



BRAIN-be 2.0



Journées LIBS FRANCE 2022

Campus Luminy, université Aix-Marseille
Marseille, 1-2 juin 2022



UNIVERSITÉ
DE NAMUR

Cartographie de luminescence induite par plasma en parallèle (ou pas) avec la spectroscopie de plasma induit par laser

Jean-Marc BAELE¹, Joris CORON¹, Séverine PAPIER¹, Lorraine DEWAIDE^{2,3} et Vincent MOTTO-ROS⁴



1 Département de Géologie fondamentale et Appliquée, Université de Mons, Belgique

2 ISSeP, Colfontaine, Belgique

3 Département de Géologie, Université de Namur, Belgique

4 Institut Lumière-Matière, Université Claude-Bernard (Lyon-1), France

LIBS et PIL

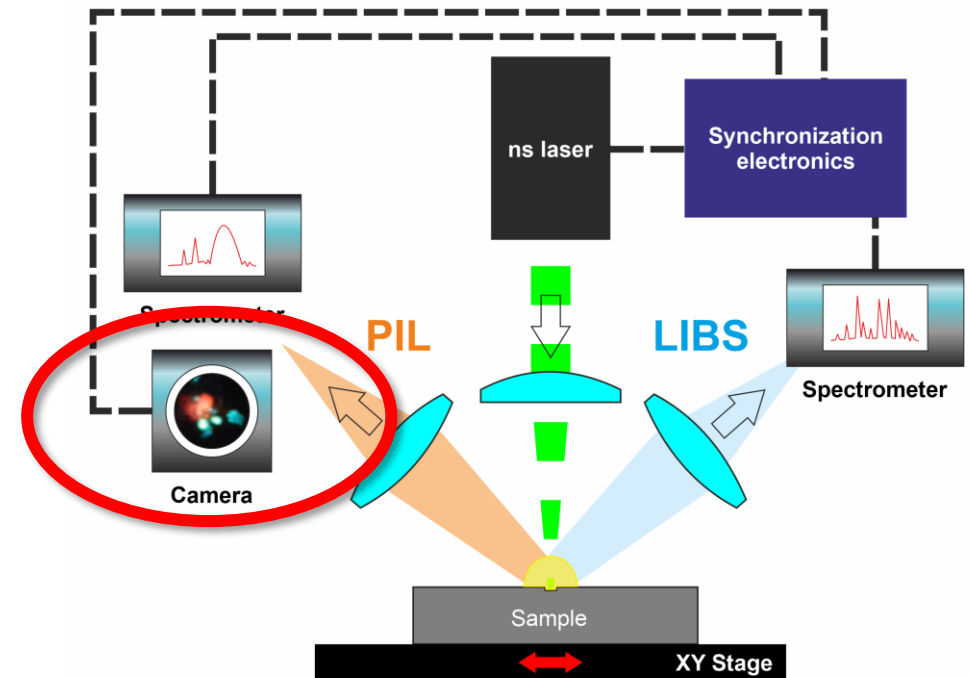
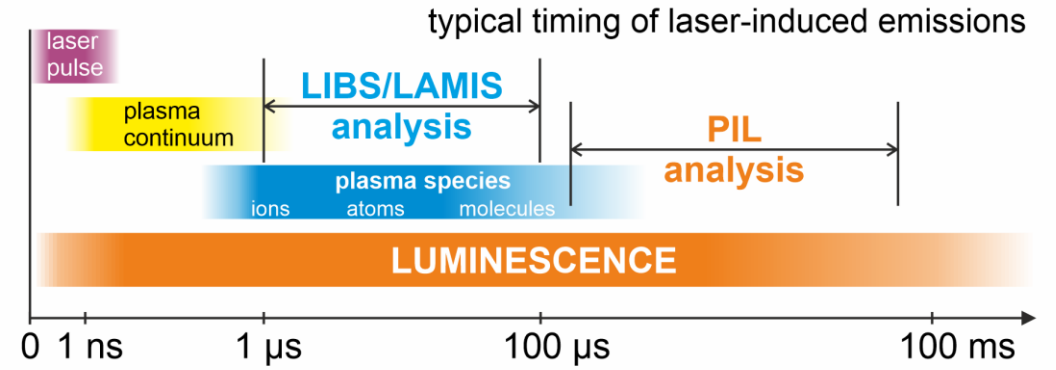
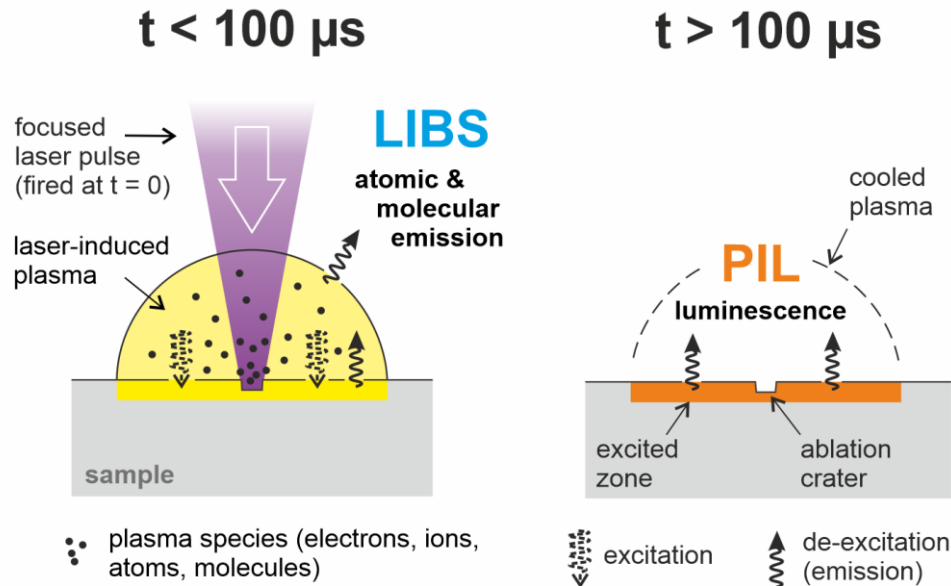
LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

Emission atomique dans le plasma ($< 100 \mu\text{s}$)

PIL (Plasma-Induced Luminescence)

Luminescence excitée par les radiations du plasma ($> 100 \mu\text{s}$)

(Gaft et al., 2011)



LIBS et/ou PIL

PIL « directe »

Combinaison avec la LIBS
Gradient d'excitation très fort

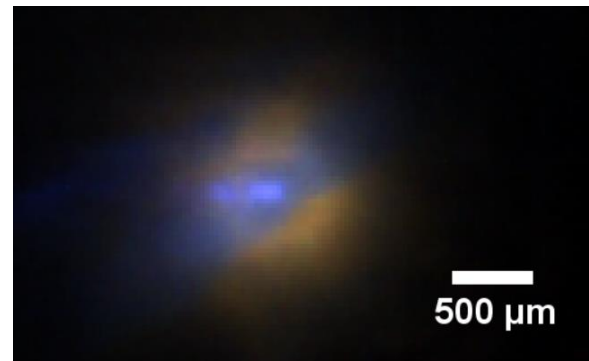
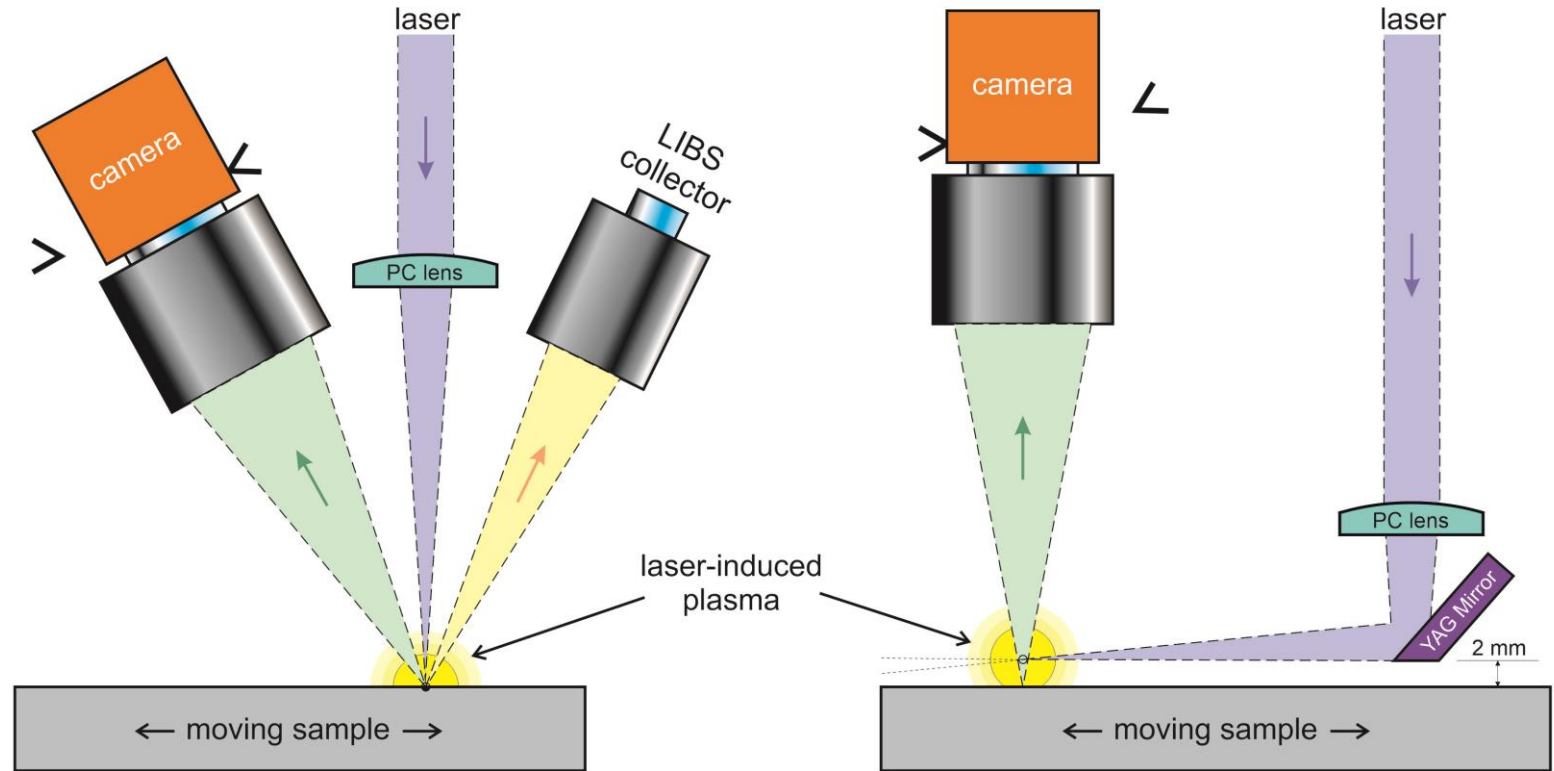
PIL « indirecte »

Acquisition plus rapide
(zone excitée plus large)
Non-destructif

Autres dispositifs :

Veltri et al. (2017)

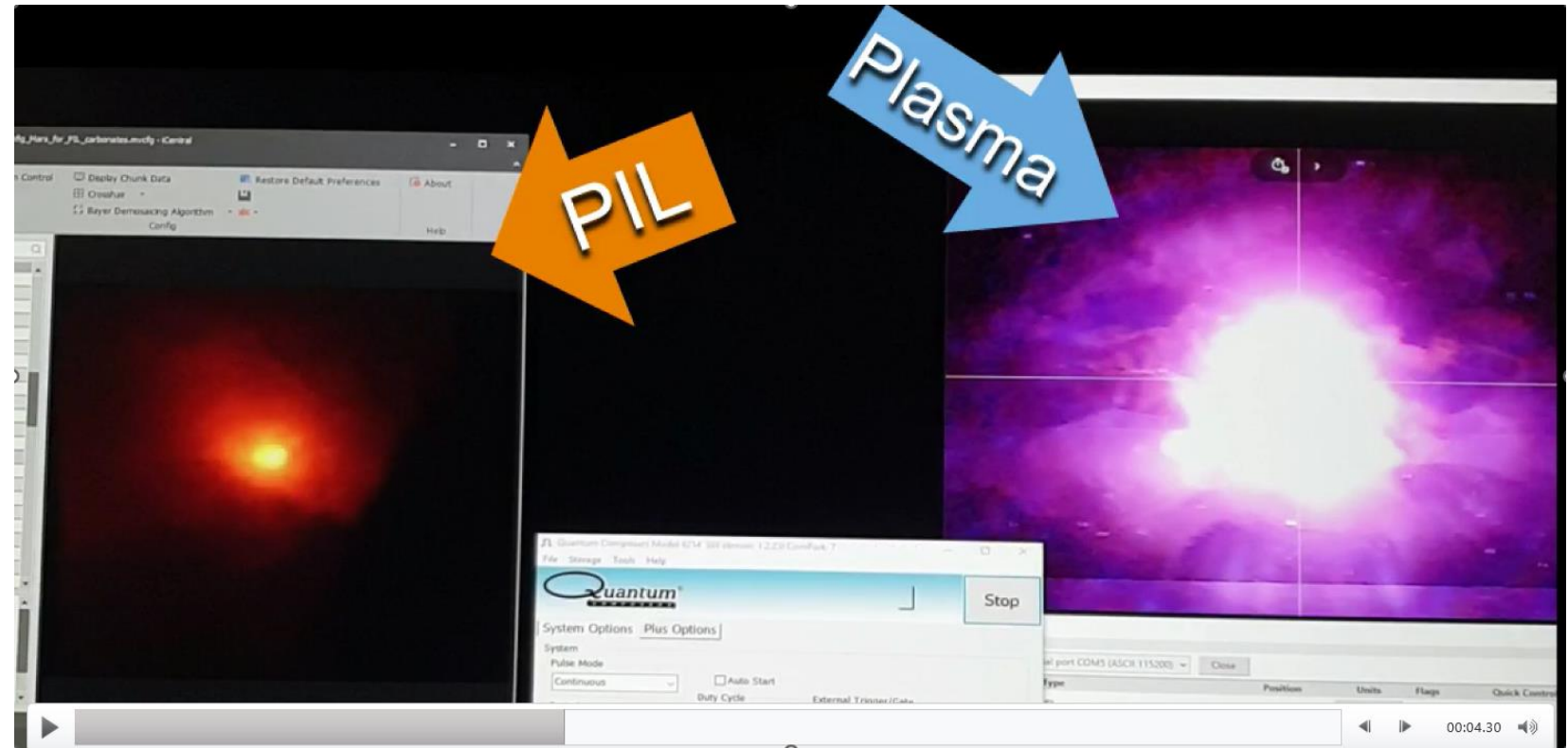
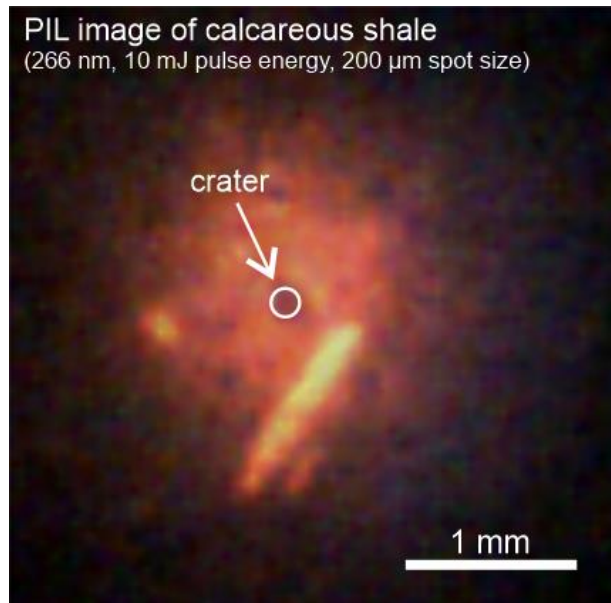
Clavé et al. (2021)



Acquisition

Mapping LIBS d'un échantillon galène (PbS) et calcite (CaCO_3)

Caméra PIL retardée de 5 à 10 ms (atténuer brouillard plasma)



Construction des cartographies PIL

Une valeur par tir

Valeur ponctuelle ou statistique

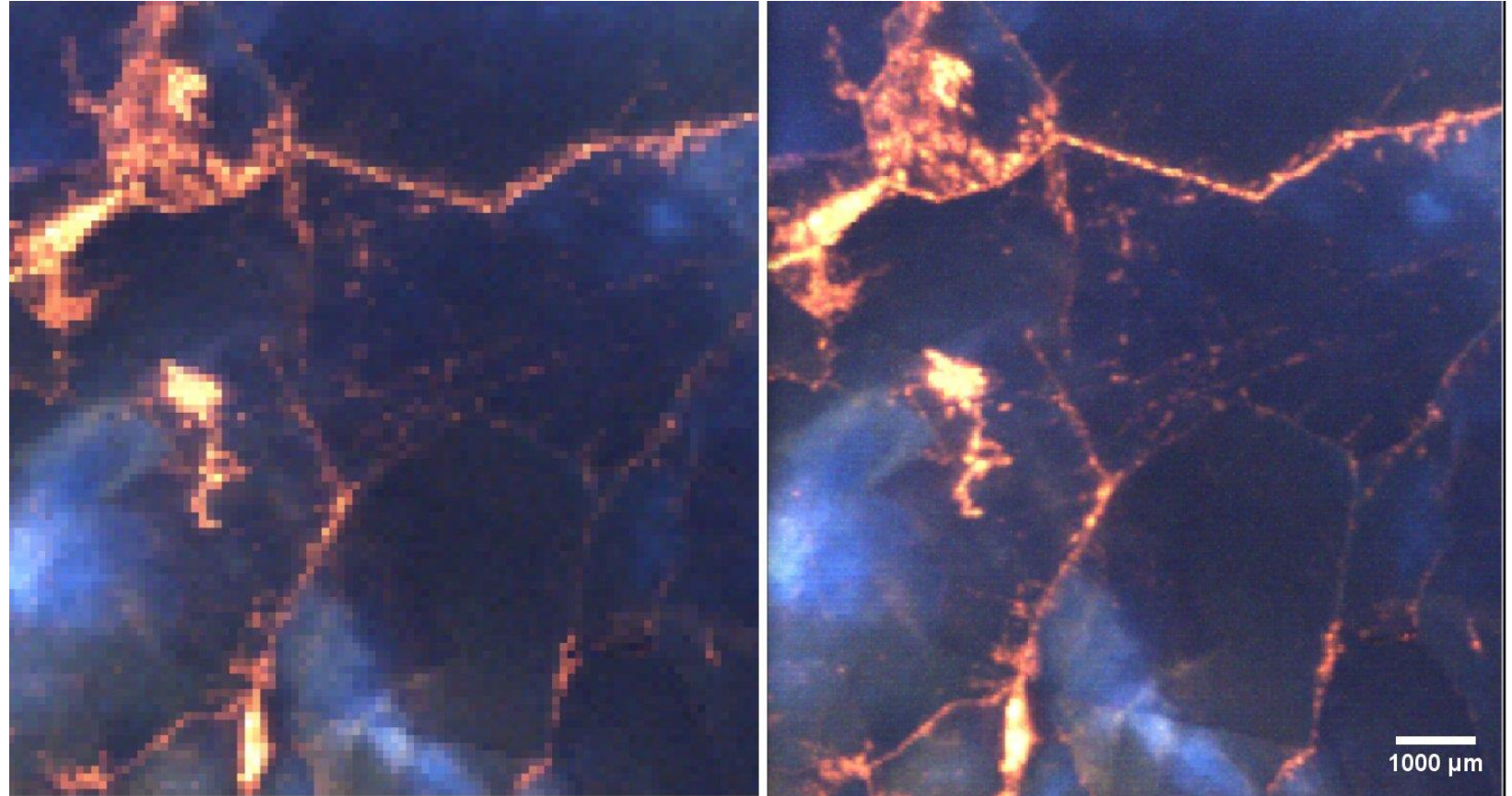
Résolution = LIBS

Un élément d'image par tir

Largeur = pas de tir

Résolution > LIBS

Gestion du gradient d'excitation !



Cartographies PIL d'une calcite (Furfooz, Belgique). Energie : 8 mJ, pas d'acquisition : 100 μm
gauche : statistique de la zone excitée (valeur max), droite : élément d'image 100x100 μm .

Exploitation du gradient d'excitation

Augmenter la dynamique
Augmenter la caractérisation ?

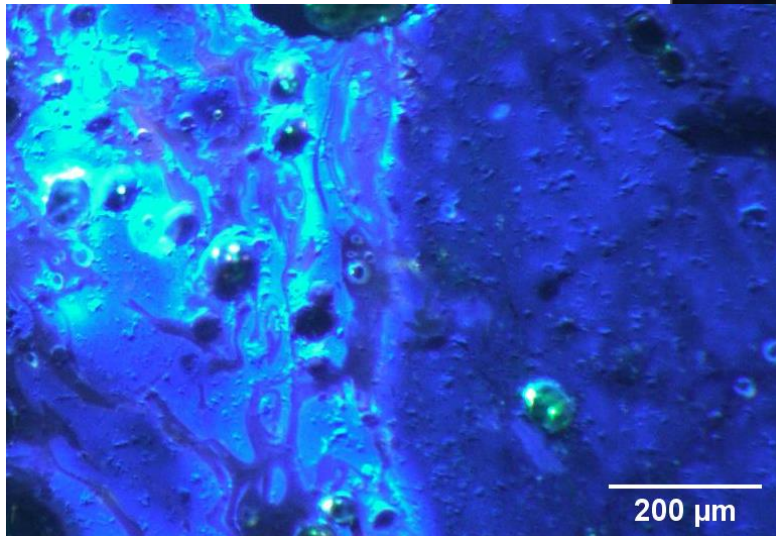
PIL image of hydrothermal quartz
(266 nm, 10 mJ pulse energy, 200 μm spot size)

ejected debris

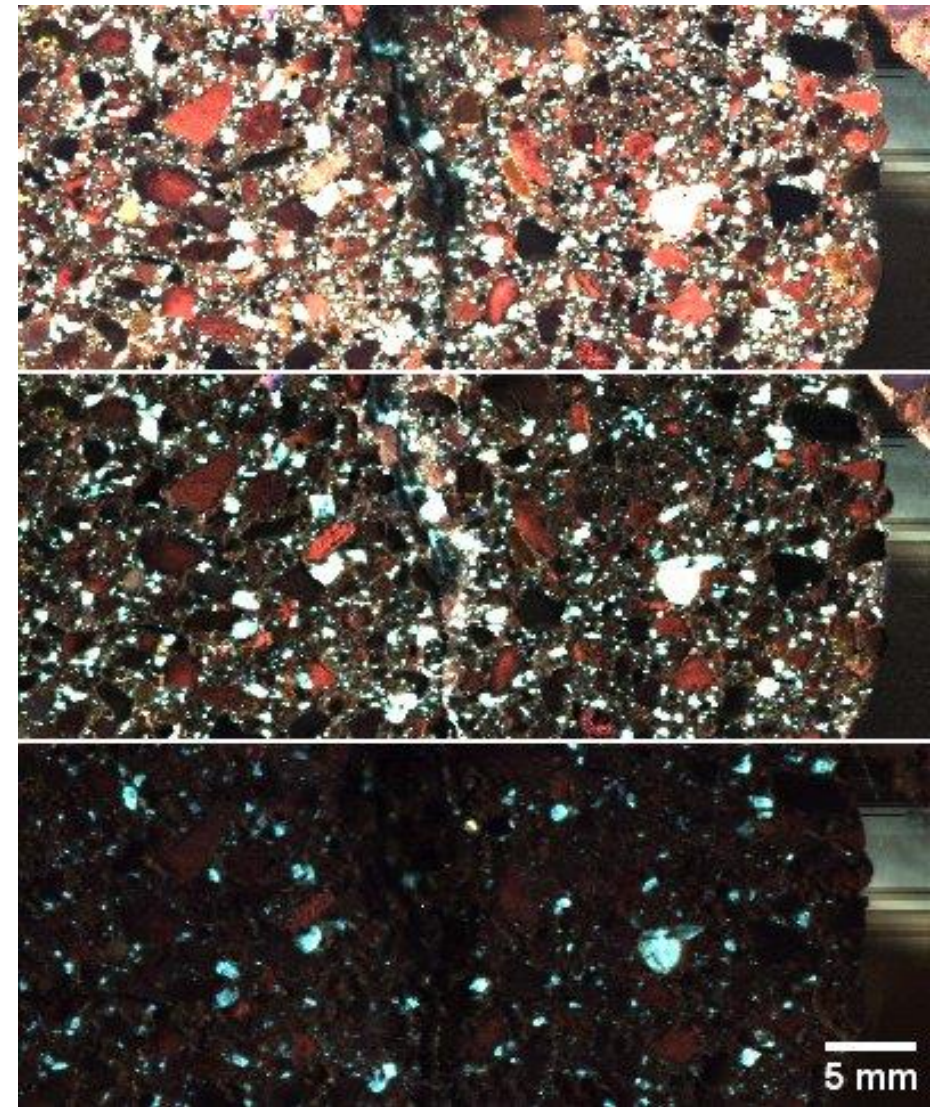


scan dir.

1 mm



Cathodoluminescence d'une fulgurite (15 kV)

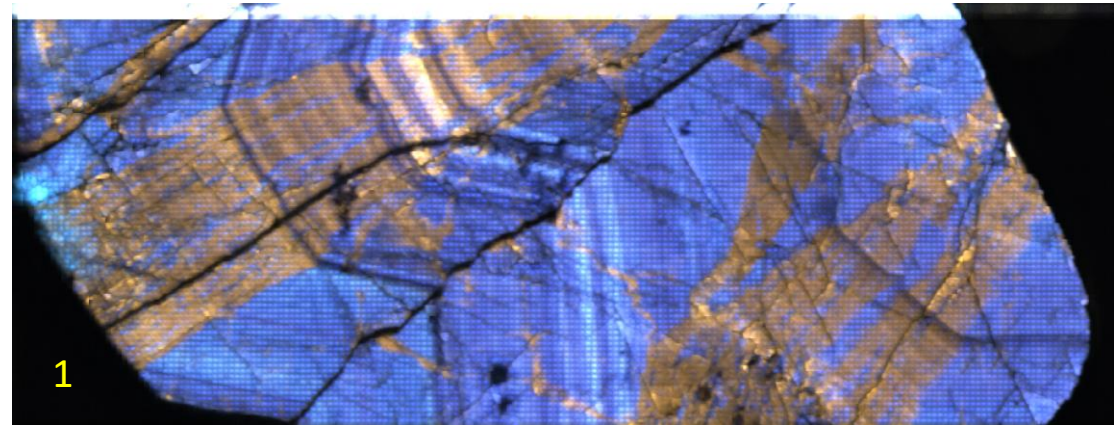


Cartographie PIL d'un réfractaire avec distance croissante du cratère LIBS de haut en bas (10 mJ)

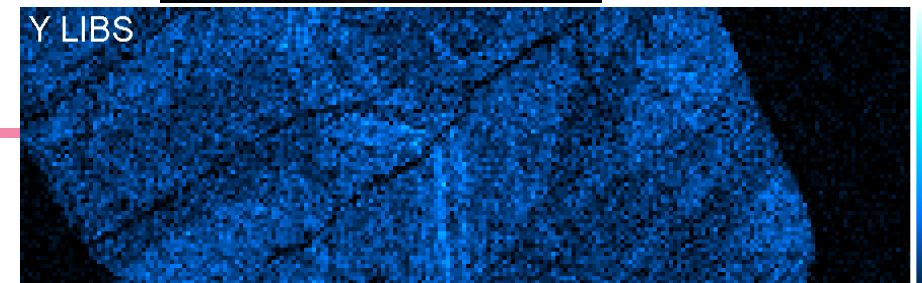
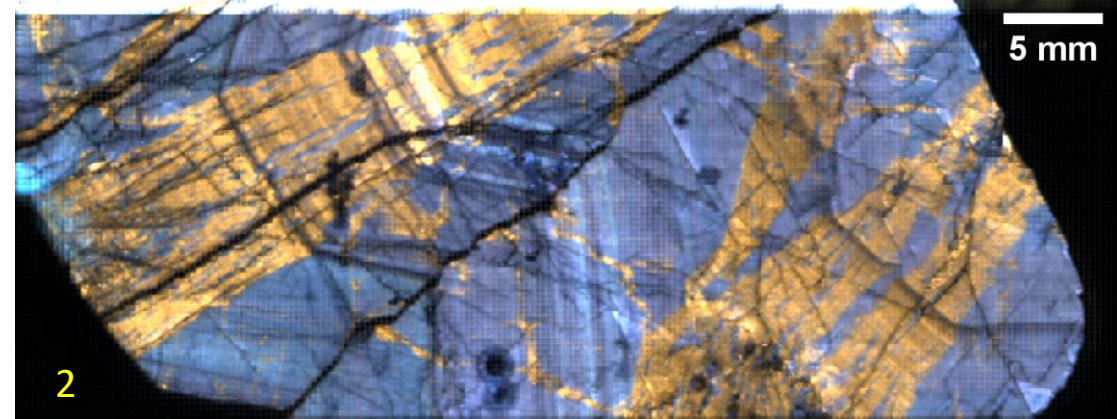
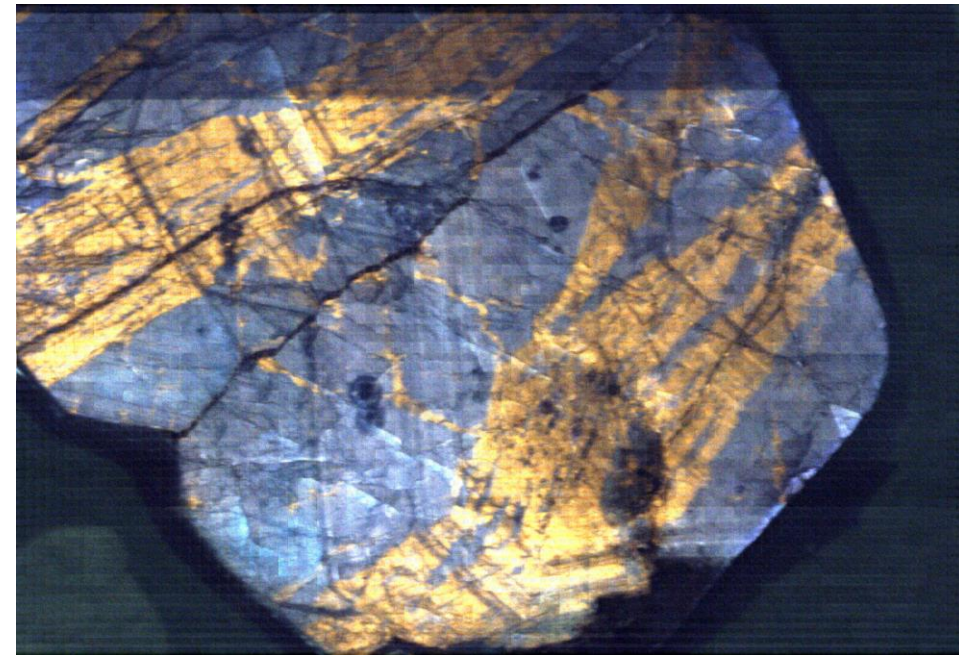
Exploitation du gradient d'excitation

Comparaison PIL « directe » et « indirecte »
(cristal de fluorite avec sectorisation)

PIL directe : 8 mJ (argon), f 50 mm →

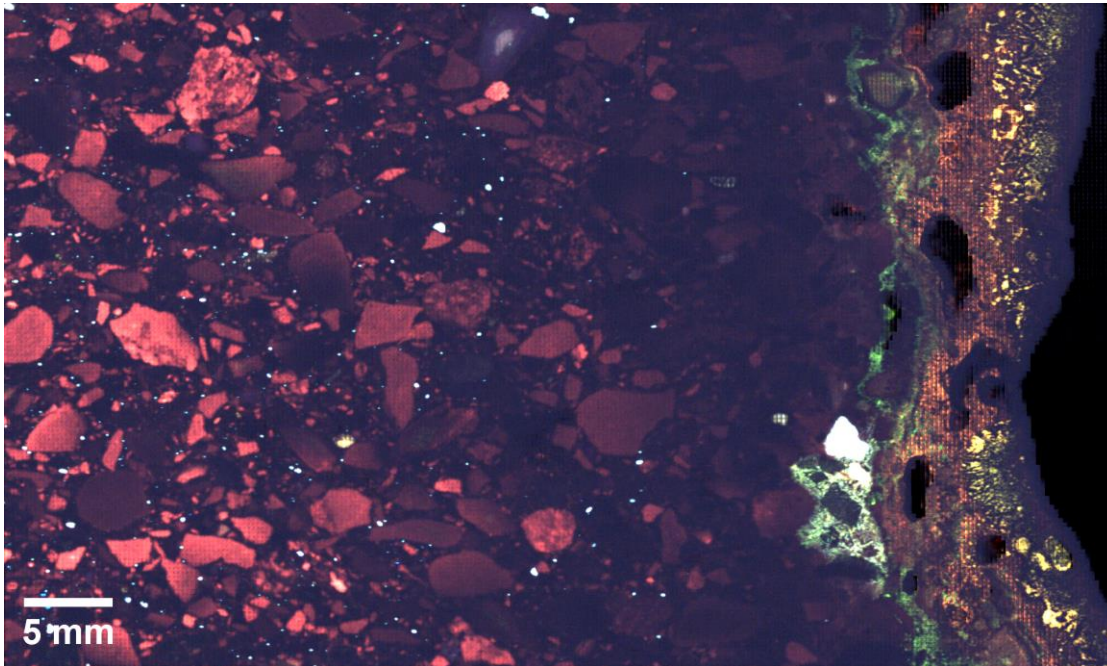


PIL indirecte : 25 mJ (air), f 150 mm



Effets induits par le laser

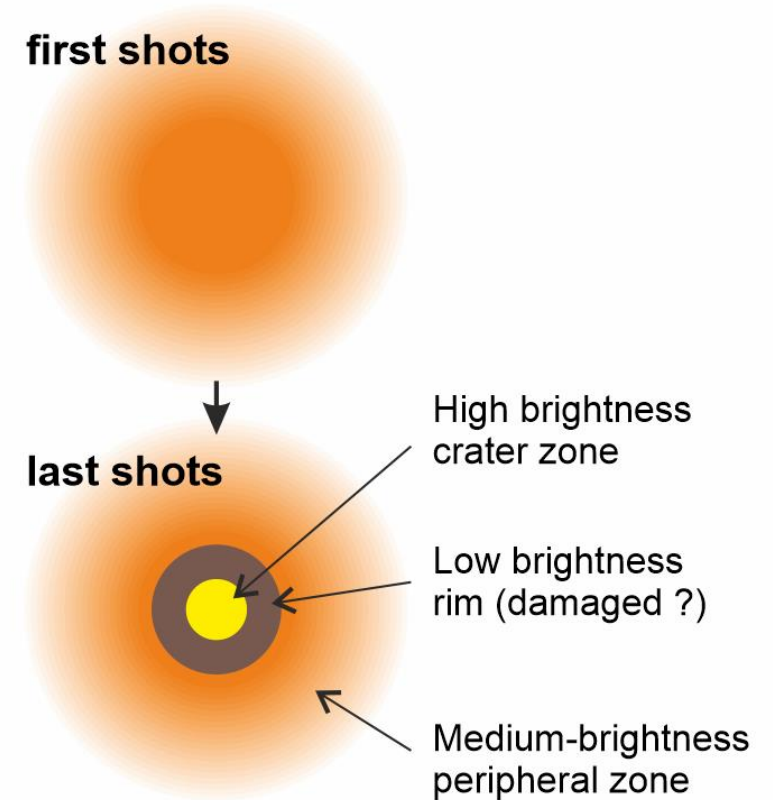
- Effets thermiques ?
- Changement de phase
- Inhibition des centres de luminescence



Cartographie PIL d'un réfractaire sidérurgique usagé (8 mJ)

PIL images of a calcareous shale

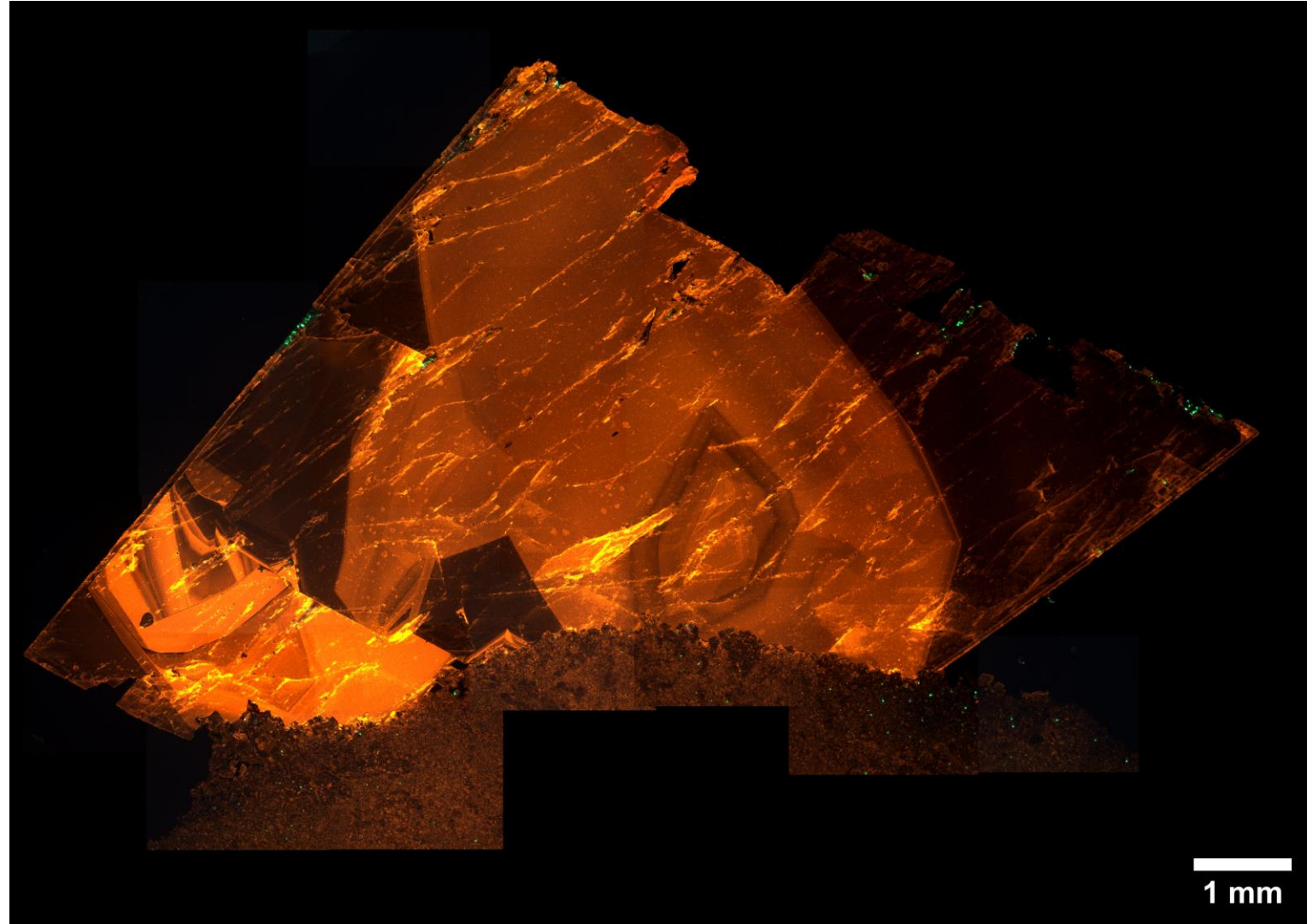
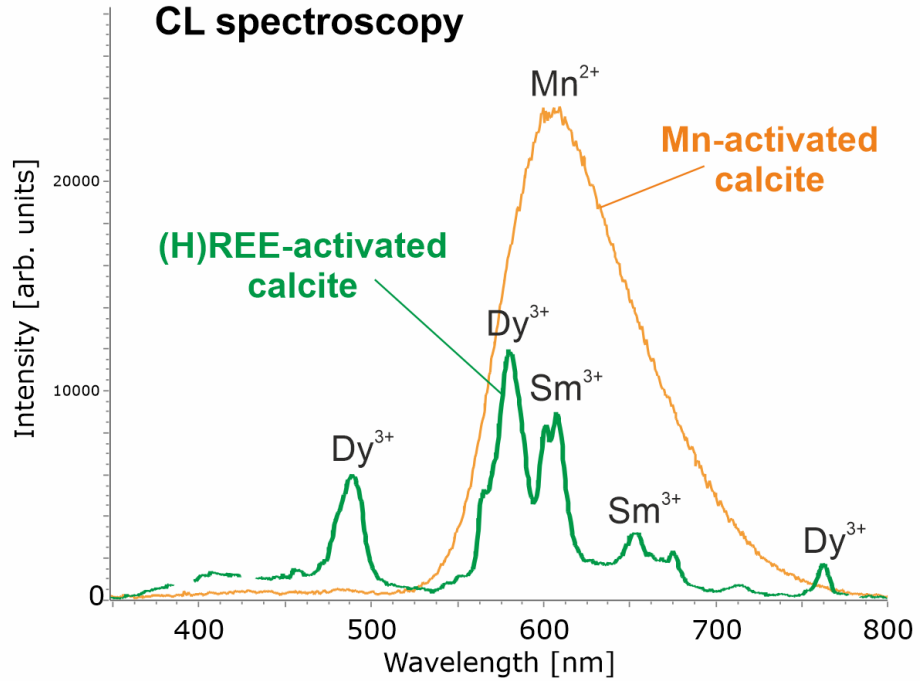
Shot #	PIL image
1	(not recorded)
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	



PIL de la calcite

La cathodoluminescence de la calcite est activée par :

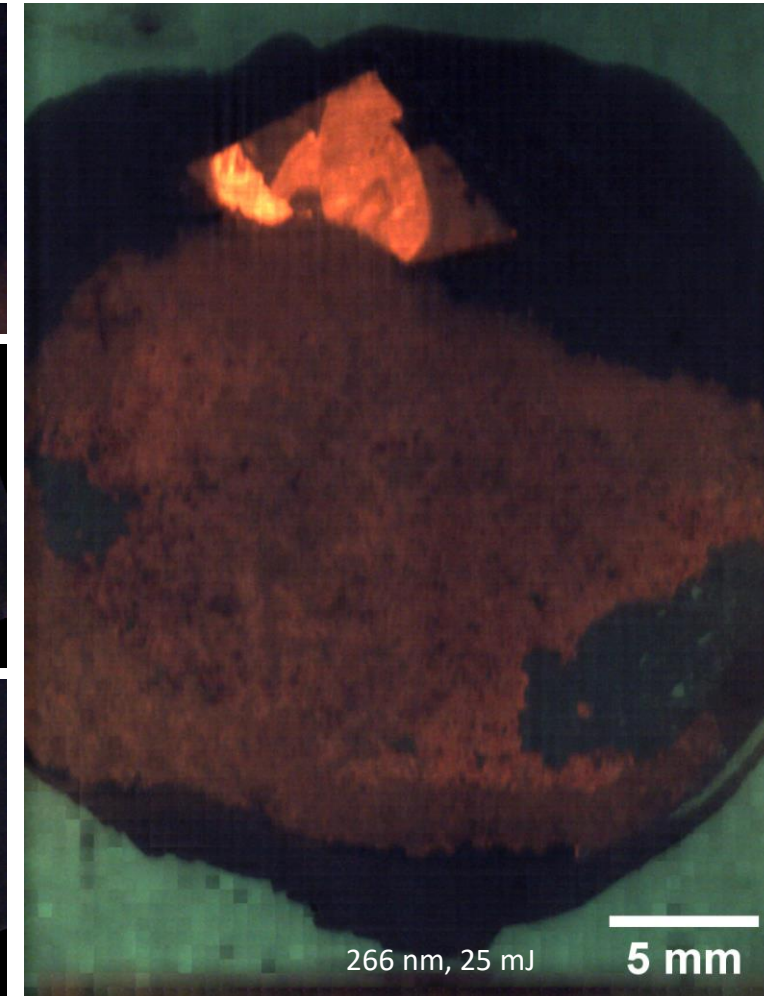
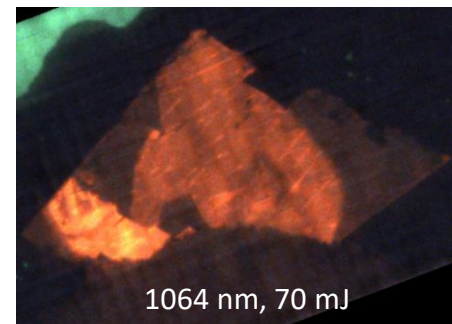
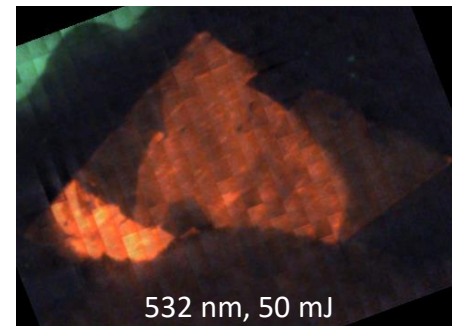
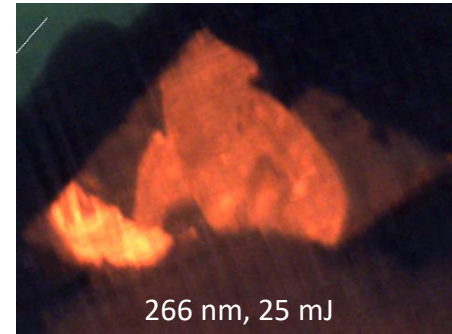
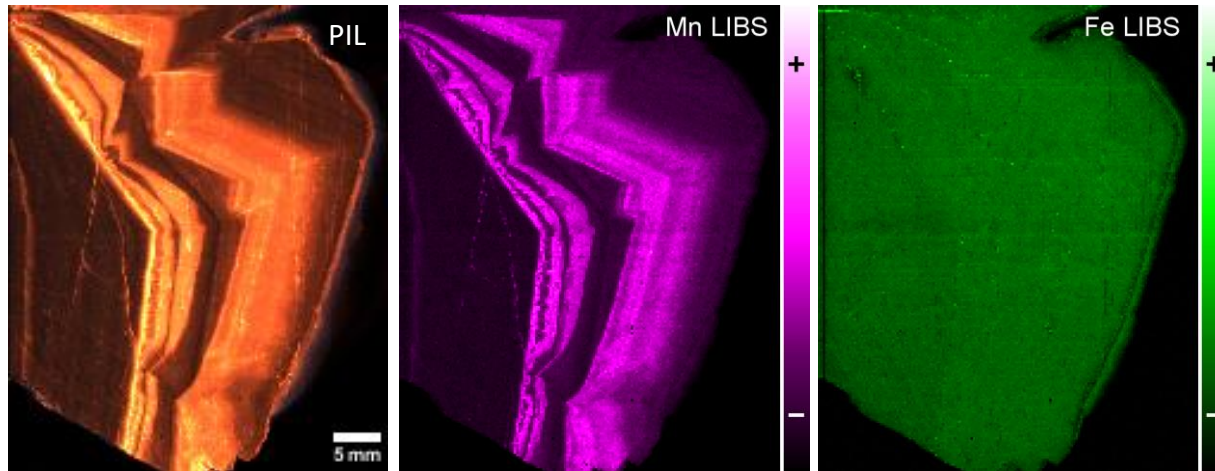
Mn²⁺, plus rarement par REE³⁺
(Fe²⁺ est inhibiteur fréquent)



PIL de la calcite

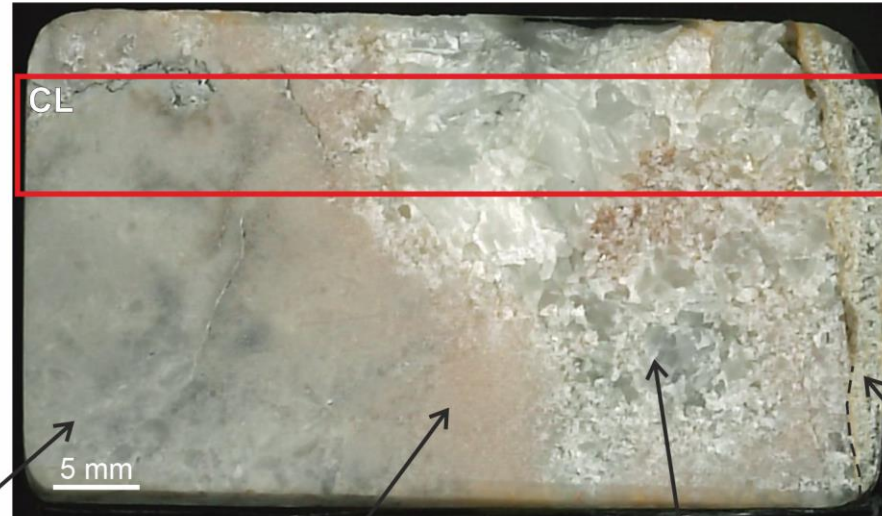
La PIL de la calcite activée par Mn^{2+} est très semblable à la CL

La PIL de ce type de calcite est indépendante de la longueur d'onde laser

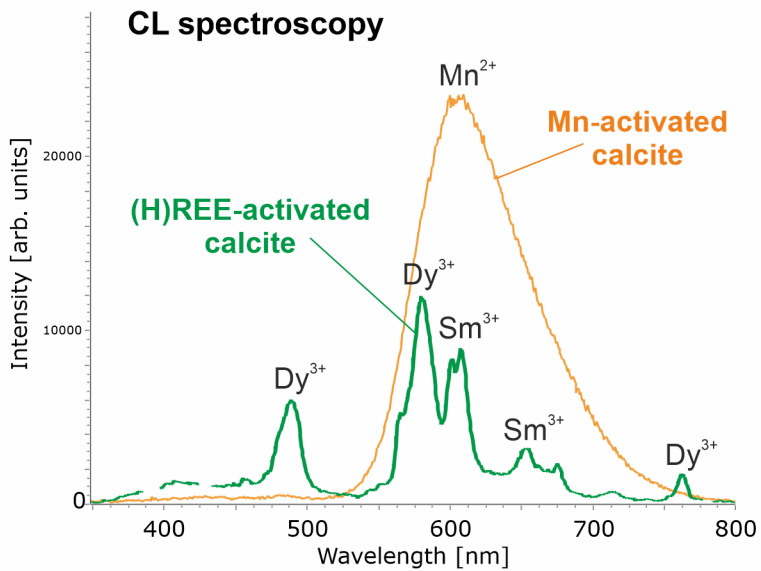
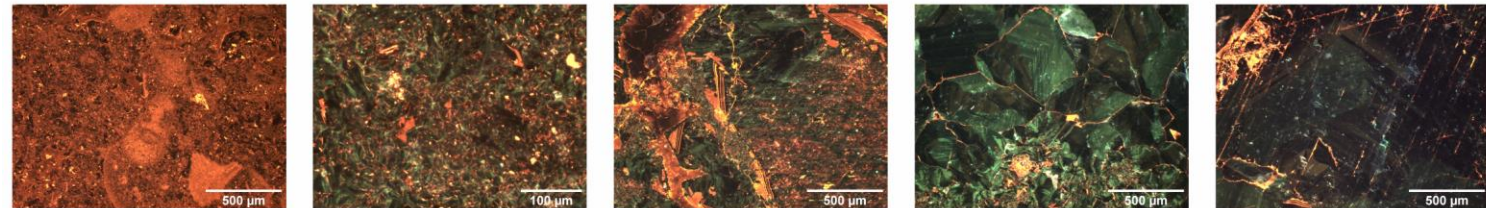


PIL de la calcite

Exemple de calcite activée par les REE (Furfooz, Belgique)

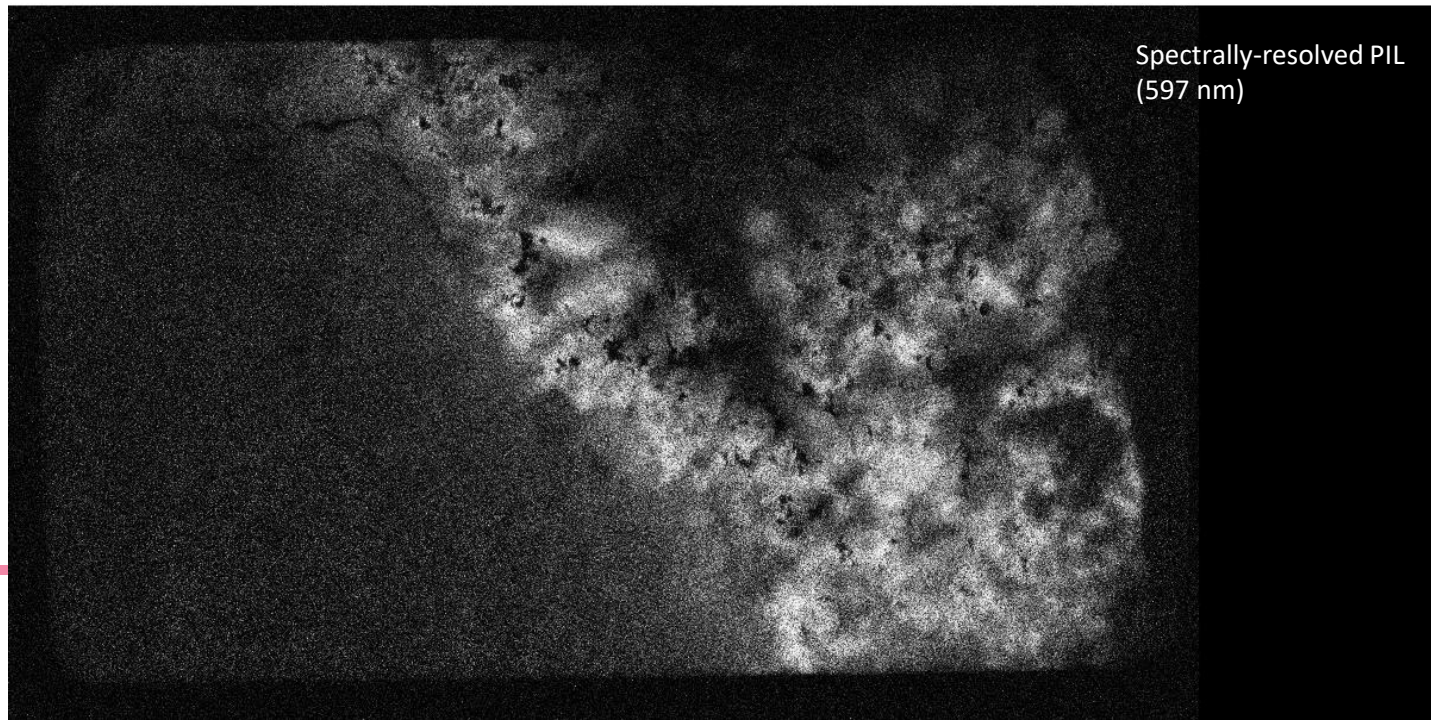
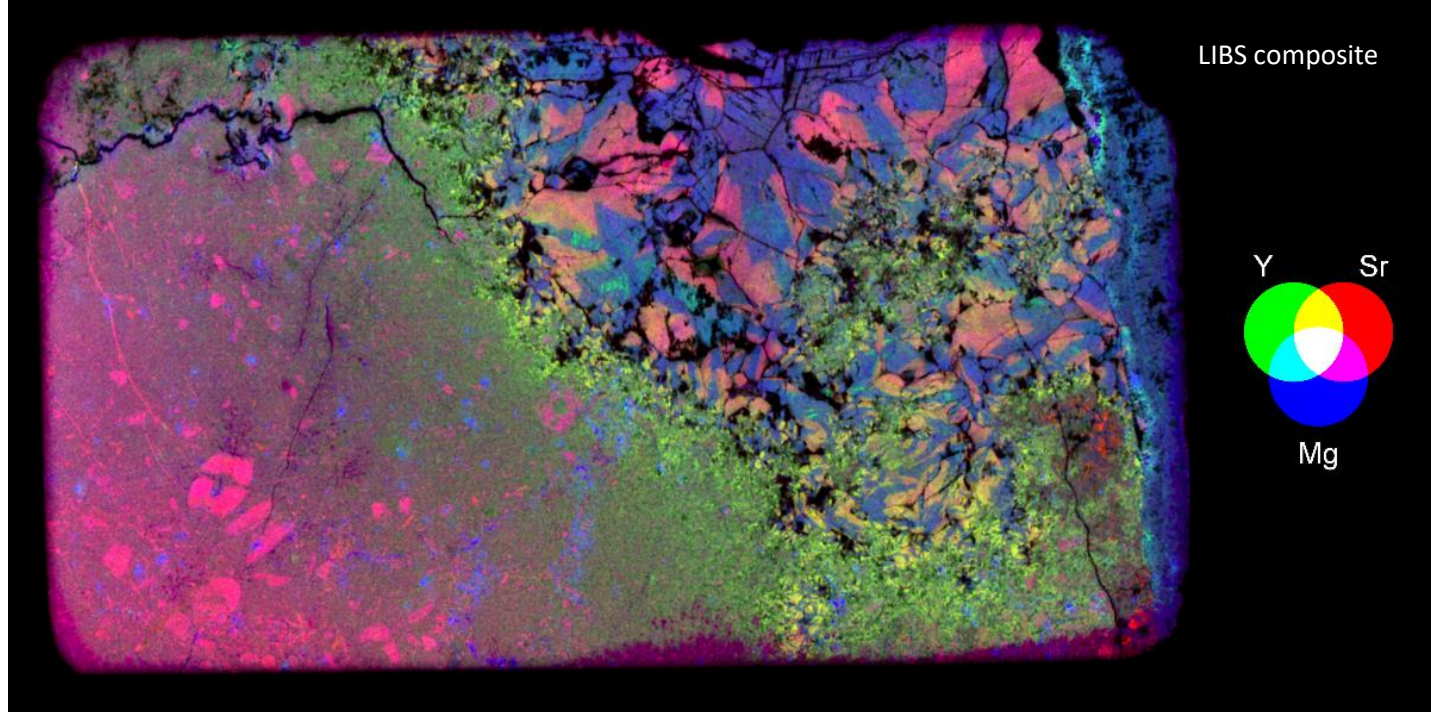


fresh limestone partly replaced limestone cavity fill (calcite) speleothem crust



PIL de la calcite

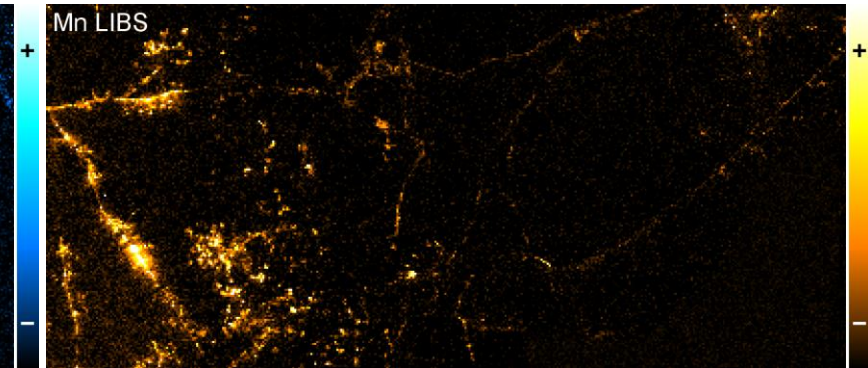
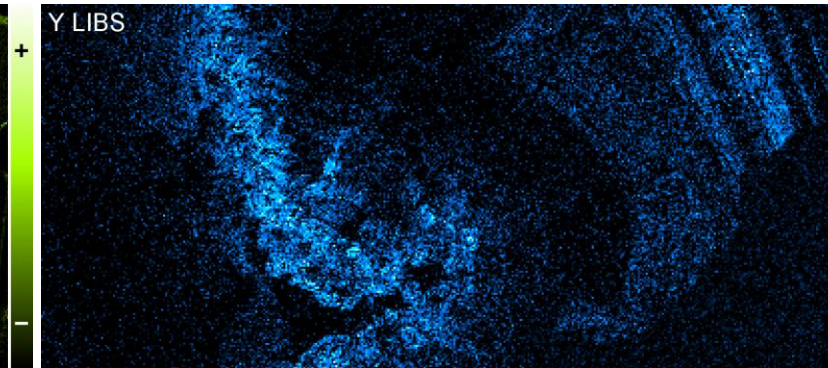
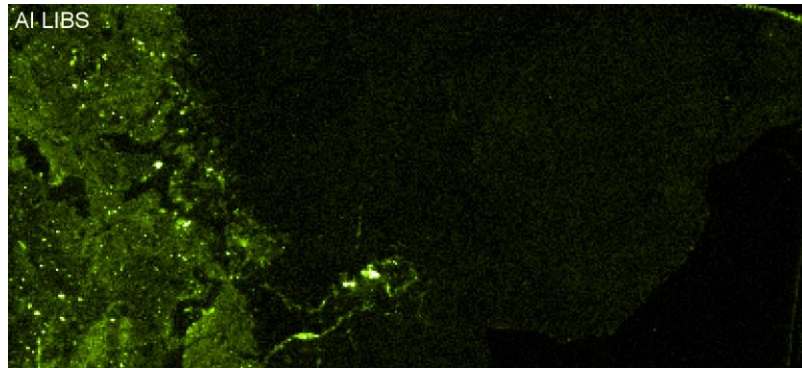
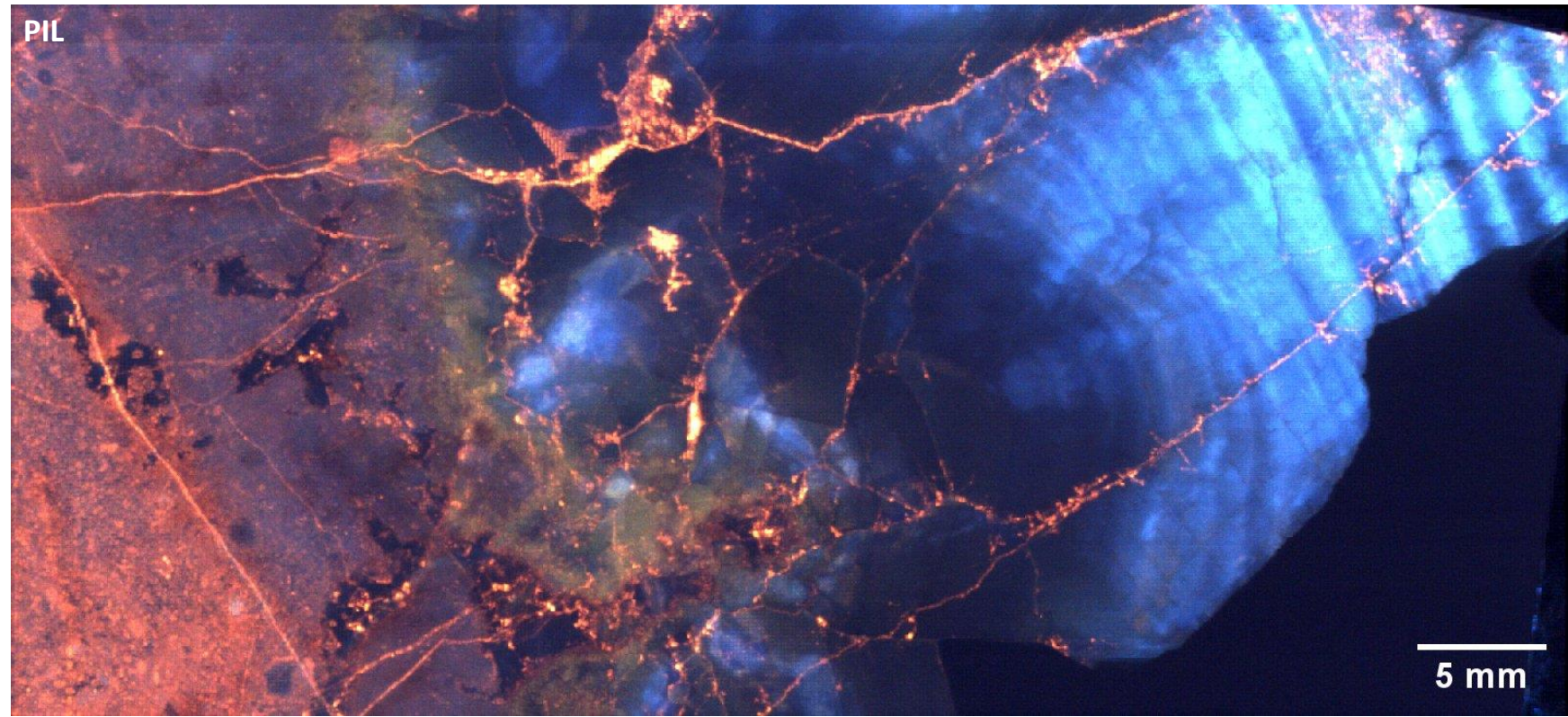
La calcite à CL activée par des REE (verte) contient de l'yttrium et montre une PIL de REE probable



PIL de la calcite

La calcite à CL activée par des REE (verte) est bien verdâtre en PIL

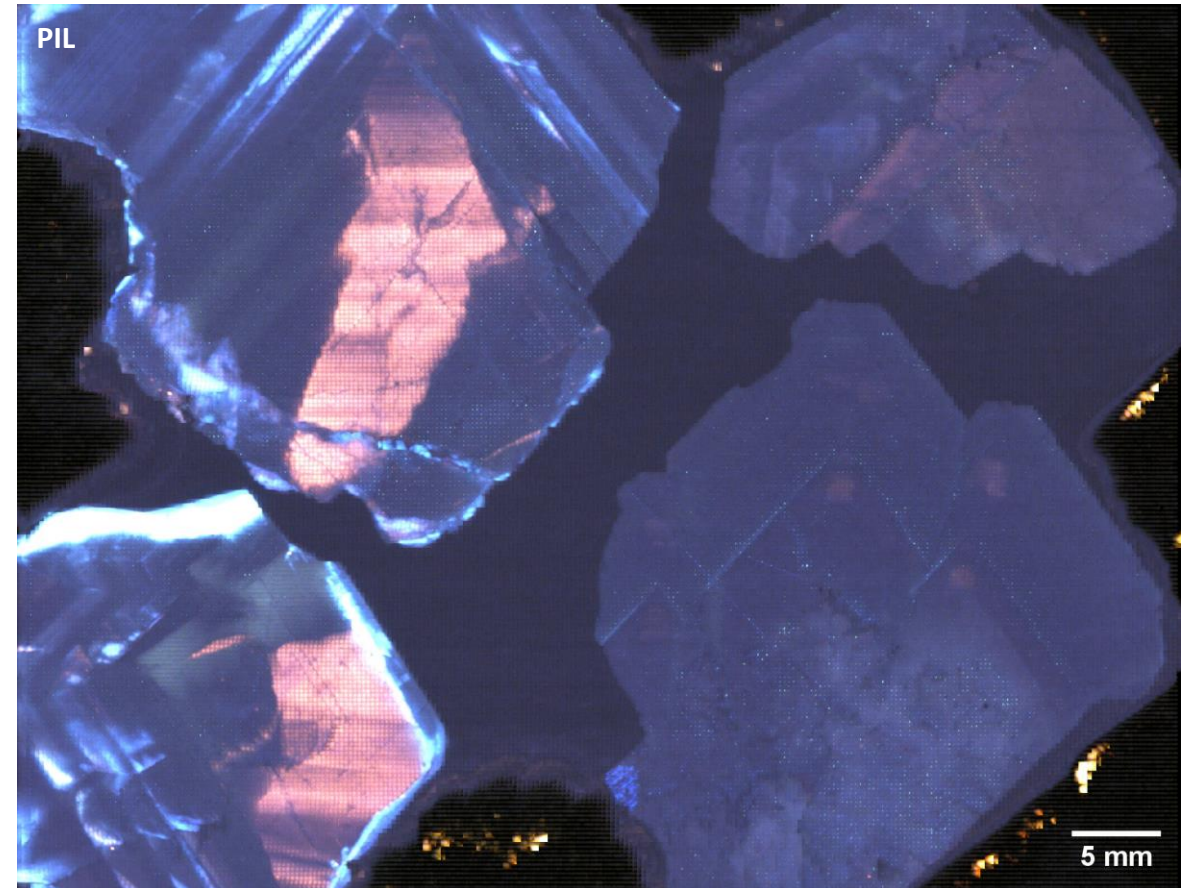
Calcite à PIL bleue (non-CL)
= photoluminescence?



PIL de la baryte (BaSO_4)

Les trois émissions signalées par Gaft et al. (2001) seraient observées :

- 400-500 nm (bleu)
- ~570 nm (vert)
- ~625 nm (orange)



Conclusions

La PIL augmente le nombre et le type d'informations apportées par la LIBS

L'analyse LIBS permet dans certains cas de mettre en évidence les activateurs/inhibiteurs de la luminescence

La similarité entre certaines caractéristiques d'émission PIL avec la CL suggère que les électrons du plasma sont au moins une source d'excitation

La PIL permet d'obtenir des images de type CL avec la facilité et la souplesse de la LIBS (grandes surfaces, peu de préparation, pas de chambre à vide, cartographies, profils, etc.)

Merci pour votre attention