(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 876 185**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **04 52235**

(51) Int Cl[8] : **G 01 N 21/64** (2006.01)

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 01.10.04.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 07.04.06 Bulletin 06/14.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement public à caractère scientifique et technologique* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** CANIONI LIONEL, SANTRAN STEPHANE et BOUSQUET BRUNO.

(73) **Titulaire(s) :**

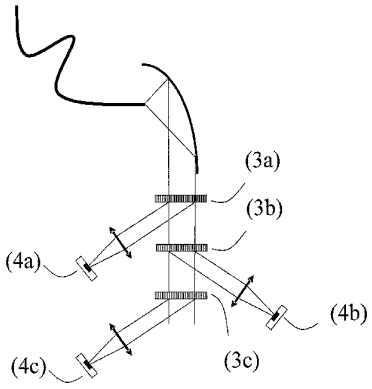
(74) **Mandataire(s) :** BREESE DERAMBURE MAJEROWICZ.

(54) DETECTION DES EMISSIONS DE FLUORESCENCE INDUITE PAR UN LASER.

(57) La présente invention se rapporte au domaine des outils de détermination de la composition chimique d'un échantillon.

La présente invention se rapporte plus particulièrement à une amélioration de la détection d'éléments chimiques dans un échantillon par émission de fluorescence induite par un laser (LIF: Laser Induced Fluorescence).

Elle concerne un système pour la détection d'au moins un élément chimique au sein d'un matériau comprenant au moins un moyen d'émission laser pour ioniser une partie dudit matériau pour créer une fluorescence, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un réseau de type Bragg en transmission pour le filtrage de la longueur d'onde correspondante à la longueur d'onde de désexcitation de l'élément recherché et au moins une photodiode pour la détection de la raie correspondante à ladite longueur d'onde.



FR 2 876 185 - A1

DÉTECTION DES ÉMISSIONS DE FLUORESCENCE INDUITE PAR UN LASER

La présente invention se rapporte au domaine des outils de détermination de la composition chimique d'un échantillon.

La présente invention se rapporte plus particulièrement à une amélioration de la détection d'éléments chimiques dans un échantillon par émission de fluorescence induite par un laser (LIF : Laser Induced Fluorescence).

Depuis des dizaines d'années, un grand nombre d'applications ont un besoin d'analyses d'échantillons, que ce soit sous forme solide, liquide ou gazeuse. Pour répondre à ces besoins, les laboratoires ont développé de nombreux outils de diagnostics permettant de déterminer la composition d'un échantillon. Ces outils peuvent utiliser différents principes, chimiques, physiques, voire mécaniques. Ce sont par exemple les méthodes de spectroscopie d'émission plasma (ICP), de spectrométrie, d'électrochimie, de calorimétrie…

Un très grand nombre d'analyses reposent sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à des techniques connues de spectroscopie de masse ou spectroscopie d'émission plasma. Malgré l'efficacité de ces outils d'analyse en terme de seuil de détection, ceux-ci sont d'une part très coûteux et d'autre part non portables. Ils sont installés dans les laboratoires d'analyse, nécessitent une préparation très soignée de l'échantillon, et un personnel très qualifié pour réaliser les mesures et interpréter les spectres. Une analyse nécessite ainsi en moyenne une durée

de trois jours entre le prélèvement des échantillons et le résultat de sa composition.

En parallèle à l'utilisation de ces outils de diagnostic, la technologie LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), inventée en laboratoire en 1989 est devenue depuis quelques années un moyen d'analyse de la composition atomique des matériaux concurrente à l'ICP. Le LIBS peut avoir l'avantage de la portabilité et d'une moindre préparation de l'échantillon, ce qui permet de faire des analyses sur site. Le principe général bien connu de la technologie LIBS est d'analyser la fluorescence émise par l'échantillon préalablement atomisé. L'analyse des ratios des raies d'émission permet une mesure quantitative de la concentration de l'espèce dans le matériau.

Plus précisément, un matériau, qu'il soit sous forme solide, liquide ou gazeuse peut, après excitation par un laser, être transformé en plasma (mélange d'électrons libres, d'ions, d'atomes et de molécules) résultant de l'ionisation causée par exemple par des absorptions multi-photoniques ou par l'effet tunnel. Si l'excitation du matériau est assez importante, d'autres phénomènes physiques bien connus entrent en jeu comme des ionisations en cascade et des collisions entre électrons libres. Ces effets augmentent la température du plasma produit. Le rayonnement de freinage des électrons en mouvement (effet Bremsstralung inverse) donne alors une lumière blanche émise par le plasma. L'analyse de la désexcitation radiative des atomes et des ions permet alors de remonter à la composition de ceux-ci via une analyse spectrale de la lumière blanche émise par le plasma. Les raies atomiques ayant une durée de vie bien plus grande que le continuum de lumière blanche,

une détection différée du spectre permet d'isoler les raies atomiques du spectre pour remonter à la composition.

Les sources laser classiques utilisées dans ce type d'application sont des sources laser de type YAG nanoseconde à la longueur d'onde 1064 nm délivrant des impulsions d'énergie de l'ordre de quelques dizaines de millijoules. La focalisation du faisceau laser se fait à l'aide d'une lentille généralement protégée par un hublot de protection interchangeable.

La détection et la collecte de la fluorescence est réalisée selon l'art antérieur avec une fibre optique placée au niveau de plume du plasma. La lumière transmise par la fibre est envoyée dans un spectromètre pour une détection par une caméra CCD ou ICCD accompagnée d'un réseau à échelle ou plus généralement d'un monochromateur. La reconnaissance des spectres LIBS nécessitant une bonne résolution optique (typiquement entre 500 et 1000), pour pouvoir différencier des échantillons de composition proche sur un spectre large, les systèmes existant utilisent les méthodes de détection suivante : un spectromètre muni d'un réseau à échelle à blaze variable, ou un ensemble de spectromètres en parallèle, ou un spectromètre muni d'un réseau à échelle et d'un prisme.

L'inconvénient de tels systèmes de détection, outre leur coût, est la faible résolution obtenue. D'autre part, les systèmes munis de fentes à l'entrée et de caméra ont une faible luminosité rendant difficile l'exploitation des résultats.

La présente invention entend remédier aux inconvénients de l'art antérieur en proposant un système de

détection des éléments tout à fait innovant permettant d'obtenir un système compact, tout en gardant une bonne résolution et une grande luminosité.

Dans le domaine de la détection de longueurs d'onde, l'art antérieur connaît tout particulièrement des réseaux de Bragg très efficace, par exemple décrits dans le brevet US 6,673,497, où une analyse précise des résultats du réseau est présentée.

La très grande efficacité de ces réseaux permet par exemple de concevoir un dispositif de détection compact, pouvant être utilisé dans un système de détection par émission de fluorescence induite par un laser, par exemple par une technique LIBS.

Pour ce faire, la présente invention est remarquable, dans son acception la plus large, en ce qu'elle concerne un système pour la détection d'au moins un élément chimique au sein d'un matériau comprenant au moins un moyen d'émission laser pour ioniser une partie dudit matériau pour créer une fluorescence, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un réseau de type Bragg en transmission pour le filtrage des longueurs d'ondes correspondant aux longueurs d'ondes de désexcitation dudit élément recherché et au moins une photodiode pour la détection de la raie correspondante à ladite longueur d'onde.

On comprendra mieux l'invention à l'aide de la description, faite ci-après à titre purement explicatif, d'un mode de réalisation de l'invention, en référence aux figures annexées :

La figure 1 représente le système de collecte et de détection en mode mono-capteur, selon l'invention.

La figure 2 illustre un second mode de réalisation par injection

La figure 3 représente le système de collecte et de détection en mode multi-capteur, selon l'invention.

Illustré figure 1, selon un premier mode de réalisation, le système comprend une fibre optique (1) pour le transport de la lumière issue du plasma. Ce mode de réalisation est alors utilisé avec un matériau placé au niveau du début de la fibre optique (1d). L'émission laser au niveau du matériau créant le plasma au niveau d'une extrémité de la fibre optique risque d'endommager celle-ci par des projections. On utilise donc éventuellement une lame de quartz afin de protéger l'extrémité de la fibre optique (1).

La fluorescence est alors transmise jusqu'à l'extrémité finale (1b) de la fibre optique 1. L'extrémité de la fibre optique (1b) est placée au foyer d'un miroir parabolique (2). La lumière est donc réfléchie et collimatée comme illustré sur la figure 1. Le réseau de Bragg (3) est un réseau de Bragg en transmission en volume. Ces réseaux peuvent être du type décrit dans la référence déjà citée US 6,673,497, plus précisément utilisés en sélecteur de longueur d'onde comme sur la figure 11a du brevet cité. Ils sont par exemple fabriqués dans un matériau Photo Thermo Réfractif (PTR) et leur gravure est réalisée à l'aide d'une insolation laser UV et d'un développement thermique. Une propriété connue de ces réseaux est qu'ils ne dévient qu'une seule longueur d'onde avec une efficacité très élevée, par exemple supérieure à 95%, alors que les autres longueurs

d'onde sont transmises sans diffraction. La longueur d'onde est alors envoyée vers des capteurs (4) pour la détection des raies correspondant à l'élément recherché.

Nous donnons maintenant les dimensions et les caractéristiques typiques pour la réalisation du dispositif selon l'invention. Il est entendu que ces dimensions ne sont pas du tout limitatives et ne doivent pas limiter la portée de la présente invention.

Le réseau a une dimension caractéristique de 2.5 cm, pour un faisceau d'environ 2 cm d'ouverture. Le miroir parabolique a une dimension caractéristique d'environ 5 cm, et l'extrémité de sortie de la fibre est placée au niveau du foyer de la parabole. Les fibres optiques ont une dimension de coeur d'environ 100 µm. Enfin, les distances typiques entre les principaux éléments du dispositif sont :

- entre le miroir parabolique et le réseau : 5cm,
- entre l'extrémité de la fibre et le miroir : 5 cm.

Les réseaux sont adaptés en terme de pas, de blaze, et de profil du gradient d'indice en fonction de la longueur d'onde recherchée, de la résolution acceptable et de l'élément considéré. De telles mises au point sont connues de l'homme du métier dans le domaine des réseaux de diffraction.

Une fois l'onde diffractée par le réseau de Bragg, celle-ci est focalisée par une lentille et détectée par une diode. Le type de diode utilisée dans la présente invention est particulièrement adapté aux émissions de fluorescence, par exemple dans les techniques de LIBS.

En effet, comme il a été signalé plus haut, l'émission de fluorescence s'accompagne de l'émission d'une lumière blanche émise par le plasma et produite par différents phénomènes, dont l'effet Bremsstralung inverse. Or, les raies atomiques ayant une durée de vie bien plus grande que le continuum de lumière blanche, une détection différée du spectre permet d'isoler les raies atomiques du spectre pour remonter à la composition.

Les photodiodes utilisées sont donc par exemple des photodiodes à avalanche pouvant être synchronisées par rapport au tir laser. Ainsi le déclenchement des photodiodes peut être retardé pour ne pas capter le continuum de lumière blanche.

La taille typique des détecteurs est d'environ 1 mm^2.

Nous décrivons maintenant un second mode de réalisation tout aussi avantageux où la fluorescence est émise directement au niveau du foyer du miroir (3). Ce mode de réalisation est appelé mode par injection et est illustré figure 2. Le laser est donc appliqué directement sur le matériau (5) contenant les éléments à détecter, placé au niveau du foyer du miroir (3). Ce positionnement du flux laser est éventuellement obtenu par une déviation par un réseau, par exemple de type Bragg comme ceux définis plus haut. On notera que selon ce mode de réalisation, la fibre optique (2) n'est plus nécessaire. Les principes de détection sont alors les mêmes que dans le premier mode de réalisation. La luminosité du système peut même être accrue par la minimisation du trajet optique.

Illustré figure 3, le système peut également comporter une association de plusieurs réseaux afin de détecter plusieurs raies atomiques. Afin de rendre le système réglable, la rotation d'un réseau par rapport à un rayon incident permet la transmission d'une longueur d'onde variable sur une certaine gamme de longueurs d'ondes.

En augmentant le nombre de réseau, on peut d'une part détecter plusieurs éléments chimiques, et d'autre part couvrir plus de spectre par rotation des réseaux. On peut noter qu'avec quatre réseaux de Bragg tels que définis dans la présente invention, l'ensemble du spectre visible peut être couvert.

Ainsi, un rayon incident 10 arrive sur un premier réseau (3a). La longueur d'onde correspondant à la longueur de Bragg λ_0 du réseau est alors déviée selon le rayon 10a alors que les autres longueurs d'onde continuent leur trajet selon le rayon 10b.

L'empilement éventuel de plusieurs réseaux (3a), (3b) et (3c) permet alors la détection de plusieurs raies selon les longueurs d'ondes sélectionnées par les réseaux. Les raies sont détectées par les photodiodes 4a, 4b, 4c.

La détection d'une raie particulière est également facilitée par la rotation d'un réseau. En effet, si la longueur d'onde recherchée est par exemple λ_1 et que le réseau installé possède une longueur d'onde de Bragg λ_0, une rotation du réseau modifie l'angle d'incidence du rayon et donc la longueur d'onde transmise (λ_0 dépendant de l'angle d'incidence). Entre le réseau et le détecteur, une lentille

suffisamment large est alors utilisée pour focaliser la lumière diffractée sur le détecteur.

L'invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet.

REVENDICATIONS

1. Système pour la détection d'au moins un élément chimique au sein d'un matériau comprenant au moins un moyen d'émission laser pour ioniser une partie dudit matériau pour créer une fluorescence, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un réseau de type Bragg en transmission pour le filtrage de la longueur d'onde correspondant à la longueur d'onde de désexcitation dudit élément recherché et au moins une photodiode pour la détection de la raie correspondant à ladite longueur d'onde.

2. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite photodiode est synchronisable avec les émissions dudit laser.

3. Système pour la détection d'un composé chimique selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite photodiode est activée avec un retard par rapport à l'émission dudit laser.

4. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite photodiode est une photodiode à avalanche.

5. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit réseau de type Bragg est mobile en rotation.

6. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit réseau de type Bragg est fixe.

7. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en outre une lentille pour focaliser les rayons émis par ledit réseau de type Bragg vers ladite photodiode.

8. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en outre un miroir collimateur pour collimater ladite fluorescence vers ledit réseau de Bragg.

9. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il contient en outre au moins une fibre optique pour le transport de ladite fluorescence.

10. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 9, caractérisé en ce que une extrémité de ladite fibre optique correspond à un foyer dudit miroir collimateur.

11. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit matériau est placé au niveau d'un foyer dudit miroir collimateur.

12. Système pour la détection d'un composé chimique selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un réseau de type Bragg pour diriger ledit laser vers ledit matériau.

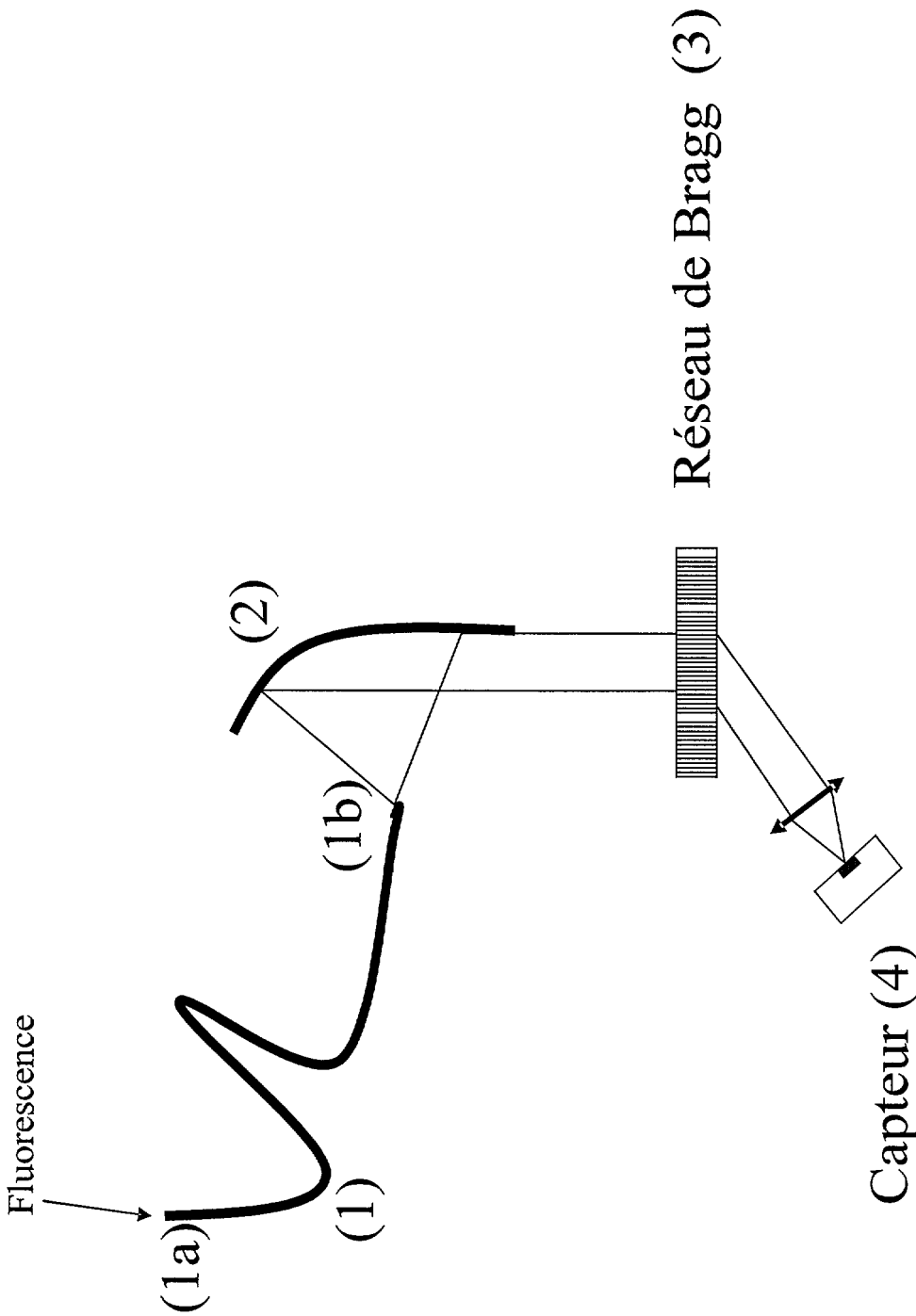


Figure 1

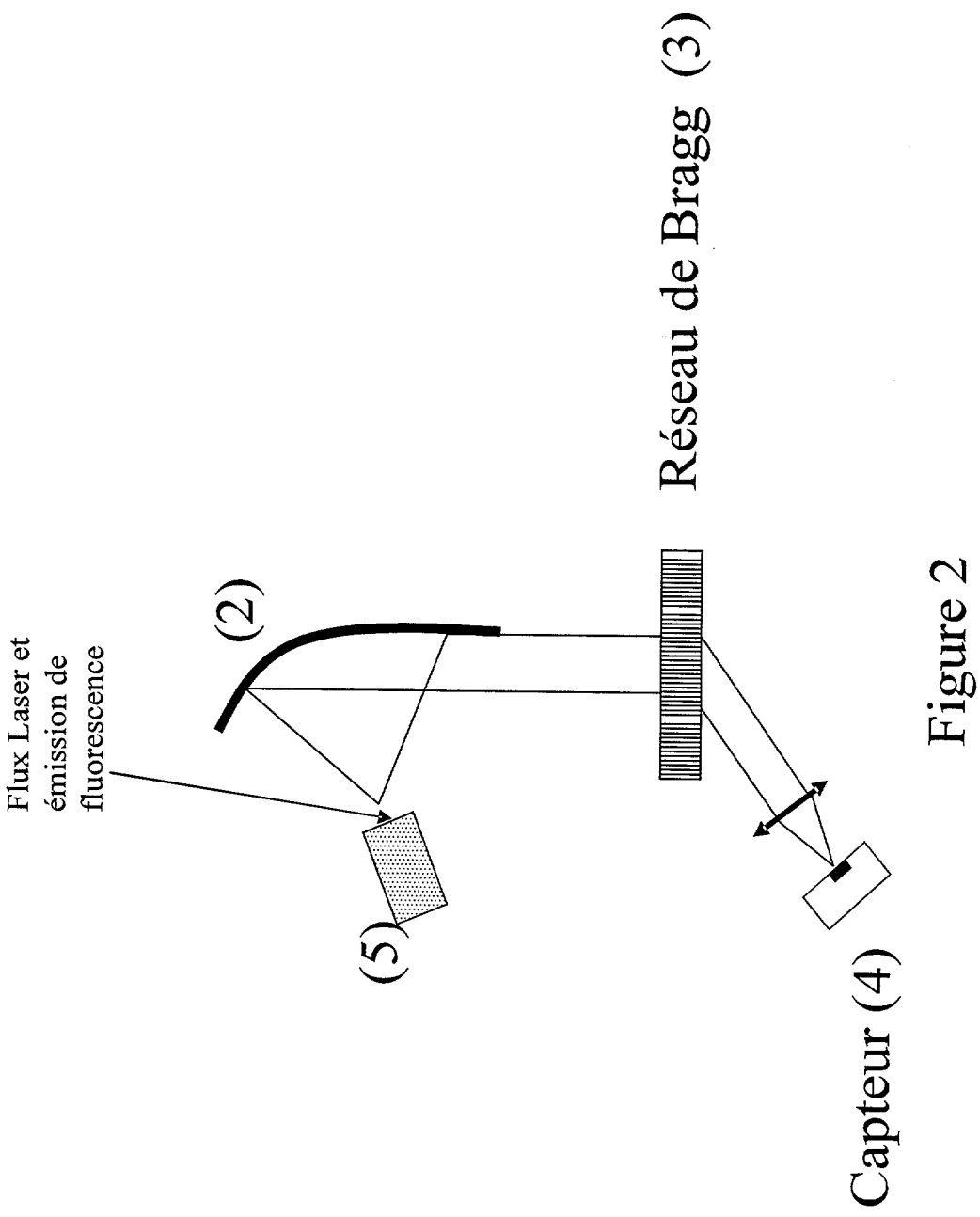

Flux Laser et
émission de
fluorescence
(2)
(5)
Réseau de Bragg (3)
Capteur (4)

Figure 2

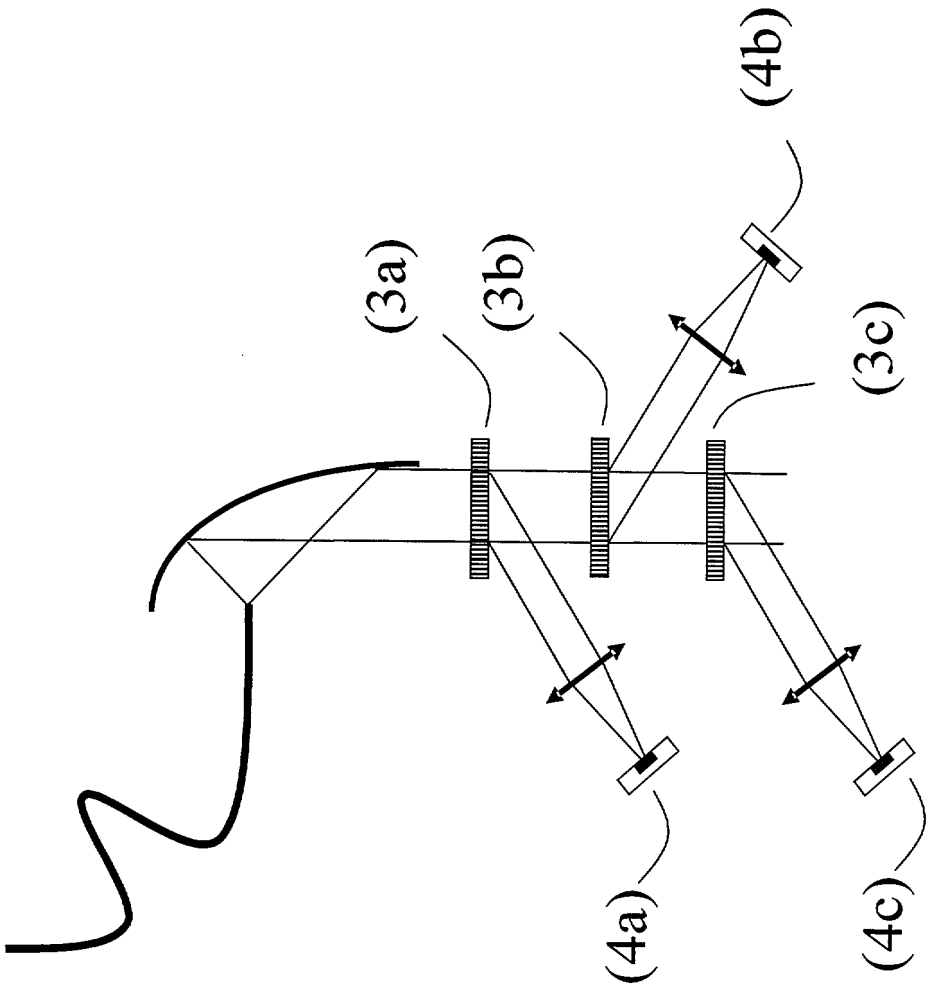


Figure 3

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 654348
FR 0452235

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 615 008 A (STACHELEK ET AL) 25 mars 1997 (1997-03-25) * colonne 4, ligne 60 - colonne 8, ligne 52; figures 2-4 * -----	1-12	G01N21/64
Y	US 2004/101861 A1 (LITTLE ROGER G ET AL) 27 mai 2004 (2004-05-27) * alinéa [0006] - alinéa [0017] * * alinéa [0030] - alinéa [0038] * -----	1-12	
Y	YAQOOB Z; ARAIN M A; RIZA N A: "High-speed two-dimensional laser scanner based on Bragg gratings stored in photothermorefractive glass" Applied Optics Opt. Soc. America USA, [Online] vol. 42, no. 26, 10 septembre 2003 (2003-09-10), pages 5251-5262, XP002327305 ISSN: 0003-6935 Extrait de l'Internet: URL:http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?id=74222> [extrait le 2005-05-03] * page 5258, colonne 1, ligne 22 - page 5261, colonne 2, dernière ligne ; figures 1,7 * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) G01N G01J
Y	US 6 586 141 B1 (EFIMOV OLEG M ET AL) 1 juillet 2003 (2003-07-01) * colonne 9, ligne 57 - ligne 64 * * colonne 3, ligne 55 - colonne 4, ligne 4 * -----	1-12	
Y	US 2002/045104 A1 (EFIMOV OLEG M ET AL) 18 avril 2002 (2002-04-18) * alinéas [0125] - [0137]; figure 13a * -----	1-12	
	-/--		

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
4 mai 2005	Consalvo, D

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 654348
FR 0452235

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2004/169854 A1 (VO-DINH TUAN ET AL) 2 septembre 2004 (2004-09-02) * alinéas [0060], [0083], [0084]; figure 1 *	1-12	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
4 mai 2005	Consalvo, D

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0452235 FA 654348

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-05-2005
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5615008 A	25-03-1997	AUCUN	
US 2004101861 A1	27-05-2004	AU 2003294509 A1	23-06-2004
		WO 2004051241 A2	17-06-2004
US 6586141 B1	01-07-2003	US 2002045104 A1	18-04-2002
US 2002045104 A1	18-04-2002	US 6586141 B1	01-07-2003
US 2004169854 A1	02-09-2004	WO 2004079351 A1	16-09-2004

EPO FORM P0465