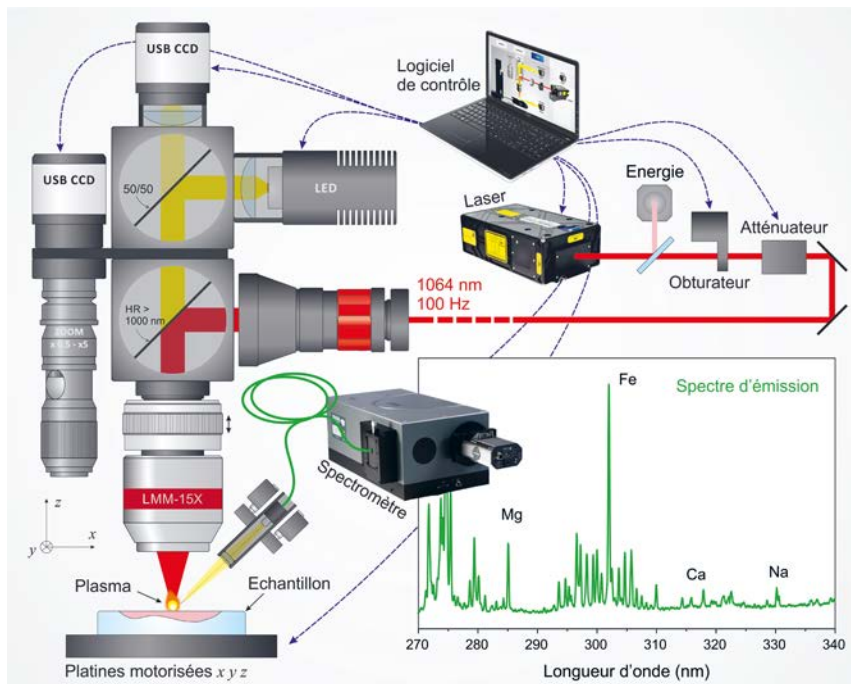


Figure 1. Vue schématique du montage d'imagerie LIBS.

DES LASERS NANOSECONDES POUR TOUTES VOS APPLICATIONS LIBS !

Une large gamme de lasers YAG pulsés, du mJ au J, pompés par diodes ou pompés par lampes

Plusieurs longueurs d'onde pour s'adapter à tous les matériaux

| |
|--------------------|
| 1064 nm |
| 532 nm |
| 355 nm |
| 266 nm |
| 1.57 μm |



Compacité, robustesse et refroidissement par air pour l'intégration dans les instruments LIBS



Une forte densité de puissance crête pour faciliter la création du plasma



Des cadences du Hz à la centaine de Hz pour optimiser la vitesse d'acquisition

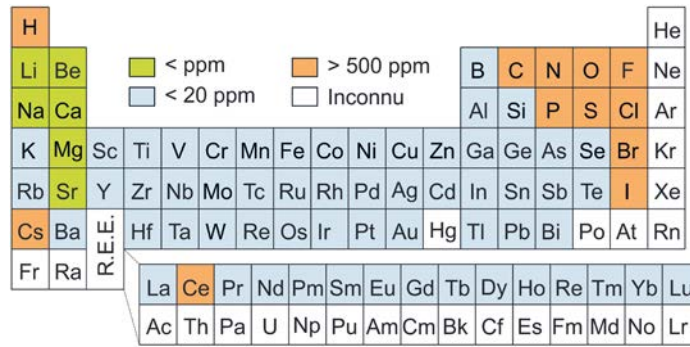
Et des diodes laser, qualifiées spatiales, pour l'intégration dans vos propres sources



VOUS AVEZ UN PROJET LIBS ? CONTACTEZ-NOUS !

www.lumibird.com
LE SPÉCIALISTE
DES TECHNOLOGIES LASER

Figure 2. Valeurs estimées des limites de détection (LDD) relatives exprimées en ppm et obtenues en configuration mono-tir.



10 μm . Il est important de mentionner que l'ablation laser s'accompagne de différents mécanismes, tels que la formation d'ondes de choc et la diffusion thermique, qui peuvent entraîner une détérioration de l'échantillon encore plus importante que l'ablation elle-même. Ces effets sont d'ailleurs plus importants sur des matériaux mous tels que les échantillons médicaux, généralement inclus en paraffine. Dans ce sens, la résolution ultime d'analyse pour de tels échantillons se situe plutôt autour de 20 μm . La figure 2 montre la plage accessible typique des LDD obtenues dans ces conditions. Comme on peut le voir, les LDD inférieures à 1 ppm sont généralement atteintes pour les métaux alcalins et les alcalino-terreux. La sensibilité reste intéressante pour les autres métaux, avec des LDD supérieures à 20 ppm, mais se dégrade fortement pour les éléments organiques et les halogènes. Ces LDD

relatives sont obtenues en configuration mono-tir et à partir d'une masse ablatée de l'ordre de la fraction de nanogramme. Exprimées en limites de détection absolues, des valeurs généralement inférieures au femtogramme peuvent être ainsi atteintes.

APPLICATIONS BIOMÉDICALES

Nos premiers travaux sur les tissus biologiques ont été réalisés dans le but de visualiser la distribution tissulaire de nanoparticules préalablement administrées à des animaux [3]. Ces travaux ont été décrits dans plusieurs articles concernant des études précliniques (Fig. 3(a,b)), où l'imagerie LIBS a été utilisée en complément de techniques plus conventionnelles telles que la TEM (microscopie électronique à transmission) ou la microscopie de fluorescence [5] pour la possibilité d'observation des éléments à l'échelle de l'organe entier. Plus récemment, nous avons commencé à explorer le

potentiel de cette approche pour répondre à un besoin médical [6]. En clinique, la possibilité de coupler l'imagerie élémentaire à l'imagerie tissulaire conventionnelle pourrait révolutionner l'approche diagnostique. En effet, par manque d'outils, les anatomo-pathologistes ne recherchent généralement pas la présence de métaux dans les biopsies tissulaires des patients. Un cas d'école, illustré sur la figure 3a, montre la présence anormale d'aluminium dans un granulome cutané survenu au site d'injection, chez un jeune patient après une vaccination. D'autres exemples montrant la distribution hétérogène d'éléments endogènes pour différents types de tumeurs cutanées sont illustrés par la figure 3d.

Dans un dernier exemple illustré par la figure 4, nous montrons la possibilité offerte par l'imagerie LIBS de caractériser la composition élémentaire de tissus pulmonaires de patients exposés à différentes poussières métalliques et/ou minérales. De plus, cette analyse a permis de reclasser une maladie pulmonaire idiopathique en une maladie d'origine professionnelle, attribuée à une ancienne exposition à la silice. Récemment, nous avons analysé une vingtaine de biopsies pulmonaires, en mettant en évidence un certains nombres d'éléments chimiques exogènes anormaux, comme le silicium, le titane, le chrome ou encore le

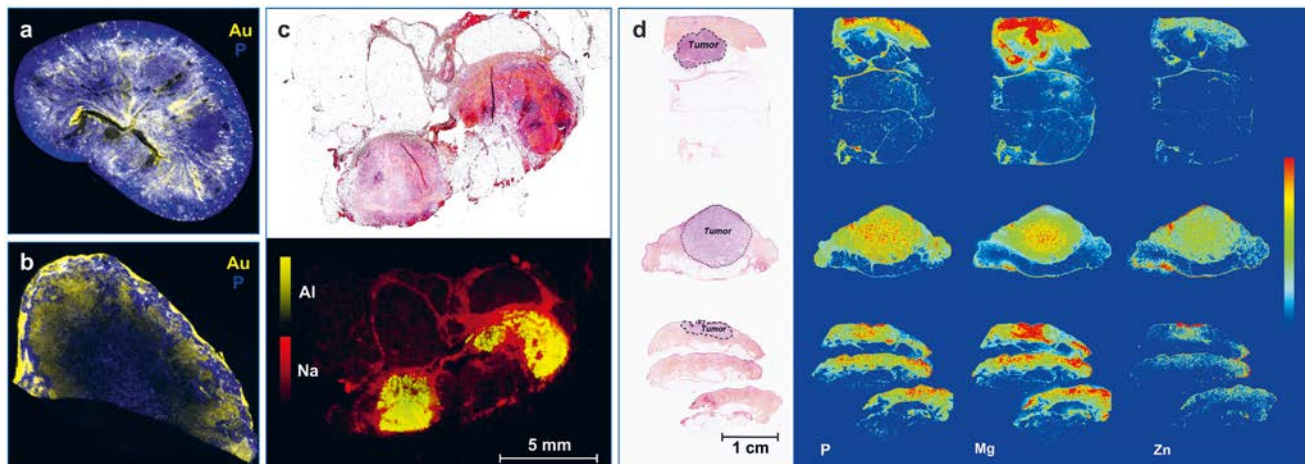


Figure 3. (a) Image de la distribution de nanoparticules d'or dans un rein et (b) dans une tumeur après injection intraveineuse chez le rongeur. (c) Analyse histologique et images élémentaires associées d'un granulome à corps étranger chez un patient du CHUGA. (d) Exemples de résultats obtenus sur différents types de tumeurs.

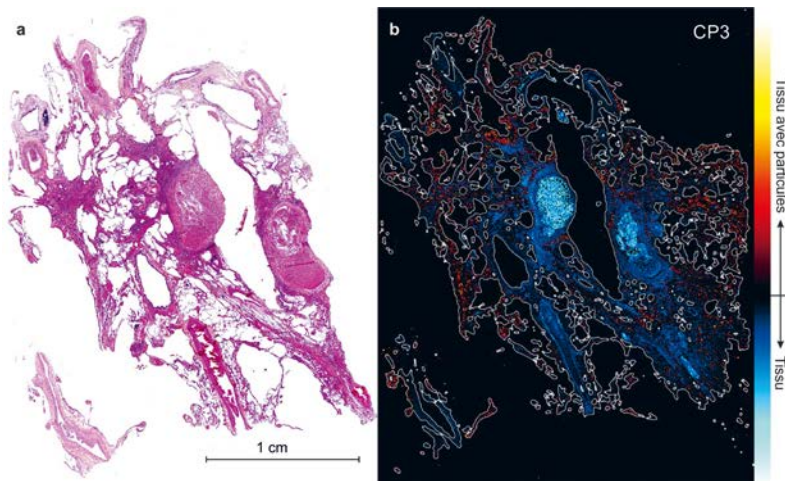
zirconium. La quantité d'information collectée sur ces types d'échantillons est cependant très importante et nous travaillons au développement d'outils statistiques multivariés voire même des méthodes d'apprentissage profond (deep learning) en intelligence artificielle pour optimiser nos capacités d'analyse élémentaire tissulaire. À terme, ces méthodes statistiques devraient permettre de faciliter le traitement des données spectrales ainsi que l'interprétation des images obtenues, ce qui permettra de lever l'un des derniers verrous avant la possible implémentation d'instruments LIBS au sein des hôpitaux, comme outil d'aide au diagnostic clinique.

CONCLUSION

L'imagerie LIBS est aujourd'hui un outil d'analyse robuste. Nous croyons fortement que cette approche pourrait devenir un outil puissant de diagnostic fournissant aux cliniciens de nouvelles sources d'informations pour mieux comprendre l'origine et le développement des pathologies

liées à l'exposition à des métaux (maladies respiratoires, dermatologiques, cancers, etc.). Cependant, pour se conformer aux contraintes de la recherche clinique, les atouts de l'imagerie LIBS ne seront vraiment démontrés qu'après l'analyse de centaines d'échantillons. Aussi, nous avons lancé une première étude clinique dans le domaine des maladies pulmonaires [7]. Les échantillons ont été collectés dans différents hôpitaux et sont en cours d'analyse. Nous travaillons en parallèle à la mise en place de méthodes statistiques pour pouvoir interpréter les grandes quantités d'informations collectées. ●

Figure 4. Exemple d'analyse d'un échantillon de poumon humain, obtenu à partir d'un patient ayant subi une transplantation pulmonaire pour emphysème. (a) Image histologique du poumon. (b) Images de la distribution des particules obtenues grâce à une analyse en composantes principales.



RÉFÉRENCES

- [1] L. Jolivet *et al.*, *Spectrochim. Act. B* **151**, 41 (2019)
- [2] B. Busser *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **358**, 70 (2018)
- [3] L. Sancey *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 6065 (2014)
- [4] J. Caceres *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 5080 (2017)
- [5] L. Sancey *et al.*, *ACS Nano* **9**, 2477 (2015)
- [6] B. Busser *et al.*, *Mod. Pathol.* **152**, 1 (2017)
- [7] MEDICO-LIBS clinical trial is registered in the clinicaltrials.gov website (NCT03901196)



**LA FLEXIBILITÉ ET L'EXPERTISE
AU SERVICE DE L'INNOVATION**

**OPTO
ÉLECTRONIQUE**

SOLUTIONS SPÉCIFIQUES / PRODUITS STANDARDS /
SERVICE SUR MESURE / POUR PETITES À GRANDES SÉRIES

EMETTEURS UV-VIS-IR
LEDs et Power LEDs / Sources lumineuses à LED ou Xénon
Diodes lasers / Lampes flash Xénon / Corps noirs miniatures

DÉTECTEURS UV-VIS-IR
Pyrodétecteurs / Thermopiles / Imageurs thermiques
Photodiodes PIN et APD / Si, InGaAs / Barettes, quad
SPCM, CPM, Compteurs de photons

**APPLICATIONS : INDUSTRIELLES, AÉRONAUTIQUES, GRAND
PUBLIC, MÉDICALES, SCIENTIFIQUES, DÉFENSE, AUTOMOBILE**

Société HTDS - info@htds.fr - www.htds.fr - Tel : +33 (0)1 64 86 28 28



Hi-Tech Detection Systems



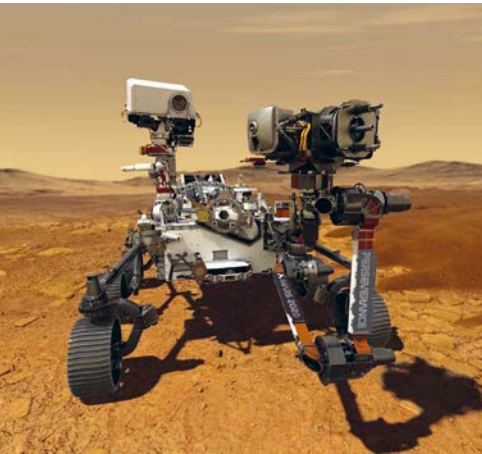
DE CHEMCAM À SUPERCAM : L'APPORT DE LA LIBS POUR LE SPATIAL

Cécile FABRE^{1*}, Bruno BOUSQUET²

¹ GeoRessources, UMR 7359, CNRS, Université de Lorraine, Vandoeuvre-les-Nancy, France

² CELIA, UMR 5107, CNRS, CEA, Université de Bordeaux, Talence, France

*cecile.fabre@univ-lorraine.fr



Suite aux succès de l'outil ChemCam, le prochain rover martien Perseverance comprend un nouvel instrument franco-américain, SuperCam, qui couple la LIBS à la spectroscopie Raman ainsi qu'à la spectroscopie infrarouge passive. Grâce à la corrélation des données atomiques et moléculaires obtenues, SuperCam permettra de caractériser la chimie des sols et des roches et d'y rechercher des bio-signatures.

<https://doi.org/10.1051/photon/202010338>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

L'exploration martienne a pris son envol dans les années 70 avec les deux missions de landers Viking puis avec Phoenix en 2008. Puis les américains ont déployé des rovers pouvant se déplacer comme Sojourner en 1997, Spirit et Opportunity en 2004 et enfin Curiosity en 2012. Les objectifs de ces missions portent sur une meilleure connaissance de l'histoire géologique de la planète afin de mieux comprendre l'évolution de la Terre depuis sa création. On y recherche la preuve de la présence passée ou actuelle de l'eau, des traces infimes de gaz ou de vie, des structures géologiques uniques et l'on se met à rêver de missions humaines.

Les défis technologiques relevés par les équipes scientifiques de ces missions ont permis d'embarquer

une dizaine d'instruments à bord du rover Curiosity, en activité depuis 8 ans sur le sol martien. Pour la première fois utilisée en milieu extra-terrestre, la LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) y a dorénavant une place essentielle grâce à la possibilité d'analyser des échantillons à plusieurs mètres de distance. L'instrument ChemCam qui intègre la LIBS est le fruit d'une longue collaboration franco-américaine pilotée en France par l'IRAP (Toulouse) en lien avec le CNES pour la maîtrise d'ouvrage et aux États-Unis par le LANL.

À partir des analyses LIBS, il est ainsi possible de détecter à plusieurs mètres de distance les éléments légers jusqu'aux éléments plus lourds du régolithe, y compris pour de faibles concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/g}$. Un autre avantage réside dans le fait que l'onde de choc générée lors de l'expansion du plasma permet de

retirer une éventuelle couche d'altération ou de poussière afin que les tirs suivants atteignent la roche vierge. Mieux encore, la LIBS permet de réaliser un profil géochimique sur les premières centaines de microns au sein de la cible en répétant les tirs laser en un même point. ChemCam se révèle donc être un guide opérationnel essentiel, qui fournit quotidiennement une identification rapide de l'ensemble des roches présentes autour du rover [1]. Il aide à l'échantillonnage de cibles géologiques avant d'utiliser d'autres instruments qui demandent des temps de mesures plus longs (fluorescence X de contact ou spectrométrie de masse). La LIBS mise en œuvre par ChemCam a permis d'obtenir les compositions élémentaires quantitatives pour les principaux oxydes (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O et K_2O). Il a aussi été possible de détecter et de

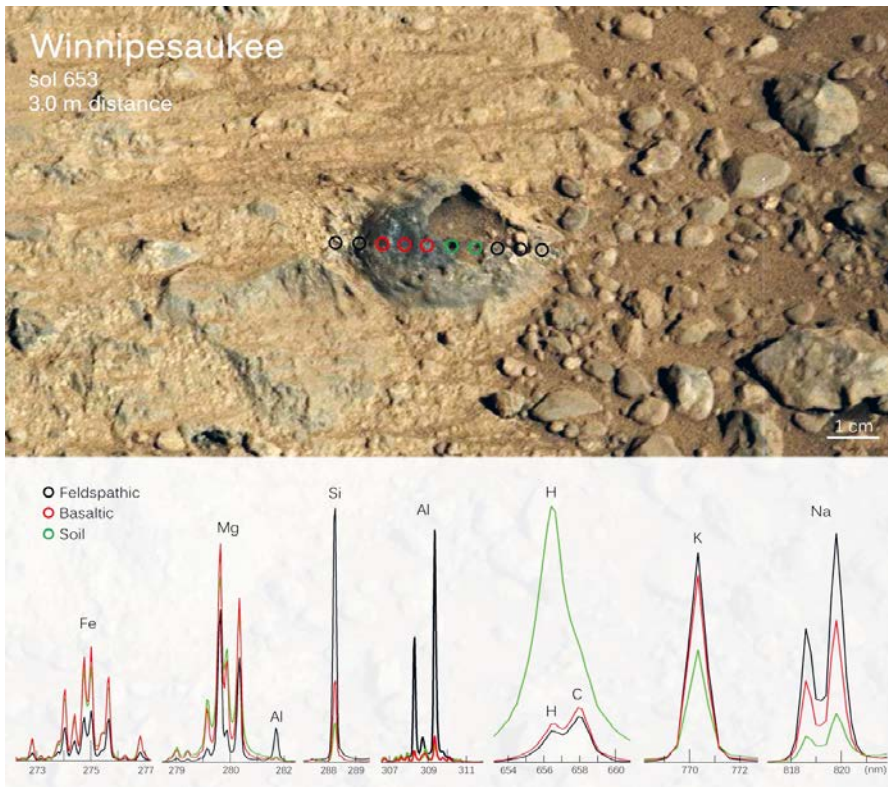


Figure 1. Photo du sol martien prise par Curiosity et raster de tirs lasers réalisé par ChemCam et spectres LIBS correspondant aux différentes compositions : feldspathique - noir ; basaltique - rouge ; « sol » -vert [3].

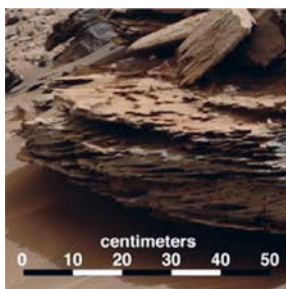
quantifier des éléments essentiels comme H, C, N, O, P et S [2]. Par ailleurs, F et Cl ont été détectés de manière indirecte via des bandes moléculaires associées à CaF et CaCl. La figure 1 montre une photo prise sur Mars par Curiosity ainsi qu'un raster de tirs laser effectué par ChemCam et les spectres LIBS correspondant à chaque point.

Figure 2. Objectifs généraux de la mission Mars 2020.

LE ROVER PERSEVERANCE POUR LA MISSION MARS 2020

L'instrument ChemCam a dépassé de très loin les objectifs primaires de la mission et a ouvert la voie au développement d'un nouvel instrument dénommé SuperCam. Cet instrument, plus complexe, vient d'être positionné sur le rover Perseverance qui partira en direction de la planète rouge en juillet 2020 pour 8 mois de croisière spatiale. SuperCam a été intégré puis testé sur le rover Perseverance au JPL, à Pasadena en Californie, en juillet 2019, puis le rover a été transféré en Floride en février 2020 afin d'être intégré au module de vol. Perseverance se posera sur Mars début 2021 et les opérations scientifiques sont prévues pour une période nominale allant jusqu'en août 2023. SuperCam permettra de connaître la minéralogie (Raman résolu dans le temps TRR et Luminescence TRL, Vis-IR), la chimie (LIBS) sur un même échantillon.

Le site d'atterrissage est le cratère d'impact Jezero, de 49 km de diamètre, et qui abrite une zone sédimentaire présentant des contextes hydrothermaux dans un environnement potentiellement habitable. Il conviendra notamment d'y décrire les processus et les environnements passés responsables de l'altération des roches ignées primaires et leur degré d'altération. Les quatre objectifs ●●●●



EXPLORATION GEOLOGIQUE

- Découverte d'un environnement géologique passé
- Compréhension de processus de formation et d'altération



HABITABILITE ET BIOSIGNATURES

- Tester l'habitabilité du site
- Chercher la preuve d'une vie passée
- Sélectionner au mieux des sites qui ont pu préserver des biosignatures



RETOUR D'ECHANTILLONS

- Sélection de roches et sols
- Intégrer le panel le + large possible de la géologie
- Déposer les échantillons sur la surface martienne pour un futur retour



VERS UNE MISSION HUMAINE

- Enregistrer la température, l'hydrométrie, le vent et la poussière
- Démontrer la possibilité de convertir *in situ* le CO₂ atmosphérique en O₂

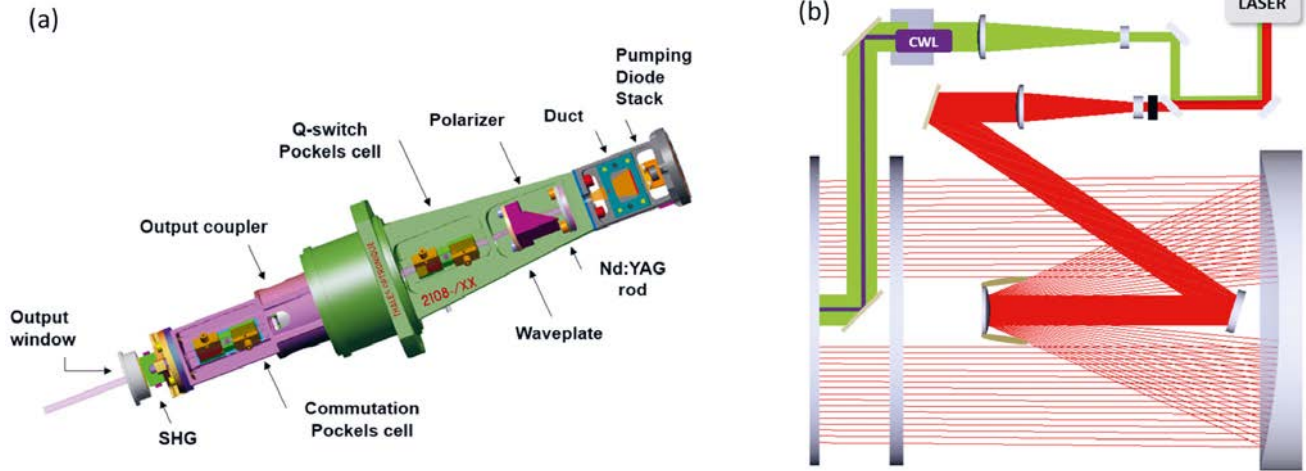


Figure 3.

(a) Schéma du laser de SuperCam.
 (b) Schéma décrivant la propagation du faisceau à 1064 nm (rouge), focalisé sur la cible à l'aide du télescope pour la LIBS et celle du faisceau à 532 nm (vert), collimaté pour la spectroscopie Raman [4].

de la mission Mars 2020 sont décrits sur la figure 2 et vont de l'exploration géologique à la recherche de biosignatures en passant par la sélection et le conditionnement des échantillons les plus pertinents pour un futur retour sur Terre jusqu'à l'étude des conditions d'une possible mission humaine.

SUPERCAM, LES ASPECTS TECHNIQUES

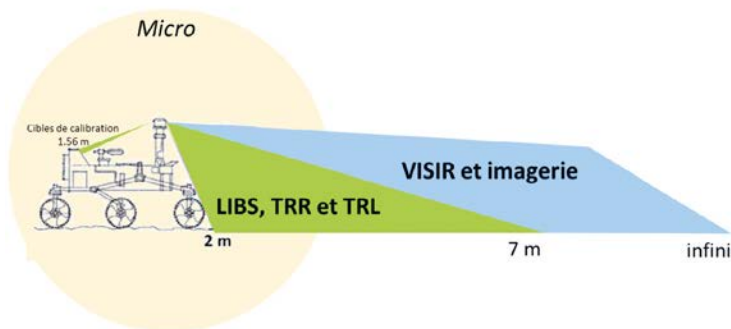
L'instrument SuperCam [4, 5] est constitué d'une partie située en haut

du mât du rover, et contenant un laser et un télescope parmi d'autres instruments, reliée par une fibre optique et par une connexion électrique à une

seconde partie située dans le châssis du rover, et contenant un ensemble de spectromètres.

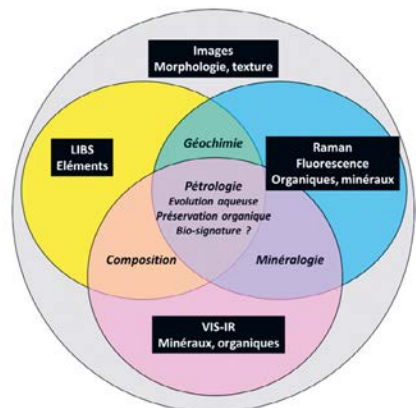
Un laser Nd:YAG pompé diodes délivre des impulsions de 4 ns et d'environ 24 mJ à 1064 nm pouvant délivrer des rafales d'impulsions jusqu'à 10 Hz. Le faisceau infrarouge sortant du laser peut être doublé en fréquence en traversant un cristal doubleur lorsque son état de polarisation est adapté. Une cellule de Pockels (cf. Fig. 3(a)) est utilisée

L'OUTIL SUPERCAM



SuperCam permet de connaître la minéralogie (Raman résolu dans le temps TRR, Luminescence TRL, Vis-IR) et la chimie (LIBS) sur un même échantillon. La calibration de ces outils sera faite sur les cibles embarquées à l'arrière

du rover. La spectroscopie Raman et la luminescence apportent dans cette mission une nouvelle dimension sur la détection des composés organiques qui est un des objectifs principaux de la mission Perseverance.



pour commuter la polarisation entre deux états, l'un permettant de traverser le cristal doubleur sans subir de changement et l'autre permettant d'obtenir un doublage de fréquence efficace et de délivrer un faisceau vert à 532 nm d'environ 12 mJ co-propageant avec le faisceau infrarouge. Alors que le faisceau infrarouge est focalisé par le télescope pour former un spot entre 300 µm et 600 µm de diamètre sur la cible, le faisceau vert reste quant à lui collimaté et atteint la cible avec un diamètre de 2 à 8 millimètres (Fig. 3(b)).

La cible située jusqu'à 7 m du rover reçoit l'un ou l'autre des faisceaux selon des séquences prédéfinies. Parmi elles, on peut citer à titre d'exemple une séquence dédiée à la mesure conjointe LIBS/Raman du type : 30 tirs à 1064 puis 200 tirs à 532 par point - raster de 10 points - 2 répétitions. La LIBS est la première de la séquence car l'endommagement de la cible se fait sur une petite surface comparée à la zone d'émission du signal Raman et l'onde de choc qui accompagne la formation du plasma LIBS sert à nettoyer la surface de poussières.

La lumière provenant de la cible est collectée par le télescope puis transportée dans une fibre optique de 300 µm de cœur de près de 6 m de long avant d'être répartie vers les trois spectromètres situés dans le châssis du rover, et couvrant les gammes spectrales 243.5-341.7 nm pour le premier, 382.1-467.5 nm pour le second et 535-853 nm pour le dernier. Il est important de noter que le dernier spectromètre, équipé de 3 réseaux en transmission permettant de former trois bandes spectrales sur le capteur, dispose d'un module d'amplification qui permet non seulement d'obtenir du

gain mais aussi d'enregistrer des spectres sur une durée aussi courte que la centaine de nanoseconde, ce qui est très utile pour filtrer temporellement le signal Raman d'une éventuelle luminescence.

Notons enfin que l'instrument SuperCam comprend également - en haut du mât du rover - une caméra haute résolution afin de fournir des images du contexte d'analyses spectroscopiques, un spectromètre infrarouge qui analyse séquentiellement les composantes du spectre réfléchi par la cible (spectroscopie passive) à l'aide d'un AOTF. Un microphone permet aussi d'enregistrer les sons dans la gamme 100 Hz - 10 kHz, dont ceux causés par l'onde de choc lors de l'expansion du plasma LIBS et un jeu de 25 cibles de calibration (synthétiques et naturelles) est monté sur l'arrière du rover pour disposer d'un moyen de calibration tout au long de la mission.

CONCLUSION

La LIBS a permis d'analyser de nombreux échantillons géologiques à la surface du sol martien depuis 2012 grâce à l'instrument ChemCam installé à bord du rover Curiosity et qui a déjà effectué plus d'un million de tirs laser. Fort de ce succès, la LIBS a été de nouveau choisie par la NASA pour constituer l'un des outils d'analyse mis en œuvre par l'instrument SuperCam, installé à bord du rover Perseverance, qui atteindra le sol martien en février 2021. L'analyse corrélative des spectres LIBS et Raman obtenus à partir d'un même laser sur des échantillons situés à plusieurs mètres de distance du rover fournira de précieuses informations sur la minéralogie ainsi que sur de possibles traces de vie. ●

RÉFÉRENCES

- [1] R. C. Wiens, S. Maurice, MSL Science Team, *Elements* **11**, 33 (2015)
- [2] D. E. Anderson, B. L. Ehlmann, O. Forni *et al.*, *J. Geophys. Res.: Planets* **122**, 744 (2017)
- [3] R. C. Wiens *et al.*, *Mars. Icarus* **289**, 144 (2017)
- [4] S. Maurice *et al.*, *Space Sci. Rev.* (accepté) (2020)
- [5] R.C. Wiens *et al.*, *Space Sci. Rev.* (accepté) (2020)



IUMTEK est une startup deeptech dont l'objectif est de concevoir des instruments de mesure pour le monitoring temps réel *in situ* de procédés industriels, sans préparation ni prélèvement d'échantillons. IUMTEK a été fondée en octobre 2017 avec le CEA Investissement et relève de la filière de valorisation de la Direction des Energies du CEA Saclay. À ce titre, IUMTEK dispose d'une licence d'exploitation de brevets du CEA & ORANO Cycle.

L'objectif des développements instrumentaux est d'intégrer la LIBS au cœur des lignes de production, en concevant des instruments capables de détecter les composants élémentaires des intrants des process, qu'ils soient à l'état liquide, solide, ou aérosol. Grâce à la LIBS, l'augmentation de la réactivité décisionnelle permet, avec l'aide de techniques d'intelligence artificielle, des retours sur investissement rapides se traduisant par l'élimination de rebuts, et par l'optimisation des process et du monitoring *in situ* temps réel de la production.

IUMTEK propose également des développements de modules photoniques et logiciels spécifiques à une demande métier.



L'analyseur TX 1000 de conception IUMTEK est un instrument polyvalent de détection d'éléments chimiques élémentaires qui permet une identification rapide et fiable dans les solides, liquides et milieux gazeux.

IUMTEK est basé aux Loges en Josas, au sein de l'accélérateur Accelair du groupe Air Liquide. ●

CONTACT

Ronald BERGER-LEFÉBURE
ronald.bergerlefebure@iumtek.com
<https://iumtek.com/>

LES PISTOLETS LIBS : APPLICATIONS AU PATRIMOINE ET À LA GÉOLOGIE

Bruno BOUSQUET^{1*}, Delphine SYVILAY² et Cécile FABRE³

¹ ICELIA, UMR 5107, CNRS, CEA, Université de Bordeaux, Talence, France

² Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, USR 3224, Champs-sur-Marne, France

³ GeoRessources UMR 7359, CNRS, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France

*bruno.bousquet@u-bordeaux.fr



Les sources laser nanosecondes ainsi que les spectromètres optiques ont atteint un niveau de compacité tel que cela a conduit au développement et à la commercialisation de pistolets LIBS. Avec une autonomie de plusieurs heures, ces dispositifs permettent de réaliser, hors du laboratoire, de nombreuses analyses élémentaires semi-quantitatives de la plupart des éléments d'intérêt. Le patrimoine et la géologie font partie des domaines qui ont d'ores et déjà tiré profit de ces nouveaux outils.

<https://doi.org/10.1051/photon/202010342>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

Gâce au développement récent et à la commercialisation de pistolets LIBS, il est désormais possible de réaliser des analyses LIBS en dehors du laboratoire, y compris dans des lieux parfois difficiles d'accès comme par exemple un site de fouilles archéologiques, un musée, un monument historique ou encore un site de prospection de roches minéralisées. La LIBS rend possible l'identification instantanée d'éléments majeurs et mineurs et permet aussi de réaliser des analyses à différentes profondeurs sous la surface de l'échantillon.

LES PISTOLETS LIBS

En 2020, il existe une offre commerciale relativement large de pistolets LIBS (Fig. 1, [1, 2]). Ces systèmes sont

principalement destinés à des applications industrielles telles que le tri et le contrôle des alliages métalliques, ou encore la prospection minière sur sites. Depuis quelques années, ils font aussi l'objet d'une évaluation par des équipes de recherche et le nombre de publications scientifiques associées ne cesse d'augmenter.

Les laboratoires français qui disposent de pistolets LIBS commerciaux sont : l'unité ISPA de l'INRAE Bordeaux pour l'analyse de sols agricoles, plantes et fertilisants, l'IRAMAT-CRP2A à l'université Bordeaux-Montaigne ainsi que l'IPREM à l'université de Pau et des Pays de l'Adour pour l'analyse de matériaux archéologiques, tous trois en collaboration étroite avec le CELIA à l'université de Bordeaux, le LRMH à Champs-sur-Marne pour l'analyse

de matériaux du patrimoine, et GeoRessources à l'université de Lorraine pour l'analyse de matériaux géologiques. Par ailleurs, le CEA-Saclay pour des applications nucléaires et le CETIM à Strasbourg pour l'analyse rapide de matériaux pour l'industrie ont été les premiers à évaluer des prototypes de pistolets LIBS. Notons aussi que l'ICB à l'université de Bourgogne, à Dijon, a largement contribué au développement de sources laser nanosecondes compactes, notamment celles avec un double déclenchement permettant de faire des analyses en régime LIBS double pulse, ainsi qu'à leur évaluation en conditions de terrain. Certaines équipes de recherche utilisent des instruments LIBS transportables développés en interne, à l'instar du C2RMF, à Paris, dans le



contexte du patrimoine. Parmi les pistolets LIBS commerciaux, le modèle Z300 de SciAps est aujourd’hui considéré par les chercheurs comme le plus versatile et le plus adapté à des études exploratoires en dehors du laboratoire. Ce système, qui pèse 1,8 kg batterie incluse, est équipé

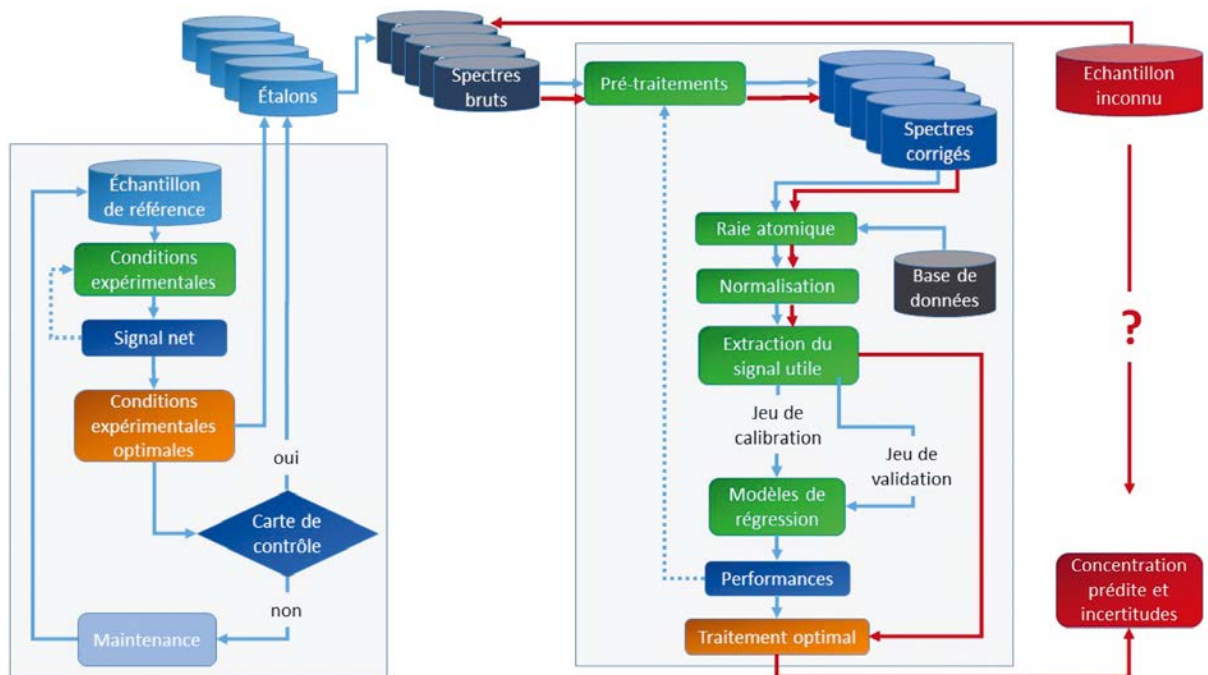
Figure 1. Photos de quelques pistolets LIBS commerciaux.

d’un laser Nd:YAG pompé diodes à 1064 nm délivrant des impulsions de 2 ns, 5–6 mJ, à 50 Hz. Une translation

XY motorisée de la lentille de focalisation permet de réaliser des rasters jusqu’à 256 points (matrice 16×16) tandis que suivant l’axe Z de propagation, la distance lentille-échantillon est aussi ajustable. La gamme spectrale, 190 nm–950 nm, est obtenue par l’utilisation de trois spectromètres compacts, dont le délai de déclenchement par rapport au tir laser est réglable. Une caméra permet de sélectionner la zone de l’échantillon à analyser et un flux d’argon permet d’obtenir un meilleur signal que dans l’air.

Malgré leur maniabilité, les pistolets LIBS sont souvent utilisés ●●●

L'ANALYSE LIBS QUANTITATIVE



Les étapes de traitement numérique des spectres LIBS ont une influence très importante sur les résultats d’analyse [5]. Elles comprennent les prétraitements des spectres, leur normalisation, le choix de la raie d’émission atomique, la méthode utilisée pour extraire du spectre un signal utile et enfin le choix du modèle de régression. Ces étapes ne sont hélas pas présentes dans les logiciels intégrés aux pistolets LIBS. Les performances du meilleur modèle d’étalonnage dépendent naturellement de la qualité des

spectres bruts enregistrés si bien que l’analyste cherche avant tout à optimiser les conditions expérimentales [6] comme par exemple la distance lentille-échantillon, le délai laser-ouverture du détecteur ou le nombre de tirs laser. Là encore, la couche logicielle des pistolets LIBS ne permet pas encore de procéder facilement à cette phase d’optimisation des conditions expérimentales et l’analyste doit faire ce travail en traitant ses spectres sur ordinateur.

comme des instruments de paillasse mais encore très peu sur le terrain. Nous avons donc choisi de mettre l'accent sur deux applications de terrain à savoir le patrimoine et la géologie.

LA LIBS PORTABLE POUR L'ANALYSE DES MATÉRIAUX DU PATRIMOINE

Dans le contexte du patrimoine, les œuvres étant précieuses, les techniques d'analyses non invasives et non destructives sont privilégiées. Cependant, dans bien des cas, elles ne suffisent pas et il est alors nécessaire de réaliser des prélèvements. La LIBS apparaît comme une alternative très avantageuse dans la mesure où la zone ablatée par le laser a un diamètre ne dépassant généralement pas 100 microns, ce qui est bien inférieur aux dommages de plusieurs mm² causés par un prélèvement. Aussi, la LIBS est devenue aujourd'hui une technique de routine, notamment pour la caractérisation *in-situ* des couches picturales dans le cadre de l'étude des peintures murales de monuments historiques [3], *via* la détection de raies d'émission atomique d'éléments présents dans les pigments (Pb, Hg, Sn, Fe, Cr, Cu, As, Zn, Al, Mg, Mn) ou de bandes moléculaires pour la différenciation des liants d'origines organiques ou minérales. La LIBS est aussi systématiquement déployée sur le terrain pour

la caractérisation des métaux. Elle permet de quantifier les éléments majeurs entrant dans la composition des alliages ainsi qu'une partie des éléments traces (Sn, Sb, Cu, Ag, Bi, As, Zn). Les résultats obtenus à partir des données LIBS enregistrées lors de ces investigations contribuent à mieux connaître l'histoire de l'œuvre (contexte de création, technologies employées, provenance des matériaux, ...) et à mieux la conserver et restaurer. Ainsi l'analyse LIBS des plombs de toiture et de sculptures monumentales (Fig. 2) a permis de distinguer les différentes périodes de fonte et de restauration des œuvres.

L'APPORT DES OUTILS PORTABLES LIBS EN GÉOLOGIE

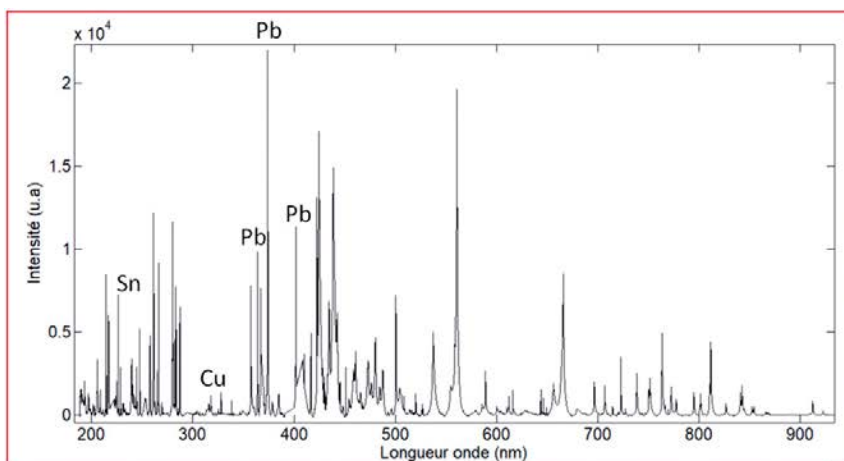
L'exploitation minière requiert de disposer rapidement de l'identification et de la teneur des éléments présentant un intérêt stratégique, comme l'or ou l'argent, sur des roches brutes [2, 4]. La LIBS permet d'obtenir des informations chimiques pour reconnaître les minéraux sur carottes de forage ou lors du suivi d'extraction et de mettre à jour la présence d'éléments mineurs non visibles à l'œil nu ou en substitution dans la phase minérale. Afin que les analyses LIBS de terrain soient

représentatives de l'échantillon, on utilise de nombreux points d'analyse avant d'interpréter les données par des approches statistiques. Les analyses pouvant se faire sur des zones présentant des compositions minéralogiques différentes, les effets de matrice doivent être pris en compte pour obtenir des performances analytiques acceptables. La détermination multi-élémentaire, la rapidité des analyses, l'accès à des éléments légers tels que le lithium ou le fluor, la possibilité de prédire des valeurs de concentration ainsi que la possibilité de réaliser des cartographies chimiques centimétriques permettent aux pistolets LIBS de concurrencer les instruments portables de fluorescence X. Les pistolets LIBS offrent des limites de détection de l'ordre de la dizaine de ppm pour les éléments majeurs classiques comme Ca et Mg (souvent mal quantifiés en XRF), Na, Al, Si et K ainsi que Li (Fig. 3). Pour les métaux comme Ag, Au, Sn, W, et Cu, les limites de détection sont de l'ordre de la centaine de ppm mais permettent la discrimination entre des roches plus ou moins riches minéralisées.

LES PROTOCOLES DES ANALYSES LIBS DE TERRAIN

En offrant un accès rapide à un nombre important d'analyses élémentaires, la LIBS permet de sélectionner les zones présentant le plus grand intérêt et ainsi de ne prélever que les échantillons pertinents pour d'autres types d'analyses, plus poussées et plus onéreuses, en laboratoire. De plus, les ablations laser successives en un même point d'analyse permettent de réaliser

Figure 2. Analyse LIBS d'une statue monumentale en plomb.



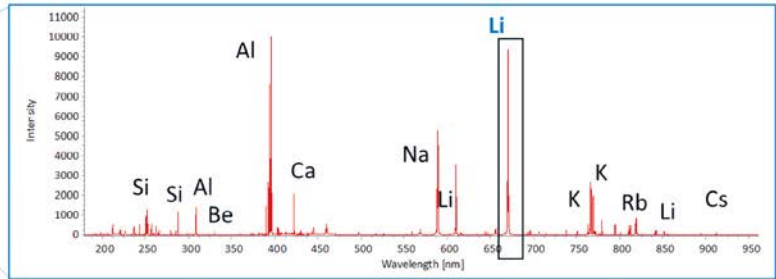


Figure 3. Analyse de pegmatite sur un front de taille pour la quantification du lithium.

des analyses élémentaires stratigraphiques *in-situ* qui ne sont accessibles par aucune autre technique que la LIBS. Elles permettent aussi de retirer une couche de surface liée à un processus de contamination ou d'altération et donnent ainsi accès au matériau originel. Par ailleurs, il peut être utile de multiplier le nombre d'analyses sur un même échantillon afin d'obtenir une information moyenne minimisant les effets d'hétérogénéité. Dans le contexte du patrimoine, on choisira de collecter les spectres LIBS en des positions aléatoires afin que chacun des points d'analyse reste invisible à l'œil nu, et c'est donc à l'analyste de choisir la position de chaque tir laser, ce qui peut augmenter le temps d'investigation et conduire à sélectionner un nombre relativement limité de points d'analyse. On notera aussi que les pistolets LIBS sont conçus pour réaliser des analyses au contact de l'échantillon pour des raisons de sécurité laser alors que l'on souhaite parfois éviter tout contact mécanique entre l'échantillon du patrimoine et l'instrument d'analyse.

CONCLUSION

Les pistolets LIBS offrent désormais des performances tout à fait satisfaisantes si bien qu'ils font partie des moyens d'analyse que l'on peut déployer hors du laboratoire. Ils sont

particulièrement adaptés aux applications du patrimoine et de la géologie, où ils peuvent apporter une aide précieuse à l'échantillonnage conduisant à une réduction significative du nombre de prélèvements et par conséquent du coût des analyses de laboratoire. On constate par ailleurs que l'enregistrement des spectres bruts est beaucoup plus rapide en LIBS

qu'en XRF. Cependant, malgré une identification immédiate des éléments détectés et la possibilité d'exploiter des modèles quantitatifs après des études approfondies, les chercheurs ont encore beaucoup de travail au niveau du traitement des données, pour que les pistolets LIBS permettent de réaliser des quantifications fiables sur le terrain. ●

RÉFÉRENCES

- [1] J. Rakovský, P. Čermák, O. Musset, P. Veis, *Spectrochim. Acta, Part B* **101**, 269 (2014)
- [2] R. S. Harmon, R. E. Russo, R. R. Hark, *Spectrochim. Acta, Part B* **87**, 11 (2013)
- [3] D. Anglos, V. Detalle, Cultural heritage applications of LIBS. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2014), pp. 531-554
- [4] C. Fabre, *Spectrochim. Acta, Part B* **166**, 105799 (2020)
- [5] V. Motto-Ros, D. Syvilay, L. Bassel, E. Negre *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B* **140**, 54 (2018)
- [6] D. Syvilay, J. Guezenoc, B. Bousquet, *Spectrochim. Acta, Part B* **161**, 105696 (2019)

Votre partenaire pour l'optique de précision et pour vos systèmes optiques

SPECTROS SA 4107 Ettingen Suisse Tel.+41 61 726 20 20

www.spectros.ch **SPECTROS OPTICAL SYSTEMS**

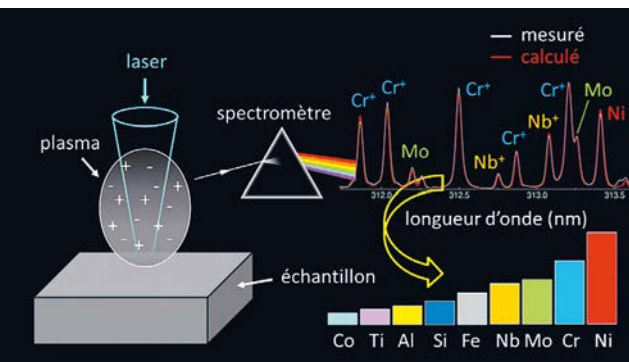
ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES MATÉRIAUX SANS ÉTALONNAGE

Jörg HERMANN^{1,*}, Chao SHEN¹, Antonio HERMANN¹, Olivier ALEIXO DA LUZ¹, Aya TALEB^{1,2}, Frédéric PELASCINI²

¹ Aix-Marseille Université, CNRS, Laboratoire LP3, Marseille, France

² Cetim Grand Est, Illkirch-Graffenstaden, France

*hermann@lp3.univ-mrs.fr



La mesure de la composition élémentaire d'un matériau nécessite habituellement un étalonnage à l'aide de références de composition proche du matériau à analyser. Cela implique de connaître la composition du matériau et d'avoir à disposition des étalons adéquats. La spectroscopie du plasma induit par laser permet de s'affranchir de cette étape d'étalonnage et de réaliser une analyse basée sur la comparaison d'un spectre mesuré avec le spectre calculé à l'aide d'un modèle : c'est l'approche « calibration-free ».

<https://doi.org/10.1051/photon/202010346>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

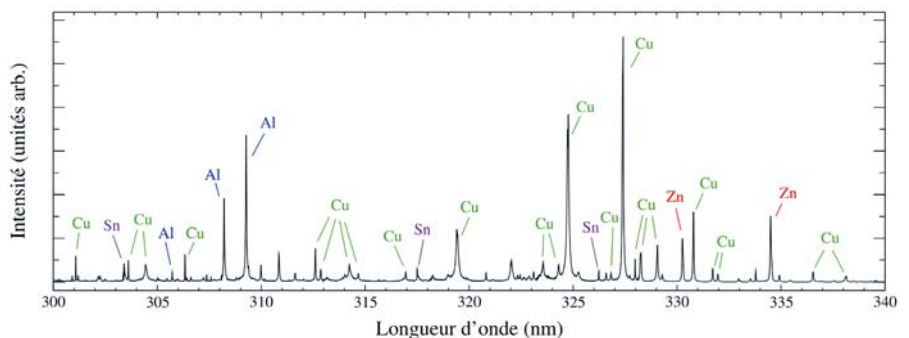
La spectroscopie du plasma induit par laser, connue sous l'acronyme LIBS, a suscité l'intérêt tout d'abord par sa capacité à permettre l'analyse élémentaire des matériaux sans contact et sans préparation de l'échantillon [1]. Cette technique possède cependant un autre atout qui la rend unique parmi les techniques d'analyse : elle permet de mesurer la composition élémentaire d'un matériau sans nécessité d'un étalonnage préalable. Cela est possible grâce aux propriétés du plasma produit par ablation laser qui permettent de simuler le spectre d'émission à l'aide d'un modèle simple et robuste. Tout d'abord, l'irradiation du matériau par des impulsions laser de courte durée (quelques nanosecondes ou moins) avec une fluence laser de l'ordre de 100 J/cm² assure un transfert stœchiométrique de la matière du solide vers le plasma. L'ablation est alors un

processus hors équilibre, bien différent du phénomène d'évaporation à l'équilibre thermodynamique que l'on peut observer lors de l'irradiation laser à faible fluence. Lorsque la durée d'impulsion laser est supérieure au temps de thermalisation

électron-réseau, la matière est vaporisée pendant l'irradiation. Le rayonnement laser chauffe la vapeur en expansion et augmente ainsi ses degrés d'atomisation et d'excitation. En raison de la densité élevée du panache d'ablation, les processus collisionnels dominent les processus radiatifs et ce plasma atteint l'état d'équilibre thermodynamique local très rapidement après l'impulsion laser. Le panache d'ablation subit une expansion rapide pendant quelques dizaines de nanosecondes jusqu'à ce que la vapeur soit en équilibre de pression avec le gaz ambiant. Par la

Figure 1.

Spectre d'émission du plasma produit par ablation laser d'une pièce de 20 centimes d'Euro. La fenêtre spectrale montre de nombreuses raies émises par les atomes d'éléments majeurs de l'alliage qui sont le cuivre (89 %), l'aluminium (5 %), le zinc (5 %) et de l'étain (1 %).



suite, l'expansion se poursuit plus lentement par des processus de diffusion de chaleur et de particules. Lorsque l'ablation laser est générée sous atmosphère d'un gaz inerte tel que l'argon, l'échange d'énergie entre le panache d'ablation et le gaz environnant est minimisé. Le plasma est alors plus brillant que celui produit dans l'air et possède une durée d'émission plus longue. De plus, il est caractérisé par une distribution spatiale uniforme de la température et des densités de ses composants.

Un plasma spatialement uniforme et en équilibre thermodynamique local peut être considéré comme une source de rayonnement idéal, car son spectre d'émission peut être calculé aisément et avec précision. Habituellement, les deux propriétés, l'uniformité spatiale et l'état d'équilibre, sont difficiles à obtenir en même temps, car le temps de thermalisation et les temps caractéristiques de diffusion sont similaires pour des plasmas atmosphériques. Le plasma d'ablation laser fait exception à cette règle en raison de sa densité initiale très élevée. En effet, lorsque la densité augmente, la thermalisation est plus rapide tandis que les processus de diffusion sont plus lents [2].

ILLUSTRATION DE LA MÉTHODE PAR L'ANALYSE DES PIÈCES DE MONNAIE

Pour illustrer l'analyse élémentaire sans étalonnage, nous présentons des résultats d'une étude de la composition de pièces de monnaie de 20 centimes d'Euro. Elles sont faites en alliage de type laiton appelé « or nordique ». Plusieurs pièces fabriquées dans différents pays et à différentes dates ont été sélectionnées afin de contrôler s'il existe des différences dans leur composition. Les échantillons sont irradiés par des impulsions laser ultraviolettes d'une durée de 4 ns, délivrée par une source laser Nd:YAG (Quantel, modèle Brilliant). Les irradiations sont faites sous argon afin d'obtenir un plasma approprié pour un calcul simple et précis du spectre d'émission. Le spectre d'émission du plasma est enregistré à l'aide d'un spectromètre à échelle (LTB, modèle Aryelle Butterfly) qui permet d'observer une large fenêtre spectrale avec un pouvoir de résolution spectral élevé. Le spectromètre est équipé d'un détecteur CCD avec intensificateur d'image à porte temporelle. Le choix du délai d'observation par rapport à l'impulsion laser est guidé par deux critères : (i) la validité ●●●

ANALYSE PAR MODÉLISATION DU SPECTRE

À l'équilibre thermodynamique local, l'état du plasma est décrit de façon simplifiée par les lois statistiques d'équilibre. Un plasma composé de n éléments dépend alors de $n + 1$ paramètres: la température et les densités atomiques des n éléments. Pour des raisons pratiques, nous utilisons un jeu de $n + 1$ paramètres équivalents: la température T , la densité électronique n_e et les fractions de $n - 1$ éléments. Le calcul du spectre d'émission du plasma nécessite un paramètre supplémentaire qui est le diamètre L du plasma le long de l'axe optique d'observation. La luminance spectrale du plasma uniforme en ETL est donnée par [3]:

$$B_\lambda = B_\lambda^0 (1 - e^{-\alpha L}), \quad (1)$$

où B_λ^0 est la luminance spectrale du corps noir et α le coefficient d'émission. Les $n + 2$ paramètres sont déduits de la comparaison du spectre ainsi calculé au spectre mesuré en utilisant une procédure itérative: dans une boucle principale, les paramètres sont obtenus successivement et en utilisant une boucle secondaire de comparaison entre spectres calculé et mesuré pour chaque paramètre. L'analyse est terminée lorsque les changements de tous les paramètres sont négligeables par rapport à leurs valeurs absolues.

Laser Optics
When Size Matters



Large custom laser optics with
highest damage threshold.

du modèle et (ii) le rapport signal sur bruit. Le plasma d'ablation laser en expansion est caractérisé par la décroissance de la densité électronique. Il faut donc enregistrer le spectre suffisamment tôt pour que la densité électronique soit assez élevée pour assurer l'état d'équilibre thermodynamique local (ETL). Mais la présence de charges libres génère du rayonnement continu par effets de *bremsstrahlung* et de recombinaison radiative qui perturbe l'observation de raies spectrales. Le rapport signal sur bruit augmente donc avec le temps et le délai d'observation est choisi le plus grand possible en respectant la condition de l'ETL. La durée de la porte d'observation doit être suffisamment petite pour que les variations de température et de densité électronique au cours de l'observation soient faibles devant leurs valeurs absolues ($\Delta T/T, \Delta n_e/n_e \ll 1$).

Un spectre, enregistré avec un délai de 2 μ s par rapport à l'impulsion laser, et une durée de porte de 1 μ s, est présenté sur la figure 1 pour une fenêtre spectrale qui permet d'observer de nombreuses raies émises par des atomes d'éléments majeurs de l'alliage. Le spectre mesuré est comparé à la luminance spectrale du plasma en ETL. Les fractions élémentaires sont déduites du meilleur accord entre le spectre mesuré et celui calculé à l'aide d'une procédure itérative [4].

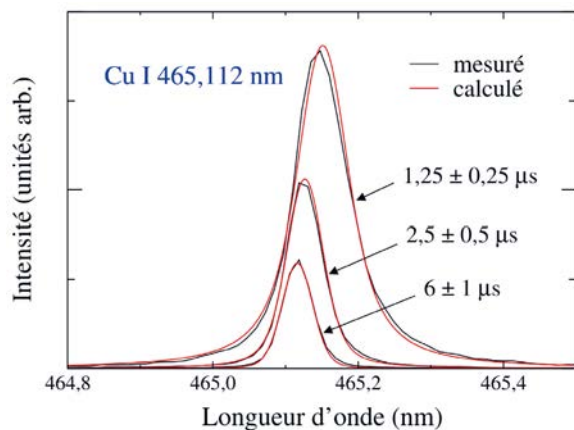


Figure 2. Profil spectral d'une raie de cuivre observée à différents temps. L'élargissement et le déplacement vers le rouge observés pour les temps tôt sont dus à l'effet Stark et permettent de mesurer la densité électronique.

DIAMÈTRE DU PLASMA MESURÉ À L'AIDE DE L'AUTO-ABSORPTION

La luminance spectrale du plasma en ETL permet de distinguer deux cas limites selon l'épaisseur optique $\tau = \alpha L$. Pour une raie optiquement mince ($\tau \ll 1$), la luminance spectrale (équation 1) est donnée par $B_\lambda = \epsilon_\lambda L$. Ici, ϵ_λ est le coefficient d'émission qui est lié au coefficient d'absorption par la loi du rayonnement thermique de Kirchhoff $\epsilon_\lambda = \alpha_\lambda B_\lambda^0$. Pour le cas opposé d'une raie très fortement auto-absorbée ($\tau \gg 1$),

la luminance spectrale égalise la valeur du corps noir $B_\lambda = B_\lambda^0$. Dans ce cas, la luminance est indépendante du diamètre L , en contraste avec le cas d'une raie optiquement mince dont la luminance augmente linéairement avec L . La différence dans la dépendance de L est exploitée pour mesurer le diamètre du plasma à l'aide de deux raies ayant des épaisseurs optiques différentes [5].

La densité électronique est mesurée par élargissement Stark des raies spectrales. Cet effet est illustré sur la figure 2 pour une raie du cuivre. La valeur $n_e = 4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mesurée pour $t = 2,5 \mu$ s est suffisamment élevée pour assurer l'état d'équilibre. Ce délai est donc retenu pour l'analyse, car il présente un bon compromis entre la validité du modèle et un rapport signal sur bruit permettant la mesure d'éléments de trace. La température est déduite du rapport d'intensité entre des raies spectrales provenant des niveaux électroniques avec des énergies différentes. Deux raies sont en principe suffisantes pour mesurer T . Cependant, en raison des incertitudes associées aux coefficients

d'Einstein d'émission spontanée et aux erreurs de mesures d'intensité, la mesure de température se fait souvent à l'aide de multiples raies dont les rapports d'intensité sont présentés sous forme d'un diagramme de Boltzmann [6]. Les fractions élémentaires C_x sont ensuite déduites des intensités des raies provenant des atomes ou des ions de tous les éléments.

Les transitions utilisées pour toutes les mesures sont choisies selon les critères suivants : (i) le rapport signal sur bruit suffisamment élevé, (ii) la justesse du coefficient d'Einstein d'émission spontanée, (iii) l'épaisseur optique suffisamment faible. Les plasmas en ETL ayant une densité élevée, l'auto-absorption a une forte influence sur l'intensité d'émission de nombreuses raies. Même si le calcul du spectre théorique tient compte de l'auto-absorption, les erreurs de mesure augmentent avec l'épaisseur optique et le choix des « bonnes » raies spectrales est donc crucial pour une analyse robuste. Seule la mesure du diamètre de plasma le long la direction d'observation L nécessite de choisir une raie auto-absorbée.

L'analyse de plusieurs pièces de 20 centimes d'Euro a permis de constater que leur composition est égale en éléments majeurs. Des différences sont observées seulement pour certains éléments mineurs ou des traces,

comme le montre la variation de l'intensité de raies spectrales sur la figure 3(a). Les plus grandes variations sont observées pour le nickel et le manganèse. Leur abondance dépend faiblement du pays d'origine, mais change significativement avec la date de fabrication (Fig. 3(b)). À titre d'exemple, la fraction massique du nickel est d'environ 0,1 % pour les pièces fabriquées en 1999 tandis qu'elle est 5 fois plus faible pour celles fabriquées à partir de l'année 2000 [Fig. 3(c)]. Ce changement est attribué aux directives européennes selon lesquelles le nickel présente un danger pour la santé.

CONCLUSION

En choisissant soigneusement les conditions expérimentales, l'ablation laser permet de générer un plasma qui combine deux propriétés qui sont habituellement difficiles à obtenir en même temps: l'équilibre thermodynamique local et l'uniformité spatiale. La combinaison des deux propriétés caractérise une source de rayonnement idéale dont le spectre d'émission peut être reproduit précisément à l'aide d'un calcul simple. Cela ouvre la voie à l'analyse élémentaire des matériaux sans la nécessité d'un étalonnage préalable. Illustrées ici pour l'analyse des pièces de monnaie, les mesures sans étalonnage peuvent être appliquées à toute sorte de matériaux, indépendamment de leur composition chimique.

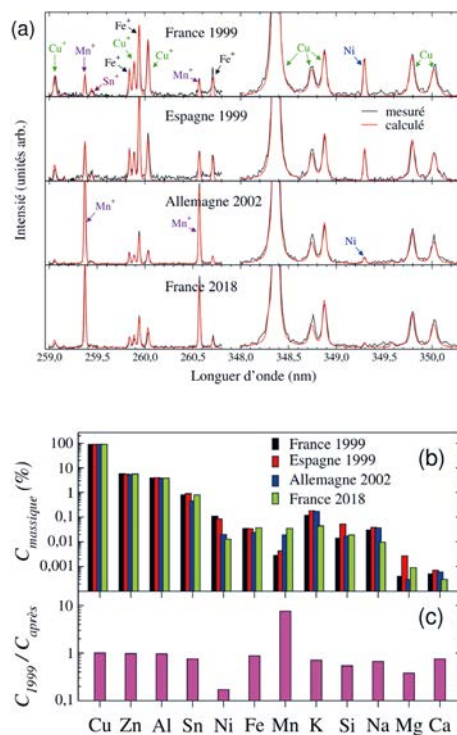


Figure 3.

(a) Spectres enregistrés pour des pièces de 20 centimes d'Euro fabriquées dans plusieurs pays et à des dates différentes. Les deux zones spectrales illustrent un changement dans l'abondance des traces de nickel et de manganèse. (b) Fraction massique des éléments C_{masse} déduites de l'analyse LIBS. (c) Ratio entre fractions des pièces fabriquées en 1999 et celles des pièces fabriquées après 1999.

REMERCIEMENTS

J. H. tient à remercier Bernard Fontaine pour ses conseils scientifiques et rédactionnels. ●

RÉFÉRENCES

- [1] D. W. Hahn, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* **66**, 347 (2012)
- [2] J. Hermann, D. Grojo, E. Axente *et al.*, *Phys. Rev. E* **96**, 053210 (2017)
- [3] J. Cooper, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 35 (1966)
- [4] J. Hermann, System and method for quantitative analysis of the elemental composition of a material by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), brevet US8942927B2 (2015)
- [5] C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* **101**, 32 (2014)
- [6] J. Hermann, E. Axente, F. Pelascini, V. Craciun, *Anal. Chem.* **91**, 2544 (2019)

UN BOND DANS LE NANO POSITIONNEMENT PAR SYSTÈME PIEZOÉLECTRIQUE -



Lancement de la série: nano-positionneur piezo électrique QNP et Piezo contrôleur QLAB

Les tables QNP présentent une raideur hors norme grâce à une fréquence de résonance très élevée et une résolution sub-nanométrique. Elles sont donc idéales pour les applications pointues à faible encombrement telles que l'interférométrie, la microscopie et les alignements d'extrême précision.

Le contrôleur associé QLAB dispose d'un écran tactile et peut fonctionner de manière indépendante ou peut être connecté à un PC via Ethernet, ce qui le rend extrêmement flexible dans toutes les situations. Avec des performances sub-nanométriques et un environnement de contrôle et de programmation très convivial, obtenir un positionnement nanométrique n'aura jamais été aussi facile.

AEROTECH
50 YEARS IN MOTION

www.aerotech.co.uk
+33 2 37 21 87 65

UNE PRESTATION DANS UNE PLATE-FORME LIBS

Émilie Colin

Lumibird, 2 rue Paul Sabatier – 22300 Lannion, FRANCE – ecolin@lumibird.com



La méthode LIBS est désormais bien connue pour sa simplicité, rapidité d'analyse, possibilité d'analyse des éléments de l'hydrogène à l'uranium et de tout type d'échantillon, solide, liquide et même gazeux. De nombreux industriels se tournent aujourd'hui vers cette technique d'analyse optique sans contact dont les progrès en termes de vitesse et de sensibilité n'ont cessé de croître durant ces dernières années.

<https://doi.org/10.1051/photon/202010350>

Depuis quelques années, des entreprises innovantes mettent à la disposition de laboratoires et d'industries leur expertise et leurs plateformes technologiques disposant des outils de pointe pour découvrir et appréhender la technologie LIBS. Cette offre permet ainsi de valider le procédé LIBS avant de le déployer à une échelle industrielle. En effet, les choix des paramètres tels que la longueur d'onde, la cadence, l'énergie du laser, le type de spectromètre, le choix de sa résolution spectrale et de sa bande passante sont clés et généralement dictés par l'application. Ils dépendent du matériau à analyser, de sa taille et de son accessibilité. Il est primordial de les identifier et de les valider grâce à l'obtention d'analyses précises et détaillées. Ces plateformes offrent ainsi, grâce à la polyvalence de leurs outils, la possibilité de tester différents paramètres

et différentes configurations afin d'optimiser le procédé d'analyse.

Grace à l'expertise de leurs équipes pluridisciplinaires, plusieurs sociétés françaises offrent des prestations LIBS pour réaliser des analyses multi-élémentaires des matériaux par spectroscopie de plasma induit par laser. Cet article a pour objectif d'aider les équipes académiques ou industrielles souhaitant bénéficier de leurs services à choisir la plateforme adaptée à leurs besoins.

DES EXPERTS AU SERVICE DE L'ANALYSE DES MATÉRIAUX PRESTATION ATTENDUE

Ces différentes entreprises peuvent accompagner les équipes scientifiques ou industrielles à différents niveaux :

- Prestation ponctuelle d'analyses chimiques élémentaires ;
- Expertise des bâtiments et des matériaux sur site dans le but de caractériser leur composition ou d'éventuelles altérations ;

- Faisabilité technique au travers d'études ;
- Soutien et développement de méthodes d'analyse spécifiques.

DOMAINES D'ACTIVITÉ

La technique LIBS s'est avérée porteuse dans de nombreux domaines d'applications grâce à la versatilité des types d'échantillons dont il est possible de faire l'analyse mais aussi grâce à la grande quantité d'information contenue dans un seul spectre d'émission obtenu. Nous décrivons ci-dessous les secteurs d'activités pour lesquels la technologie LIBS s'avère particulièrement bien adaptée.

- **Les activités minières, agricoles et métallurgiques**, grâce à une meilleure connaissance des composants chimiques des sols, matériaux et métaux, peuvent bénéficier de gains significatifs de rendement, de production et d'amélioration du produit fini.

De nombreuses entreprises sont intéressées par le contrôle de procédé par LIBS pour avoir un suivi en temps réel de l'évolution des différents éléments à l'intérieur du procédé. Le tri rapide des matériaux et le recyclage des déchets peuvent également être réalisés par LIBS.

- La détection et la quantification de l'hydrogène dans les alliages sont critiques pour les industriels travaillant dans les **secteurs du nucléaire, de l'aéronautique et des transports** (véhicules automobiles ou ferroviaires). Ils font, en effet, face à des problématiques de corrosion et de fragilisation des métaux et des alliages métalliques qui entraînent la fissuration et la rupture des composants mécaniques dont l'une des principales causes de l'usure est la présence d'atomes H. La LIBS s'avère être une technique plus rapide et plus économique pour sonder la présence d'hydrogène et offrant une meilleure résolution que les techniques traditionnelles.
- Grâce à la possibilité de faire des mesures de terrain avec des instruments compacts, il est également possible d'utiliser cette technique pour la **surveillance de**

l'environnement, qu'il s'agisse de l'air, des eaux ou des sols. Pour ces applications, ce sont, en général, les pollutions par les métaux lourds qui sont recherchées.

- De par sa réponse immédiate, et son caractère portable ou sa capacité d'analyse à distance, la technique LIBS est très bien adaptée à l'analyse de terrain pour des **applications de sécurité civile ou militaire, et des applications en criminalistique ou même de lutte contre la contrefaçon.**
- La taille des cratères LIBS générés par l'ablation laser peut être minimisée pour rendre ses dommages imperceptibles à l'œil nu. Cette technique est bien moins destructrice qu'un prélèvement classique au scalpel et donc très intéressante pour les archéologues, historiens, restaurateurs en charge de la **préservation du patrimoine.**
- L'imagerie multi-élémentaire des **tissus biologiques** grâce à la spectroscopie LIBS permet la visualisation directe de la distribution des éléments endogènes ou exogènes. Cette technologie est notamment utilisée pour mettre en image la cinétique des nanoparticules métalliques dans les organes

d'élimination, mais également pour analyser la distribution physiologique des éléments biologiques *in situ*, et pour révéler la topographie des éléments chimiques, comme les métaux, dans des tissus humains qui ont été exposés à des agents extérieurs potentiellement toxiques.

TYPE D'ANALYSE : QUALITATIVE ET/OU QUANTITATIVE

Les différentes plateformes proposent des outils plus ou moins polyvalents, capables d'effectuer une analyse multi-échelle dont la résolution et la sensibilité peuvent varier. Il est important de définir si le but est de réaliser une analyse qualitative et/ou quantitative visant à déterminer avec précision la concentration d'un ou plusieurs éléments dans l'échantillon observé. Une analyse qualitative vise plutôt à réaliser une classification des échantillons plutôt que d'effectuer une mesure précise de la composition élémentaire de ces derniers. Dans tous les cas, l'adaptation du niveau du niveau d'énergie est importante pour éviter l'endommagement de l'échantillon. La taille de l'échantillon est aussi un paramètre clé ; l'avantage d'échantillonner une grande surface d'un solide est de

SPECTROGON

State of the art products

Filtres Interférentiels

De 200 à 15000 nm

- Passe-bande
- Passe-haut
- Passe-bas
- Large bande
- Densité neutre
- Disponible en stock



Réseaux Holographiques

De 150 à 2000 nm

- Compression d'impulsion
- Télècom
- Accordabilité spectrale
- Monochromateurs
- Spectroscopie
- Disponible en stock



UK (parle français): sales.uk@spectrogon.com • Tel +44 1592770000
 Sweden (headquarters): sales.se@spectrogon.com • Tel +46 86382800
 US: sales.us@spectrogon.com • Tel +1 973331191

www.spectrogon.com

pouvoir estimer précisément la composition moyenne de celui-ci. L'un des paramètres importants pour accéder rapidement à des mesures est la vitesse d'analyse liée à la cadence du laser.

ACCESSIBILITÉ DE L'ÉCHANTILLON À ANALYSER

La LIBS est particulièrement adaptée lorsque l'échantillon se trouve dans un environnement contraignant, ou que le prélèvement d'échantillon est difficile ou même impossible. Des solutions portables peuvent être mises à disposition afin de permettre une analyse des matériaux sur site. Les résultats peuvent ainsi être consultés sur place de manière instantanée. Un système LIBS peut être facilement transporté et installé sur les sites où les échantillons à analyser sont

produits comme par exemple un site d'exploitation minière.

Cette compacité et cette portabilité se révèlent particulièrement intéressantes dans le cadre de la restauration d'œuvres d'art où les œuvres culturelles ne peuvent pas toujours être déplacées en laboratoire pour analyse. De telles plateformes peuvent servir de passerelles entre les scientifiques et les acteurs du patrimoine (architectes, restaurateurs, communes, musées, monuments historiques, ...). Ils peuvent ainsi collaborer pour réaliser des interventions ciblées afin de trouver des solutions pour identifier des pigments constitutifs des peintures murales et ainsi éviter une accumulation de prélèvements destructifs sur des œuvres souvent déjà fortement endommagées. Le système LIBS portable peut






également servir lors d'expertises dans le domaine du bâtiment (analyse de pierres, enduits, traçage d'éléments chimiques, ...).

CONCLUSION

La mise à disposition d'instruments LIBS offrant une polyvalence et des capacités de détection et d'analyse élémentaire jusqu'alors inaccessibles avec les techniques traditionnelles ouvre la voie à un champ d'applications très large.

Grâce à ces différentes plateformes offrant des prestations LIBS, il est désormais possible de tester cette technique, de découvrir l'étendue de ses capacités, de valider un procédé et de l'optimiser voire même de justifier son implantation à grande échelle.

Tester la LIBS, c'est l'adopter ! ●

| FOURNISSEUR | TYPES DE PRESTATIONS | DESCRIPTIF PLATEFORME/ OUTIL | MARCHÉS VISÉS | CONTACT COMMERCIAL |
|---|---|--|--|---|
|  <p>Ablatom</p> | Etude de faisabilité technique en passant par la prestation d'analyse et d'imagerie chimique à l'élaboration et la conception d'instrument LIBS sur-mesure. | Parc analytique comportant une large gamme de lasers pulsés (100 Hz, OPO, ...) et de spectromètres optiques (hautes performances, compacts, ...) : imagerie élémentaire rapide Mégapixels avec accès aux éléments légers dans des conditions ambiantes | <ul style="list-style-type: none"> • Biomédical • Géologie (minier, sédimentologie, ...) • Industries et sciences des matériaux au sens large (métallurgie, céramique, industrie du verre, catalyse hétérogène, matériaux de construction, ...) | Florian TRICHARD, PhD f.trichard@ablatom.com +33(0)6 03 58 61 04 www.ablatom.com |
|  <p>Cetim</p> | Imagerie de distribution d'éléments chimiques. Analyse de composition (quantification, positive material identification). Etude de faisabilité. Accompagnement à l'industrialisation. | Système d'imagerie LIBS 100Hz fonctionnant à l'air ambiant ou sous argon, couplé à une large gamme de spectromètres de haute performance et de spectromètres compacts. LIBS portable pour analyse <i>in situ</i> . Autres dispositifs pour études spécifiques (laser UV, KHz, etc.) | <ul style="list-style-type: none"> • R&D industriels; • PME / ETI; • Laboratoire de recherche; • Tout type de matériaux. | Damien Devismes damien.devismes@cetimgrandest.fr 06 24 48 05 16 |
|  <p>Epitopos</p> | Diagnostic des matériaux sur site et en laboratoire. | Instrument LIBS compact et portable permettant une analyse sur site ou en laboratoire. | Analyse des matériaux dans le domaine du patrimoine et de l'industrie des matériaux de construction : contrats publics privés ou expertise judiciaire | Fabrice Surma fabrice.surma@epitopos.fr 03 67 10 36 73 www.epitopos.fr |
|  <p>Iumtek</p> | Etude de faisabilité technique en commençant par une prestation de qualification d'analyse et d'imagerie chimique afin d'étudier la conception d'une instrumentation LIBS en ligne. | 1- Plateforme polyvalente multi-élémentaire TX 1000 pour validation de la technologie LIBS au regard des éléments d'intérêt. 2- Plateforme TX 4000 dédiée aux application de mesure en ligne. | Les centres de R&D, laboratoires de contrôle et d'analyses. Les industries de production : chimie, métallurgie, verre, extraction minière. | Ronald Berger-Lefebure, Président-fondateur ronald.bergerlefebure@iumtek.com 06 70 27 52 50 www.iumtek.com |
|  <p>Lasalys</p> | Micro-analyse haute résolution et cartographie permettant de connaître le taux d'hydrogène et des éléments légers dans les alliages métalliques. | Microscope optique et analyse in-situ (LIBS) pour une micro-analyse/micro-cartographie d'hydrogène à haute résolution/sensibilité (100ppm de limite de détection pour une résolution de 3µm sur l'hydrogène), ainsi que la possibilité d'étudier les éléments légers (H, Li, Be, B, C, ...) sur demande et sur tout type de matériaux/substrats. | Métallurgie : nucléaire, aéronautique, transports, nouvelles énergies. | M François FARIAUT contact@lasalys.com 02 38 69 82 68 www.lasalys.com |