



**HAL**  
open science

# Etude de la dynamique de plasmas induits par laser sur matrices métalliques complexes : Vers la quantification de l'hydrogène et de ses isotopes

Aurélien Favre

► **To cite this version:**

Aurélien Favre. Etude de la dynamique de plasmas induits par laser sur matrices métalliques complexes : Vers la quantification de l'hydrogène et de ses isotopes. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMR067 . tel-03972249

**HAL Id: tel-03972249**

**<https://theses.hal.science/tel-03972249>**

Submitted on 3 Feb 2023

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

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



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

**Etude de la dynamique de plasmas induits par laser sur matrices métalliques complexes :  
Vers la quantification de l'hydrogène et de ses isotopes**

Présentée et soutenue par  
**AURELIEN FAVRE**

**Thèse soutenue le 16/12/2022  
devant le jury composé de**

M. HERMANN JORG	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Aix-Marseille Université	Rapporteur du jury
M. STEPHANE PELLERIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE ORLEANS	Rapporteur du jury
MME ARMELLE CESSOU	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. CHRISTIAN GRISOLIA	DIRECTEUR DE RECHERCHE, COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES	Membre du jury
M. VINCENT MOREL	MAITRE DE CONFERENCES, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
MME CATHERINE ROND	INGENIEUR DE RECHERCHE RF,	Membre du jury
MME ANNETTE CALISTI	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Aix-Marseille Université	Président du jury
M. ARNAUD BULTEL	MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par ARNAUD BULTEL (COMPLEXE DE RECHERCHE INTERPROFESSIONNEL EN AEROTHERMOCHIMIE)**







---

# Remerciements

Dans ces quelques lignes rédigées à la première personne, j'aimerais revenir sur la philosophie de rédaction que j'ai choisi d'adopter, et souligner un travail collectif à bien des égards...

Ce mémoire est la synthèse de trois années de recherche débutées en octobre 2019 au laboratoire CORIA. J'ai voulu rédiger un document complet et détaillé. Bien que volumineux et assez dense dans sa dernière partie, l'idée sous-jacente était de créer un outil de travail de référence agréable à lire et facile d'utilisation pour les étudiants comme pour les chercheurs confirmés. Un effort particulier a été consacré aux raccourcis dynamiques au sein du document. Je pense par exemple ici aux listes (symboles, figures et tableaux), au glossaire, aux sous-sommaires interactifs de début de chapitre, aux nombreux renvois de pages dans le corps du texte et aux liens cliquables du/des numéros de page associés à chaque référence de la littérature. Le travail bibliographique associé à ce mémoire permet de résumer de manière quasi exhaustive les principaux auteurs et l'état actuel des connaissances avant ces travaux de thèse. Par ailleurs, j'ai tenu à ce que la description des codes soit particulièrement fournie afin d'offrir au lecteur l'ensemble des éléments de compréhension et de comparaison possibles. Enfin, en ce qui concerne les résultats expérimentaux, j'ai toujours souhaité fournir une interprétation aussi poussée que possible avec comme appui des éléments scientifiques de natures physique ou bibliographique.

Bien que nominatif, un tel travail est le fruit d'interactions avec de nombreux interlocuteurs...

Parmi eux, j'aimerais commencer ces remerciements par les membres du jury de thèse. Je veux exprimer ma reconnaissance à Jörg HERMANN et Stéphane PELLERIN pour avoir accepté de rapporter ce travail et m'avoir proposé des éléments d'amélioration pour ce mémoire. Je suis conscient que ce travail de relecture fine a été conséquent étant donné le niveau de détails des questions que vous m'avez posées. Bien entendu, je n'oublie pas les examinateurs qui ont aussi consacré de leur temps et de leur énergie dans l'évaluation scientifique de ces travaux de thèse. Je pense tout d'abord à Christian GRISOLIA avec qui j'ai beaucoup interagi durant ces trois années. Que ce soit lors de congrès, sur le site du CEA Cadarache lors de ta visite passionnée (et je le comprends) de WEST et d'ITER ou même lors des campagnes de mesures sur WEST mais aussi au CEA Saclay. J'ai beaucoup apprécié échanger avec toi, je ne doute pas une seconde que ton départ en retraite ne freinera en rien cette curiosité et cette énergie débordante qui te caractérise. Durant ma première réunion de suivi de thèse, tu me disais que j'étais un peu comme toi, "un cheval fou qui veut tout faire et tout bien faire". J'espère que ces travaux de thèse te confortent dans l'idée que l'inventaire tritium que tu as développé tout au long de ta carrière avec des projets d'envergure européenne (TRANSAT et TITANS), est en bonne voie. J'aimerais aussi remercier la directrice du laboratoire, Armelle CESSOU qui m'a consacré de son précieux temps. Au delà de ton intérêt certain pour la physique des plasmas, je suis content que tu aies pu suivre de plus près mes travaux. Tu connais mon implication dans la vie du laboratoire et tu sais maintenant aussi combien la recherche me tient à cœur et avec quelle énergie je suis capable de m'y consacrer... Je tiens à remercier chaleureusement Annette CALISTI, elle aussi directrice de laboratoire (PIIM, Marseille), d'avoir présidé le jury de thèse et d'avoir examiné mon travail. Si nous avons eu l'occasion d'échanger brièvement par le passé, je tiens, si cela t'intéresse et si tu en as le temps, à ce que l'on reparle de constantes spectroscopiques ! Un grand merci à Catherine ROND pour avoir pris le temps sur ton agenda SAFRANien de lire et discuter certains résultats du mémoire. Durant la thèse, nous avons beaucoup échangé. Je pense notamment à l'encadrement de ton apprenti ingénieur de Sup-Galilée, à nos discussions en congrès et plus récemment à nos travaux communs sur des spectres d'émission d'arcs dans l'eau. Je remercie

---

Élodie BERNARD d'avoir accepté mon invitation et fait le déplacement depuis le CEA Cadarache. Je suis très honoré de ton intérêt pour mes travaux et cela ouvre le champ des perspectives quant à notre collaboration CORIA-CEA pour la mesure des légers dans les alliages métalliques. J'aimerais, à ce titre, remercier Mickaël PAYET du CEA Saclay pour nos travaux communs, pour la préparation de certains échantillons et pour être venu assister à ma soutenance. Je tiens aussi à remercier Pavel VEIS pour avoir suivi, depuis Bratislava, ma présentation.

J'aimerais exprimer ma gratitude à l'égard de mon directeur de thèse Arnaud BULTEL. Je pense très sincèrement que tu n'es pas innocent dans la réussite de ce doctorat. Je te remercie pour tout et plus particulièrement pour nos échanges qu'ils soient scientifiques ou divers, pour ta disponibilité, pour ta pédagogie, pour le lourd investissement personnel qui permet à l'équipe de bénéficier de moyens expérimentaux de pointe et pour nos travaux de recherche communs. Je pense notamment à nos nombreux échanges téléphoniques durant la période de confinement COVID pour travailler l'un de mes articles et aux manipulations tritium ainsi que toute l'exploitation associée que nous avons faite en étroite collaboration. Enfin, j'aimerais remercier mon co-encadrant de thèse Vincent MOREL. À l'image d'Arnaud, tu es quelqu'un que j'affectionne aussi beaucoup. Tu es toujours disponible, constamment prêt à t'investir pour faire avancer les choses. Nous partageons en plus la passion du même sport, à quelques années près, nous aurions pu courir ensemble... Bref, je pense profondément que les relations humaines que j'entretiens avec ma direction de thèse sont pour beaucoup dans l'épanouissement personnel et la réussite scientifique de ces travaux de recherche.

Bien sûr, je n'oublie pas le reste de l'équipe plasma du laboratoire avec qui les sorties vélo et autres alternances raclette/barbecue sont toujours un plaisir. Je pense ici à Pascal BOUBERT, lui aussi toujours ouvert à une discussion scientifique (et/ou gourmande), aux autres doctorants et plus particulièrement Morgan LESAGE qui est venu squatter (il faut bien le dire) mon bureau... Force de patience, tu as su supporter mon incorrigible bavardise et mon sens de l'humour parfois douteux!

Au cours de ces trois années d'activité, j'ai été amené à travailler avec plusieurs équipes de support à la recherche. Je souhaite ici les remercier pour leur bonne humeur, leur professionnalisme et leur efficacité. Je pense d'abord au pôle administratif avec Valérie THIEURY et Florence FRADET, au service informatique avec Cédric CHAMBRELAN, Alexis BOULET et Alexandre POUX, au pôle métrologie avec Gilles GODARD, Saïd IDLAHCEN et Carole GOBIN et enfin à l'atelier avec Benjamin QUEVREUX, Philippe TOUTAIN, Thierry MULLER, Bruno MILLE, Romain GUILLOT et Romain MORIN.

Enfin, une part importante de la réussite de cette thèse revient à mes proches. Je pense ici à ma belle famille et à ma famille, parmi eux, ma grand-mère, mon frère et plus particulièrement mes parents. Malgré les années qui passent, une petite fraction de moi toujours enfantine ne voulait pas trahir qu'ils soient fiers de leur fils. J'aimerais remercier mes amis les plus chers, Alexis SWIATKOWSKI, Aurélien LANGUET, Amaury BREGER, Marc VIERLING et Marie DASSONNEVILLE (l'ordre ne compte pas, je vous vois venir...) tous présents le jour de ma soutenance dont certains par surprise et malgré la distance... Je n'aurais pu parvenir à tout cela sans le sport. Malgré le rythme soutenu, j'ai réussi à garder un niveau correct et continuer la compétition en sprint. À ce titre, j'aimerais remercier mon entraîneur Nicolas DELAHAYE, mes deux acolytes parmi les "vieux" : Amara TRAORÉ et Claire GRIMAUULT et le groupe de manière plus globale (je dois mentionner Naem AMARA sans quoi il se frustrerait...).

Ma dernière pensée va bien évidemment à ma compagne, mon alliée, ma moitié Pauline OUVRY qui mérite un remerciement tout simplement pour m'avoir supporté durant la période de rédaction! Je tiens aussi à la remercier pour son soutien de tous les jours, son humour, son (fort) caractère et l'immense bonheur qu'elle apporte dans ma vie qui ont contribué sans l'ombre d'un doute à faire de moi un docteur...

# Sommaire

Sommaire	v
Glossaire	ix
Liste des symboles	xiii
Liste des figures	xix
Liste des tableaux	xxv
Introduction générale	27
<b>I Panorama bibliographique</b>	<b>33</b>
<b>I.0 Plasmas induits par laser : situation physique</b>	<b>35</b>
<b>I.1 Moyens d'observation</b>	<b>39</b>
I.1.1 Diagnostics d'état de surface . . . . .	39
I.1.2 Imagerie à gradient d'indice . . . . .	44
I.1.3 Imagerie par spectroscopie optique . . . . .	49
I.1.3.a Dispersion, collection et acquisition . . . . .	49
I.1.3.b De l'imagerie à la spectroscopie . . . . .	54
I.1.3.c Calibration en luminance spectrale . . . . .	58
I.1.3.d Diagnostic plasma : obtention de $(n_e, T_e)$ . . . . .	59
I.1.3.e Quantification élémentaire . . . . .	61
<b>I.2 Description paramétrique</b>	<b>65</b>
I.2.1 Régimes impulsionnels . . . . .	65
I.2.2 Écrantage plasma . . . . .	68
I.2.3 Longueur d'onde d'irradiation laser . . . . .	69
I.2.4 Fluence et densité de flux . . . . .	70
I.2.5 Températures et critères d'équilibre . . . . .	73
I.2.6 Atmosphère d'interaction . . . . .	76
I.2.7 Limites inhérentes à la spectroscopie des plasmas induits par laser . . . . .	78
<b>I.3 Avancées expérimentales de la mise en œuvre de la LIBS sur PFC</b>	<b>81</b>
I.3.1 Matériaux de parois . . . . .	81
I.3.2 Limites expérimentales . . . . .	83
I.3.2.a Redéposition et adsorption . . . . .	83
I.3.2.b Rétention volumique . . . . .	84
I.3.2.c Séparation isotopique . . . . .	85
I.3.3 État de l'art . . . . .	87
I.3.3.a Configuration simple impulsion . . . . .	87
I.3.3.b Configuration double impulsion . . . . .	91



<b>II</b>	<b>Modélisation de l'émission et de l'absorption d'un plasma froid</b>	<b>93</b>
<b>II.1</b>	<b>Processus élémentaires</b>	<b>95</b>
II.1.1	Processus collisionnels . . . . .	95
II.1.1.a	Ionisation par impact et recombinaison à trois corps . . . . .	96
II.1.1.b	Excitation et désexcitation par impact . . . . .	96
II.1.2	Processus radiatifs . . . . .	96
II.1.2.a	Libre-libre : Rayonnement de freinage . . . . .	97
II.1.2.b	Libre-lié : Recombinaison radiative et photoionisation . . . . .	97
II.1.2.c	Lié-lié : Émission spontanée, stimulée et absorption . . . . .	98
<b>II.2</b>	<b>Émission à l'ETL de mélanges complexes : MERLIN</b>	<b>101</b>
II.2.1	Cadre et objectifs . . . . .	101
II.2.2	Calcul de la composition à l'ETL d'un mélange quelconque . . . . .	102
II.2.2.a	Génération d'un système couplé . . . . .	102
II.2.2.b	Abaissement du potentiel d'ionisation et lois d'action de masse . . . . .	104
II.2.2.c	Résolutions à $(T, p)$ ou $(T, n_i)$ constants . . . . .	105
II.2.2.d	Convergence et exclusion de réactions limitantes . . . . .	106
II.2.3	Calcul du transfert radiatif à l'ETL . . . . .	108
II.2.3.a	Géométrie et non uniformité du plasma émetteur . . . . .	109
II.2.3.b	Émission libre-lié / libre-libre . . . . .	110
II.2.3.c	Émission lié-lié . . . . .	112
II.2.3.d	Morphologie de raie . . . . .	113
II.2.3.e	Émission de second ordre . . . . .	117
II.2.3.f	Influence des paramètres sur les sorties du code . . . . .	119
II.2.4	Validation multisourcée . . . . .	123
II.2.4.a	Composition de l'air à $p$ fixée en fonction de $T$ . . . . .	123
II.2.4.b	Composition d'un mélange Ar-H <sub>2</sub> à $p$ fixée en fonction de $T$ . . . . .	124
II.2.4.c	Émission homogène d'un mélange de Si-O <sub>2</sub> . . . . .	126
II.2.4.d	Émission homogène par morceau d'un alliage Al-Si-Mg-Ti . . . . .	127
<b>II.3</b>	<b>Absorption de photons par un milieu ionisé : THERMOPiLAE</b>	<b>131</b>
II.3.1	Éclairement d'une impulsion laser focalisée . . . . .	131
II.3.2	THERMOPiLAE . . . . .	134
II.3.2.a	Caractéristiques du plasma préformé et de la seconde impulsion . . . . .	134
II.3.2.b	Éléments relatifs à la discrétisation spatiale . . . . .	136
II.3.2.c	Couplage des processus élémentaires avec le transfert radiatif . . . . .	136
II.3.2.d	Cas-test : DP perpendiculaire $(H, \Delta t_{1-2}) = (0 \text{ mm}, 150 \text{ ns})$ . . . . .	139
<b>III</b>	<b>Exploitations expérimentales</b>	<b>145</b>
<b>III.1</b>	<b>Présentation de la plateforme PLEIADES</b>	<b>147</b>
III.1.1	Moyens expérimentaux . . . . .	147
III.1.1.a	Diagnostic, déclenchement et microscopie . . . . .	147
III.1.1.b	Optiques et sources laser . . . . .	148
III.1.1.c	Sources de calibration . . . . .	149
III.1.1.d	Appareillage d'acquisition . . . . .	150
III.1.1.e	Déplacements motorisés . . . . .	151
III.1.1.f	Contrôle de l'environnement . . . . .	151
III.1.2	Montages et dispositifs . . . . .	152
III.1.2.a	Montage A : Schlieren cohérent . . . . .	152
III.1.2.b	Montage B : Schlieren thermique . . . . .	153

III.1.2.c	Montage C : acquisition large bande . . . . .	154
III.1.2.d	Montage D : profilométrie de couches minces en laboratoire . . . . .	154
III.1.2.e	Montage E : profilométrie de couches minces en tokamak . . . . .	155
III.1.2.f	Montage F : détection d'éléments légers dans une matrice lourde en environnement contrôlé . . . . .	156
III.1.2.g	Montage G : double impulsion en configuration perpendiculaire . . . . .	157
III.1.2.h	Montage H : double impulsion en configuration coaxiale . . . . .	157
<b>III.2</b>	<b>Aérodynamique du front de choc</b>	<b>161</b>
III.2.1	Strioscopie cohérente sur Al et W . . . . .	161
III.2.1.a	Topologie de la cible et dynamique de redéposition . . . . .	161
III.2.1.b	Clichés caractéristiques . . . . .	163
III.2.1.c	Procédure de traitement manuel . . . . .	165
III.2.1.d	Vitesses d'expansion selon le gaz à différents niveaux de pression . . . . .	167
III.2.2	Strioscopie thermique . . . . .	168
III.2.2.a	Imagerie d'un PIL de W dans l'air ambiant . . . . .	168
III.2.2.b	Algorithme de détection automatisée d'interface . . . . .	169
III.2.2.c	Cartographies du front de choc . . . . .	173
III.2.3	Discussion . . . . .	175
III.2.3.a	Comparaison transversale des deux approches . . . . .	175
III.2.3.b	Comparaison quantitative . . . . .	176
III.2.3.c	Travaux à venir . . . . .	178
<b>III.3</b>	<b>Comparaison de l'émission de W, Al et Be en régime ps</b>	<b>179</b>
III.3.1	Émission d'un PIL de W à pression atmosphérique d'Ar . . . . .	179
III.3.1.a	Observations expérimentales autour de $H_\alpha$ et $H_\beta$ . . . . .	179
III.3.1.b	Étude paramétrique de l'observabilité de H dans W . . . . .	183
III.3.2	Émission d'un PIL d'Al à pression atmosphérique d'Ar . . . . .	185
III.3.2.a	Observations expérimentales autour de $H_\alpha$ et $H_\beta$ . . . . .	185
III.3.2.b	Étude paramétrique de l'observabilité de H dans Al . . . . .	186
III.3.3	Émission d'un PIL de Be à pression atmosphérique d'Ar . . . . .	188
III.3.3.a	Observations expérimentales UV-visible . . . . .	189
III.3.3.b	Étude paramétrique de l'observabilité de H dans Be . . . . .	192
<b>III.4</b>	<b>Analyse de couches minces à base de W sur tuiles de tokamak en simple impulsion</b>	<b>195</b>
III.4.1	Détection d'interface sur cible W-CuCrZr . . . . .	195
III.4.1.a	Présentation de l'échantillon . . . . .	195
III.4.1.b	Caractérisation de l'ablation laser . . . . .	196
III.4.1.c	Profilométrie spectroscopique . . . . .	198
III.4.1.d	Influence de l'éclairement sur la profilométrie . . . . .	200
III.4.2	Caractérisation dans WEST de la redéposition sur base W . . . . .	201
III.4.2.a	Objectifs et aspects techniques . . . . .	201
III.4.2.b	Observations multi-élémentaires sur PFC . . . . .	202
III.4.2.c	Procédure de quantification et résultats . . . . .	203
<b>III.5</b>	<b>Analyse d'éléments légers en simple impulsion</b>	<b>209</b>
III.5.1	Détection du deutérium dans Al en environnement contrôlé . . . . .	209
III.5.1.a	Influence de l'environnement sur l'émission de H . . . . .	209
III.5.1.b	Présentation des échantillons d'étude . . . . .	211
III.5.1.c	Contamination en D par implantation thermique . . . . .	211
III.5.1.d	Contamination en D par faisceau d'ions rapides . . . . .	214
III.5.2	Caractérisation du tritium sur cibles activées Pd-Ti/T-Si . . . . .	217

III.5.2.a	Préparation des échantillons et cibles témoins . . . . .	217
III.5.2.b	Discussions relatives à l'ablation . . . . .	218
III.5.2.c	Validité de l'hypothèse d'ETL . . . . .	220
III.5.2.d	Exploitation des spectres expérimentaux . . . . .	221
<b>III.6</b>	<b>Abaissement des seuils de détectabilité : configurations double impulsion</b>	<b>229</b>
III.6.1	Configuration ps-ns perpendiculaire . . . . .	229
III.6.1.a	Situation physique, région d'intérêt et cadre de l'étude . . . . .	230
III.6.1.b	Dynamiques en densité électronique sur Al et W . . . . .	232
III.6.1.c	Absorptivités spectrales d'un PIL d'Al . . . . .	234
III.6.2	Configuration ps-ps coaxiale . . . . .	236
III.6.2.a	Cadre de l'étude et traitement numérique . . . . .	236
III.6.2.b	Essais préliminaires dans l'air ambiant . . . . .	238
III.6.2.c	Paramètres plasmas et ablation sur Al . . . . .	240
III.6.2.d	Densité électronique et ablation sur W . . . . .	250
<b>Conclusions et perspectives</b>		<b>257</b>
<b>Annexes</b>		<b>263</b>
<b>A</b>	<b>État de surface des échantillons étudiés</b>	<b>263</b>
<b>B</b>	<b>Imagerie par Schlieren thermique d'un PIL d'air</b>	<b>267</b>
B.1	Influence de la distance focale à énergie fixée . . . . .	267
B.2	Influence de l'énergie à distance focale fixée . . . . .	272
B.3	Imagerie d'un claquage dans l'air proche d'un obstacle solide . . . . .	274
B.3.a	Réflexion sur géométrie plane . . . . .	274
B.3.b	Réflexion sur géométrie concave . . . . .	274
<b>C</b>	<b>Données spectroscopiques de W, Al et Be</b>	<b>279</b>
C.1	Transitions du tungstène . . . . .	279
C.2	Transitions de l'aluminium . . . . .	282
C.3	Transitions du béryllium . . . . .	283
<b>D</b>	<b>Plasma density determination by using hydrogen Balmer <math>H_\alpha</math> spectral line with improved accuracy</b>	<b>295</b>
<b>E</b>	<b>Interface detection by picosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) : Application to a physical vapor deposited tungsten layer on a copper-chromium-zirconium substrate</b>	<b>305</b>
<b>F</b>	<b>First LIBS measurement of tritium in a solid sample</b>	<b>315</b>
<b>G</b>	<b>Absorption of a nanosecond laser pulse by a picosecond laser-induced preformed aluminum plasma</b>	<b>333</b>
<b>H</b>	<b>Double pulse laser-induced plasmas on W and Al by ps-LIBS : Focus on the plasma-second pulse interaction</b>	<b>345</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>355</b>

---

# Glossaire

<b>AIA</b>	Articulated Inspection Arm
<b>AIR-PLS</b>	Adaptative Iteratively Reweighted Penalized Least Squares
<b>ASTRAW</b>	Arc Stabilisé pour la mesure des Transitions RAdiatives de W
<b>ATLL</b>	ATomic Line List
<b>BDF</b>	Backward Differentiation Formula
<b>BRV</b>	Source de rayonnement continu de Balloffet, Romand et Vodar
<b>CCD</b>	Charge Coupled Device
<b>CEA</b>	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
<b>CEAc</b>	Chemical Equilibrium with Applications code
<b>CF-LIBS</b>	Calibration Free-Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
<b>CFD</b>	Computational Fluid Dynamics
<b>CIMAP</b>	Centre de recherche sur les Ions, les MAtériaux et la Photonique
<b>CMOS</b>	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
<b>COG</b>	Curve Of Growth
<b>DB</b>	Diagramme de Boltzmann
<b>DESIRE</b>	DatabasE on SIxth Row Elements
<b>DLS</b>	Distance Lentille-Surface
<b>DP</b>	Double Pulse
<b>DR</b>	Diffusion Rayleigh
<b>DSB</b>	Diagramme de Saha-Boltzmann
<b>DT</b>	Diffusion Thomson
<b>EAST</b>	Experimental Advanced Superconducting Tokamak
<b>ECHREM</b>	Euler code for CHemically REactive Multicomponent laser-induced plasmas
<b>ED</b>	Electron Deexcitation
<b>EE</b>	Electron Excitation
<b>EI</b>	Electron Ionization
<b>ELM</b>	Edge-localized modes
<b>EMICCD</b>	Electron Multiplying Intensification Charge Coupled Device
<b>EQ</b>	Efficacité Quantique
<b>ETL</b>	Equilibre Thermodynamique Local
<b>EXLIBRIS</b>	EXpériences de LIbs emBarquée sur Robot d'InSpection
<b>FL</b>	Flash Lamps
<b>FS-SS</b>	Free Surface Synthetic Schlieren

<b>FWHA</b>	Full Width at Half Area
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum
<b>GDOES</b>	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
<b>GP</b>	Gaz Parfait
<b>HITRAN</b>	High resolution TRANsmission
<b>HPC</b>	High Performance Computing
<b>IB</b>	Inverse Bremsstrahlung
<b>IIC</b>	Inclusion Induced Cones
<b>IPL</b>	Ionization Potential Lowering
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>ITER</b>	International Thermonuclear Experimental Reactor
<b>JET</b>	Joint European Torus
<b>LA-LIBS</b>	Laser-Ablation Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
<b>LASER</b>	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
<b>LFPP</b>	Lens Focal Plane Position
<b>LIBS</b>	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
<b>LOD</b>	Limit Of Detection
<b>LTSD</b>	Lens-To-Sample Distance
<b>LUT</b>	LookUp Table
<b>MEB</b>	Microscopie Électronique à Balayage
<b>MERLIN</b>	MultiElemental Radiative equiLibrium emissioN
<b>MO</b>	Microscopie Optique
<b>MPI</b>	MultiPhoton Ionization
<b>N-BK7</b>	Appellation dérivée du Bor Kron (verre borosilicate crown)
<b>NASA</b>	National Aeronautics and Space Administration
<b>NIR</b>	Near-InfraRed
<b>NIST</b>	National Institute of Standards and Technology
<b>NRA</b>	Nuclear Reaction Analysis
<b>Nd:YAG</b>	Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet
<b>PADAWAN</b>	Pulsed-laser Activated Detritiation under Water for fusion/fissioN tritiated mat.
<b>PE-PTC</b>	Programme Exploratoire - Programmes Transversaux de Compétences
<b>PFC</b>	Plasma Facing Component
<b>PI</b>	PhotoIonization
<b>PIL</b>	Plasma Induit par Laser
<b>PLEIADES</b>	Plasmas by LasEr Irradiation AnD their Experimental Studies
<b>PMMA</b>	Poly(Methyl MethAcrylate)
<b>PVD</b>	Plasma Vapor Deposition
<b>QS</b>	Q-Switch

---

<b>RBS</b>	Rutherford Backscattering Spectroscopy
<b>RR</b>	Radiative Recombination
<b>RT</b>	Radiative Transfer
<b>SCBM</b>	Service de Chimie Bioorganique et de Marquage
<b>SE</b>	Spontaneous Emission
<b>SIMS</b>	Secondary Ion Mass Spectrometry
<b>SMA</b>	Sub-Miniature version A
<b>SP</b>	Single Pulse
<b>SS</b>	Stainless steel
<b>STE</b>	STimulated Emission
<b>TB</b>	Thermal Bremsstrahlung
<b>TBR</b>	Three Body Recombination
<b>THERMOPiLAE</b>	THERMOchemistry of Plasma absorbing LAsEr Energy
<b>TITANS</b>	Tritium Impact and Transfer in Advanced Nuclear reactorS
<b>TRANSAT</b>	TRANSversal Actions for Tritium
<b>TTL</b>	Transistor-Transistor Logic
<b>Ti:Sa</b>	Titane : Saphir ou Ti : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>VDW</b>	Van Der Waals
<b>VUV</b>	Vaccum Ultra Violet
<b>WEST</b>	Tungsten (W) Environment in Steady-state Tokamak



# Liste des symboles

## Constantes universelles

$c$	Célérité de la lumière dans le vide	$2,997924 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
$e$	Charge élémentaire	$1,602176 \times 10^{-19} \text{ C}$
$h$	Constante de Planck	$6,626070 \times 10^{-34} \text{ J s}$
$k_B$	Constante de Boltzmann	$1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$m_e$	Masse de l'électron	$9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
$N_A$	Constante d'Avogadro	$6,022140 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$p_N$	Pression dans les conditions normales	$1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
$R$	Constante des gaz parfaits ( $R = N_A k_B$ )	$8,314462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$Ry_\infty$	Constante infinie de Rydberg	$1,097373156850 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
$T_N$	Température dans les conditions normales	273,15 K
$\epsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide	$8,854187 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$
$\pi$	Nombre pi	3,141592653589793

## Grandeurs physiques

$A_{CR}$	Coefficient de recombinaison collisionnelle-radiative	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
$A_S$	Paramètre d'élargissement Stark d'origine ionique	
$A_{ki}$	Probabilité d'émission spontanée de la transition $k \rightarrow i$	$\text{s}^{-1}$
$a$	Accélération	$\text{m s}^{-2}$
$a_R$	Coefficient d'interpolation de l'expansion du front de choc	m
$a_{TS}$	Coefficient de géométrie du modèle de Taylor-Sedov	
$a_t$	Diffusivité thermique	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$\mathcal{B}$	Base d'un prisme donné	$\text{m}^2$
$B_{ik}$	Probabilité d'absorption de la transition $i \rightarrow k$	$\text{J}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}$
$B_{ki}$	Probabilité d'émission stimulée de la transition $k \rightarrow i$	$\text{J}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}$
$b_J$	Coefficient de géométrie du modèle de Jones	
$b_R$	Coefficient d'interpolation de l'expansion du front de choc	m
$\mathcal{C}$	Composition : dictionnaire de $x_X$ ou $y_X$ ( <i>voir contexte</i> )	
$C_{ki}^{AA}$	Constante correctrice de l'auto-absorption de la transition $k \rightarrow i$	
$C_1$	Constante de continuum électrons-ions	$\text{W m}^4 \text{ K}^{0,5} \text{ sr}^{-1}$
$C_2$	Constante de continuum électrons-neutres	$\text{W m}^2 \text{ K}^{-1,5} \text{ sr}^{-1}$
$c_m$	Célérité de la lumière dans un milieu $m$	$\text{m s}^{-1}$
$c_R$	Coefficient d'interpolation de l'expansion du front de choc	$\text{s}^{-1}$
$c_s$	Célérité du son	$\text{m s}^{-1}$
$\mathcal{D}_m$	Pouvoir dispersif du milieu $m$	$\text{m}^{-1}$
$D_\lambda$	Densité spectrale d'un filtre absorbant ou réfléchif	
$D_{X_1, X_2}$	Coefficient de diffusion de l'élément $X_1$ dans $X_2$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$d_a$	Diamètre atomique	m
$d_{FP}$	Distance inter-lames d'un interféromètre de Fabry-Pérot	m
$d_g$	Distance inter-traités d'un réseau dispersif	m
$d_{las}$	Diamètre projeté d'un faisceau laser sur une lentille	m
$d_{las,2}$	Diamètre projeté du faisceau laser N° 2 sur une lentille	m
$E_0$	Énergie initiale du plasma avant expansion	J



$E_c$	Énergie cinétique liée à l'agitation thermique	J
$E_{di}$	Énergie de dissociation	eV
$E_i$	Énergie du niveau d'arrivée $i$	eV
$E_{io}$	Énergie d'ionisation	eV
$E_{io}^c$	Énergie d'ionisation corrigée par l'IPL	eV
$E_k$	Énergie du niveau de départ $k$	eV
$E_{las}$	Énergie contenue dans une impulsion laser	J
$E_{las,1}$	Énergie contenue dans une impulsion laser $N^\circ 1$	J
$E_{las,2}$	Énergie contenue dans une impulsion laser $N^\circ 2$	J
$E_{las,2}^t$	Énergie de l'impulsion laser $N^\circ 2$ transmise au travers du plasma	J
$E_p$	Énergie potentielle liée aux potentiels coulombiens	J
$E_s$	Énergie spécifique totale	J kg <sup>-1</sup>
$E_{sw}$	Énergie de l'onde de choc	J
$e$	Énergie volumique	J m <sup>-3</sup>
$F_{las}$	Fluence laser	J m <sup>-2</sup>
$F_{las,m}$	Fluence laser maximale	J m <sup>-2</sup>
$F_s$	Fluence seuil ( <i>voir contexte</i> )	J m <sup>-2</sup>
$F_{s,th}$	Fluence seuil théorique	J m <sup>-2</sup>
$f$	Distance focale de la lentille $L_{cv}$ ou $L_{div}$	m
$f_{12}$	Force de l'oscillateur d'absorption de la transition résonnante $1 \rightarrow 2$	
$f_d$	Fonction de distribution des vitesses	m <sup>-1</sup> s
$f_e$	Largeur d'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre	m
$f_G$	Fonction de distribution gaussienne	
$f_L$	Fonction de distribution lorentzienne	
$f_{\eta V}$	Fonction de largeur totale à mi-hauteur de Voigt	
$f_V$	Fonction de distribution hybride de Voigt	
$f_{las}$	Fréquence de répétition (cadence) de la source laser	Hz
$G$	Facteur de Gaunt	
$g_i$	Dégénérescence du niveau d'arrivée $i$	
$g_k$	Dégénérescence du niveau de départ $k$	
$g_{X^{(Z+)}}^0$	Dégénérescence du niveau fondamental de l'ion $X^{(Z+)}$	
$H$	Décalage spatial entre les impulsions $N^\circ 1$ et $N^\circ 2$	m
$I$	Courant électrique	A
$I_d$	Courant résiduel ou <i>dark current</i>	A
$I_{ki}$	Intensité de la transition $k \rightarrow i$	W m <sup>-2</sup> sr <sup>-1</sup>
$im$	Fonction "imagerie" pour la description des images	
$j_\lambda$	Densité de puissance spectrale	W m <sup>-2</sup> m <sup>-1</sup>
$j_{th}$	Densité de flux de conduction thermique	W m <sup>-2</sup>
$j_{max}$	Nombre maximum d'ionisation considérées (THERMOPiLAE)	
$K_{di}$	Constante d'équilibre d'une réaction de dissociation	m <sup>-3</sup>
$K_{eq}$	Constante d'équilibre d'une réaction	m <sup>-3</sup>
$K_{eq,min}$	Constante d'équilibre minimum (filtrage des réactions)	m <sup>-3</sup>
$K_{io}$	Constante d'équilibre d'une réaction d'ionisation	m <sup>-3</sup>
$k_d$	Taux de réaction dans le sens direct ( <i>voir contexte</i> )	-
$k_i$	Taux de réaction dans le sens indirect ( <i>voir contexte</i> )	-
$k_{MPI}$	Taux du processus d'ionisation multiphotonique	s <sup>-1</sup>
$\mathcal{L}_d$	Épaisseur du revêtement de tungstène déposé par PVD	m
$L_c$	Longueur de la couche froide périphérique au plasma émetteur	m
$L_{cv}$	Lentille convergente	
$L_{div}$	Lentille divergente	
$L_g$	Largeur illuminée sur un réseau dispersif	m
$L_p$	Longueur du cœur chaud du plasma émetteur	m

$L_\lambda$	Luminance spectrale	$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-1}$
$L_v$	Enthalpie massique de vaporisation	$\text{J kg}^{-1}$
$L_{\lambda,T}$	Luminance spectrale à l'équilibre d'un PIL uniforme	$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-1}$
$L_{\lambda,T}^0$	Luminance spectrale du corps noir à une température $T$	$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-1}$
$\ell$	Libre parcours moyen	$\text{m}$
$l_{2-a}$	Longueur caractéristique de diffusion inter-ROI	$\text{m}$
$Ma$	Nombre de Mach	
$M_{las}^2$	Facteur de qualité du faisceau laser	
$M_{las,2}^2$	Facteur de qualité du faisceau laser N° 2	
$M_X$	Masse molaire de l'élément $X$	$\text{kg mol}^{-1}$
$m$	Masse	$\text{kg}$
$m_d$	Ordre de diffraction	
$N_c$	Nombre de cellules pour décrire l'absorption (THERMOPiLAE)	
$N_D$	Nombre de particules dans la sphère de Debye	
$N_d$	Nombre de tirs nécessaires à l'ablation du dépôt de W PVD	
$N_i$	Niveau d'arrivée $i$	
$N_k$	Niveau de départ $k$	
$[N_k]$	Densité de population du niveau $k$	$\text{m}^{-3}$
$N_{las}$	Nombre d'irradiations laser	
$N_V$	Nombre de particules dans le volume $V$	
$n_0$	Densité volumique d'atomes neutres	$\text{m}^{-3}$
$n_e$	Densité volumique d'électron	$\text{m}^{-3}$
$n_{e0}$	Densité électronique de référence	$\text{m}^{-3}$
$n_{ec}$	Densité électronique de la couche froide périphérique	$\text{m}^{-3}$
$n_{ecrit}$	Densité électronique critique	$\text{m}^{-3}$
$n_{e,min}$	Densité électronique minimale pour l'hypothèse d'ETL	$\text{m}^{-3}$
$n_m$	Indice optique du milieu $m$	
$n_p$	Indice optique du plasma	
$n_{tot}$	Densité totale du plasma	$\text{m}^{-3}$
$n_X$	Densité volumique de l'élément $X$	$\text{m}^{-3}$
$obs$	Variable "observation" pour la description des images	
$P_c$	Profondeur d'ablation laser	$\text{m}$
$p$	Pression	$\text{Pa}$
$p_c$	Pression de la couche froide périphérique au plasma émetteur	$\text{Pa}$
$p_g$	Pression initiale du gaz dans lequel a lieu l'expansion	$\text{Pa}$
$p_{ps}$	Pression post-choc	$\text{Pa}$
$Q_X$	Fonction de partition de l'élément $X$ ( <i>voir contexte</i> )	
$T$	Température	$\text{K}$
$T_c$	Température de la couche froide périphérique au plasma émetteur	$\text{K}$
$T_e$	Température électronique	$\text{K}$
$T_{ec}$	Température électronique de la couche froide périphérique	$\text{K}$
$T_h$	Température des lourds	$\text{K}$
$T_{hc}$	Température des lourds de la couche froide périphérique	$\text{K}$
$T_i$	Température ionique	$\text{K}$
$T_{ps}$	Température post-choc	$\text{K}$
$T_r$	Température rotationnelle	$\text{K}$
$T_v$	Température vibrationnelle	$\text{K}$
$T^W$	Température du ruban de tungstène	$\text{K}$
$T_{L,\lambda}^W$	Température de luminance du ruban de tungstène	$\text{K}$
$t$	Instant quelconque ( <i>voir contexte</i> )	$\text{s}$
$t_0$	Instant initial ( <i>voir contexte</i> )	$\text{s}$
$\mathcal{R}$	Pouvoir de résolution d'un milieu dispersif	$\text{m}$

$R$	Rayon du front de choc au cours de son expansion	m
$R_{\perp}$	Rayon du front de choc orthogonal à la surface solide	m
$R_{\parallel}$	Rayon du front de choc parallèle à la surface solide	m
$R_0$	Rayon initial du plasma avant expansion	m
$R_p$	Rayon d'absorption du plasma (THERMOPiLAE)	m
$R_x$	Rugosité selon l'axe $x$	m
$R_y$	Rugosité selon l'axe $y$	m
$Ry_X$	Constante de Rydberg de l'élément $X$	$m^{-1}$
$R_s$	Réponse électrique du capteur photosensible	
$r$	Variable spatiale $r$ dans un repère polaire	m
$r_0$	Rayon caractéristique associé à la partie centrale du plasma	m
$r^2$	Coefficient de corrélation ( <i>voir contexte</i> )	
$r_D$	Rayon de la sphère de Debye	m
$r_m$	Taux d'ablation laser du matériau $m$	$nm \text{ tir}^{-1}$
$u$	Vitesse	$m \text{ s}^{-1}$
$u_{\perp}$	Vitesse du front de choc orthogonal à la surface solide	$m \text{ s}^{-1}$
$u_{\parallel}$	Vitesse du front de choc parallèle à la surface solide	$m \text{ s}^{-1}$
$u_e$	Vitesse thermique électronique	$m \text{ s}^{-1}$
$u_{ps}$	Vitesse d'expansion post-choc	$m \text{ s}^{-1}$
$V$	Volume	$m^3$
$v_1$	Variable 1 de la fonction "imagerie"	
$v_2$	Variable 2 de la fonction "imagerie"	
$[X]$	Concentration de l'élément $X$	$m^{-3}$
$w$	Rayon du faisceau laser au cours de sa propagation	m
$w_0$	<i>Waist</i> du faisceau laser	m
$x$	Variable spatiale $x$ dans un repère orthonormé	m
$x_X$	Fraction molaire de l'élément $X$	
$y$	Variable spatiale $y$ dans un repère orthonormé	m
$y_X$	Fraction massique de l'élément $X$	
$z_f$	Distance surface-point focal de la lentille convergente $L_{cv}$	m
$z_R$	Longueur de Rayleigh	m
$z_{max}$	Borne du domaine d'absorption d'un PIL (THERMOPiLAE)	m
$Z$	État de charge ou Niveau d'ionisation	
$Z_X$	Numéro atomique de l'élément $X$	
$\alpha$	Angle d'incidence ( $\alpha = 0 \equiv$ incidence normale)	rad
$\alpha_{\lambda}$	Coefficient volumique d'absorption spectrale	$W \text{ m}^{-3} \text{ sr}^{-1} \text{ m}^{-1}$
$\alpha_j^{\lambda_{las,2}}$	Absorptivité spectrale du PIL à $\lambda_{las,2}$ pour l'expérience $j$	
$\Gamma$	Grandissement	
$\gamma$	Coefficient d'adiabaticité	
$\Delta E_{12}$	Différence d'énergie de la transition résonnante $1 \rightarrow 2$	eV
$\Delta E_{io}$	Abaissement de potentiel d'ionisation	eV
$\Delta n_e$	Incertitude absolue sur la densité électronique	$m^{-3}$
$\Delta p$	Incertitude absolue sur la pression	Pa
$\Delta T$	Incertitude absolue sur la température	K
$\Delta t_{1-2}$	Décalage temporel entre les impulsions $N^{\circ} 1$ et $N^{\circ} 2$	s
$\Delta \lambda_{1/2,G}$	Largeur totale à mi-hauteur gaussienne	m
$\Delta \lambda_{1/2,G}^D$	Élargissement total à mi-hauteur Doppler	m
$\Delta \lambda_{1/2,L}$	Largeur totale à mi-hauteur lorentzienne	m
$\Delta \lambda_{1/2,L}^A$	Élargissement total à mi-hauteur instrumentale	m
$\Delta \lambda_{1/2,L}^S$	Élargissement total à mi-hauteur Stark	m

$\Delta\lambda_{1/2,L}^V$	Élargissement total à mi-hauteur de pression des neutres	m
$\delta_{b,di}$	Symbole de Kronecker pour la dissociation	
$\delta_{b,io}$	Symbole de Kronecker pour l'ionisation	
$\delta_\lambda$	Coefficient volumique de diffusion spectrale	$W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$
$\delta_{\lambda_{ki}}$	Facteur de décalage électronique de la transition $k \rightarrow i$	m
$\delta_{X_1,X_2}$	Longueur caractéristique de diffusion de l'élément $X_1$ dans $X_2$	m
$\epsilon_\lambda$	Coefficient volumique d'émission spectrale	$W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$
$\epsilon_m$	Permittivité diélectrique du milieu $m$	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
$\epsilon_{\lambda,X}$	Coefficient volumique d'émission spectrale de l'élément $X$	$W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$
$\epsilon_{\lambda,X}^{cont}$	Coefficient volumique d'émission continue de l'élément $X$	$W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$
$\epsilon_{\lambda,X}^{ki}$	Coefficient volumique d'émission lié-lié de l'élément $X$	$W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$
$\epsilon_{\lambda,X}^{fb}$	Coefficient volumique d'émission libre-lié associé à $X^{(Z-1)+}$	$W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$
$\epsilon_{\lambda,X}^{ff,ea}$	Coefficient volumique d'émission libre-libre de l'élément $X$	$W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$
$\epsilon_{\lambda,X}^{ff,ei}$	Coefficient volumique d'émission libre-libre de l'ion $X^{(Z+)}$	$W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$
$\eta$	Efficacité quantique d'une photodiode	
$\eta_V$	Paramètre de largeur totale à mi-hauteur de Voigt	
$\Theta_{las}$	Qualité de pointage du faisceau laser	rad
$\theta$	Angle ( <i>voir contexte</i> )	rad
$\theta_{las}$	Divergence du faisceau laser	rad
$\kappa_{IB}$	Coefficient d'absorption lié au Bremsstrahlung inverse	$m^{-1}$
$\lambda$	Longueur d'onde donnée ou observée	m
$\lambda_{ki}$	Longueur d'onde tabulée de la transition $k \rightarrow i$	m
$\lambda_{ki}^{(1)}$	Longueur d'onde tabulée de la transition $k \rightarrow i$ à l'ordre (1)	m
$\lambda_{ki}^{(2)}$	Longueur d'onde tabulée de la transition $k \rightarrow i$ à l'ordre (2)	m
$\lambda_{las}$	Longueur d'onde des photons laser	m
$\lambda_{las,1}$	Longueur d'onde des photons laser de la source $N^\circ 1$	m
$\lambda_{las,2}$	Longueur d'onde des photons laser de la source $N^\circ 2$	m
$\mu$	Masse réduite	kg
$\mu_G$	Abscisse centrale gaussienne	
$\mu_L$	Abscisse centrale lorentzienne	
$\nu$	Fréquence de l'onde électromagnétique associée à un photon	Hz
$\nu_{las,2}$	Fréquence des photons de l'impulsion laser $N^\circ 2$	Hz
$\nu_{ki}$	Fréquence de l'onde électromagnétique induite par le photon $k \rightarrow i$	Hz
$\Xi$	Paramètre de couplage plasma	
$\xi^{fb}$	Facteur de Bibermann d'interaction libre-lié	
$\xi^{ff}$	Facteur de Bibermann d'interaction libre-libre	
$\rho$	Masse volumique	$kg m^{-3}$
$\rho_0$	Masse volumique initiale du plasma avant expansion	$kg m^{-3}$
$\rho_g$	Masse volumique initiale du gaz dans lequel a lieu l'expansion	$kg m^{-3}$
$\rho_m$	Masse volumique du milieu $m$	$kg m^{-3}$
$\rho_{ps}$	Masse volumique post-choc	$kg m^{-3}$
$\rho_\lambda$	Réflectivité spectrale	
$\bar{\tau}$	Tenseur des contraintes visqueuses	Pa
$\sigma_c$	Section efficace de collision	$m^2$
$\sigma_e$	Paramètre de distribution électronique	m
$\sigma_{ea}$	Section efficace d'interaction électron-neutre	$m^2$
$\sigma_G$	Écart type gaussien	
$\sigma_{IB}$	Section efficace de Bremsstrahlung inverse	$m^5$
$\sigma_{ki}^{(1)}$	Nombre d'onde de la transition $k \rightarrow i$ à l'ordre (1)	$m^{-1}$
$\sigma_{ki}^{(2)}$	Nombre d'onde de la transition $k \rightarrow i$ à l'ordre (2)	$m^{-1}$

$\sigma_{MPI}$	Section efficace d'ionisation multiphotonique à 3 photons	$\text{m}^6 \text{W}^{-3} \text{s}^{-1}$
$\tau_d$	Temps caractéristique de diffusion	s
$\tau_e$	Temps de confinement dans un réacteur à fusion	s
$\tau_i$	Temps caractéristique d'ionisation du plasma	s
$\tau_\lambda$	Transmittivité spectrale	
$\tau_{las}$	Durée de l'impulsion laser	s
$\tau_{las,1}$	Durée de l'impulsion laser $N^\circ 1$	s
$\tau_{las,2}$	Durée de l'impulsion laser $N^\circ 2$	s
$\tau_p$	Temps caractéristique de thermalisation du plasma	s
$\tau_r$	Temps caractéristique de recombinaison du plasma	s
$\tau_{res}$	Temps caractéristique de résolution (pour CompoEq)	s
$\varphi$	Densité de flux d'énergie	$\text{W m}^{-2}$
$\varphi_{las}$	Densité de flux d'énergie laser	$\text{W m}^{-2}$
$\varphi_{las,2}$	Densité de flux d'énergie laser de l'impulsion laser $N^\circ 2$	$\text{W m}^{-2}$
$\varphi_s$	Densité de flux d'énergie seuil	$\text{W m}^{-2}$
$\varphi_{s,th}$	Densité de flux d'énergie seuil théorique	$\text{W m}^{-2}$
$\Psi_\lambda(\vec{o}_1, \vec{o}_2)$	Fonction de phase des directions $\vec{o}_1$ et $\vec{o}_2$	$\text{W}^{-1} \text{m}^2 \text{sr}^2 \text{m}$
$\Psi_1$	Fonction de description du processus de recombinaison	
$\omega_{ki}$	Facteur d'impact électronique de la transition $k \rightarrow i$	m
$\omega_{las}$	Pulsation du faisceau laser	$\text{rad s}^{-1}$
$\omega_p$	Pulsation plasma	$\text{rad s}^{-1}$

## Notations

$dX$	Fraction infinitésimale de la grandeur $X$
$\vec{X}$	Vecteur $X$
$\vec{o}$	Vecteur direction d'observation
$\overline{\overline{X}}$	Tenseur $X$
$ X $	Partie entière de la variable $X$
$\langle X \rangle$	Valeur moyenne de la variable $X$ ( <i>voir contexte</i> )
$\bar{X}$	Valeur moyenne de la variable $X$ ( <i>voir contexte</i> )
$\vec{\nabla} X$	Vecteur gradient de $X$
$\vec{\nabla} \cdot \vec{X}$	Divergence de la fonction vectorielle $\vec{X}$
*	Opérateur produit de convolution

# Liste des figures

1	Émission en CO <sub>2</sub> équivalent en fonction de l'énergie produite par pays européen sur l'année civile 2021. . . . .	27
2	Bilan et projection de 1968 à 2040 sur l'ensemble du continent eurasiatique (hors Chine) du critère de Lawson en fonction de la température ionique. . . . .	28
3	Diagramme $n_e - T_e$ des principaux plasmas. . . . .	29
I.0.1	Schéma de principe méthodologique d'un dépôt d'énergie laser sur cible solide. . .	37
I.0.2	Schéma de la situation physique $\approx 500$ ns après le dépôt laser. . . . .	37
I.1.1	Cliché obtenu par MO d'un <i>wafers</i> de Si exposé à 2000 impulsions. . . . .	40
I.1.2	Taux d'ablation de différents métaux mesurés par Preuss <i>et al.</i> . . . . .	40
I.1.3	Cliché MEB d'un cratère sur W-CuCrZr résultant de 4000 impulsions. . . . .	41
I.1.4	Zoom sur l'encadré blanc de la figure I.1.3. . . . .	41
I.1.5	Cliché MEB d'un acier ayant subi un polissage laser GHz. . . . .	42
I.1.6	Clichés MEB de l'ablation laser d'une couche mince de TiN sur un substrat de Si. . .	42
I.1.7	Clichés MEB post-dépôt laser de l'état de surface d'un acier inoxydable. . . . .	43
I.1.8	Zoom sur l'encadré blanc de la figure I.1.7. . . . .	43
I.1.9	Clichés par imagerie à gradient d'indice d'un claquage laser dans l'eau. . . . .	45
I.1.10	Clichés par imagerie à gradient d'indice d'un claquage laser sur un polymère. . . .	46
I.1.11	Évolution de la vitesse axiale d'expansion du front de choc d'un PIL d'air. . . . .	46
I.1.12	Schéma en coupe d'un réseau de diffraction à réflexion. . . . .	51
I.1.13	Transmittivités spectrales de différents hublots. . . . .	52
I.1.14	Réflexivités spectrales de différents <i>coatings</i> . . . . .	52
I.1.15	Imagerie à l'ordre zéro d'un PIL de W à plusieurs instants. . . . .	55
I.1.16	Imagerie élémentaire LIBS d'un tissu cutané atteint d'un granulome. . . . .	56
I.1.17	Imagerie spectrale d'un plasma de cuivre dans l'air 20 ns après le claquage. . . .	57
I.1.18	Allure de la dynamique temporelle de l'émission d'un PIL. . . . .	57
I.1.19	Dynamique temporelle de l'émission d'un PIL de W. . . . .	57
I.1.20	Diagrammes de Boltzmann et de Saha-Boltzmann pour des transitions du fer. . . .	60
I.1.21	Tableau périodique des estimations de LOD en LIBS ns simple impulsion. . . . .	61
I.1.22	COG du fer obtenues par impulsions IR nanosecondes dans l'air ambiant. . . . .	62
I.1.23	Spectres (observé et calculé) d'émission d'un PIL d'Al dans l'Ar. . . . .	63
I.2.1	Chronologie phénoménologique post dépôt laser. . . . .	65
I.2.2	Clichés MEB de cratères d'ablation laser en régime fs, ps et ns sur acier. . . . .	66
I.2.3	Évolution de la fluence seuil d'ablation du CaF <sub>2</sub> en fonction de la durée d'impulsion. .	67
I.2.4	Profils de cratère d'ablation de PMMA à différentes longueurs d'onde d'irradiation. .	70
I.2.5	Profondeur d'ablation sur Si en fonction de l'éclairement laser. . . . .	71
I.2.6	Distribution des vitesses de Maxwell pour H et Ar à différentes températures. . . .	74
I.2.7	Imagerie à l'ordre zéro d'un PIL de laiton intégrée sur 2 $\mu$ s d'expansion dans l'air. .	77
I.2.8	Spectres (observé et calculé) d'émission d'un PIL d'In dans l'Ar. . . . .	78
I.3.1	Vue en coupe de la chambre à vide et des équipements du tokamak ITER. . . . .	82
I.3.2	Profilométrie élémentaire <i>post mortem</i> de tuiles de JET. . . . .	88

I.3.3	Séparation isotopique de H et D dans un alliage de Al/B en environnement d'Ar.	89
I.3.4	Comparaisons SP/DP sur une tuile de divertor de EAST . . . . .	91
II.1.1	Schéma des catégories de processus radiatifs. . . . .	97
II.1.2	Schéma des processus lié-lié possibles. . . . .	98
II.2.1	Évolutions vers l'ETL des densités d'un mélange de CO <sub>2</sub> ( $x_{CO_2} = 1$ ). . . . .	107
II.2.2	Évolutions vers l'ETL des densités d'un mélange de CO <sub>2</sub> ( $x_C = \frac{1}{3}; x_O = \frac{2}{3}$ ). . . . .	108
II.2.3	Schémas descriptifs de la modélisation de l'émission d'un PIL dans MERLIN. . . . .	110
II.2.4	Contributions relatives de RR et TB pour un mélange d'Ar à l'ETL. . . . .	112
II.2.5	Synthèse des facteurs de Bibermann pour un plasma d'Ar. . . . .	112
II.2.6	Synthèse des sections efficaces e <sup>-</sup> -neutre pour un plasma d'Ar. . . . .	112
II.2.7	FWHM de O I 777,3 nm pour un mélange (O, O <sup>+</sup> , e <sup>-</sup> ) à l'ETL en fonction de $n_e$ . . . . .	117
II.2.8	FWHM de O I 777,3 nm pour un mélange (O, O <sup>+</sup> , e <sup>-</sup> ) à l'ETL en fonction de $T$ . . . . .	117
II.2.9	Spectres d'émission d'un mélange (H, H <sup>+</sup> , e <sup>-</sup> ) avec contributions de second ordre. . . . .	119
II.2.10	Spectres synthétiques d'un PIL (O, O <sup>+</sup> , e <sup>-</sup> ) homogène incluant de l'émission d'ordre (1) et (2) en fonction de $n_e$ , $T$ et $L_p$ . . . . .	120
II.2.11	Spectres synthétiques d'un PIL (Al, Al <sup>+</sup> , e <sup>-</sup> ) homogène par morceau en fonction de $n_{e_c}$ , $T_c$ et $L_c$ . . . . .	121
II.2.12	Émission à l'ordre (1) de O I pour un mélange monoatomique (O, O <sup>+</sup> , e <sup>-</sup> ) à l'ETL selon l'abaissement de potentiel d'ionisation. . . . .	121
II.2.13	Émission à l'ordre (1) de O I et de O II pour un mélange monoatomique (O, O <sup>+</sup> , O <sup>2+</sup> , e <sup>-</sup> ) à l'ETL en fonction de la base de donnée radiative utilisée. . . . .	122
II.2.14	Évolutions de la composition à l'ETL d'un mélange (0,2115O <sub>2</sub> , 0,7885N <sub>2</sub> ) à pression atmosphérique en fonction de la température. . . . .	124
II.2.15	Fonctions de partition injectées dans CompoEq pour la prise en compte de H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ArH et ArH <sup>+</sup> dans les calculs de composition à l'ETL. . . . .	125
II.2.16	Évolutions de la composition à l'ETL d'un mélange (0,8Ar, 0,2H <sub>2</sub> ) à pression atmosphérique en fonction de $T$ en négligeant H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ArH et ArH <sup>+</sup> . . . . .	125
II.2.17	Évolutions de la composition à l'ETL d'un mélange (0,8Ar, 0,2H <sub>2</sub> ) à pression atmosphérique en fonction de $T$ en tenant compte de H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ArH et ArH <sup>+</sup> . . . . .	126
II.2.18	Émission homogène à l'ETL à l'ordre (1) autour de 386 nm de Si-O <sub>2</sub> . . . . .	127
II.2.19	Émission homogène à l'ETL à l'ordre (1) autour de 777,3 nm de Si-O <sub>2</sub> . . . . .	127
II.2.20	Émission homogène par morceau à l'ETL à l'ordre (1) autour de 308,7 nm d'un alliage Al-Si-Mg-Ti. . . . .	129
II.3.1	Schéma de la transmission d'une impulsion laser par une lentille convergente. . . . .	132
II.3.2	Rendu de l'outil interfacé d'estimation de l'éclairement laser focalisé. . . . .	133
II.3.3	Situation physique traitée par le code THERMOPiLAE. . . . .	135
II.3.4	Distribution initiale des densités en e <sup>-</sup> et Al <sup>+</sup> . . . . .	140
II.3.5	Distribution initiale de la température électronique. . . . .	140
II.3.6	Évolution temporelle de la densité de flux d'énergie au travers du PIL. . . . .	141
II.3.7	Évolution temporelle de la densité en aluminium neutre au travers du PIL. . . . .	141
II.3.8	Évolution temporelle de la température au travers du PIL. . . . .	141
II.3.9	Évolution temporelle de la densité électronique au travers du PIL. . . . .	142
III.1.1	Luminances spectrales des deux sources de calibration utilisées. . . . .	150
III.1.2	Efficacité quantique des caméras utilisées. . . . .	150
III.1.3	Visuels des deux chambres à vide utilisées. . . . .	151
III.1.4	Schéma du montage A d'imagerie par Schlieren cohérent. . . . .	152
III.1.5	Schéma du montage B d'imagerie par Schlieren thermique. . . . .	153
III.1.6	Schéma du montage C pour l'acquisition spectrale large bande. . . . .	154
III.1.7	Schéma du montage D pour la profilométrie de couches minces en laboratoire. . . . .	155

III.1.8	Schéma du montage E pour la profilométrie de couches minces en tokamak. . . . .	155
III.1.9	Schéma du montage F pour la détection d'éléments légers dans une matrice lourde. . . . .	156
III.1.10	Schéma du montage G de double impulsion en configuration perpendiculaire. . . . .	157
III.1.11	Schéma du montage H de double impulsion en configuration coaxiale. . . . .	158
III.1.12	Décalage temporel du montage H pour une différence de marche de 65 cm. . . . .	158
III.1.13	Décalage temporel du montage H pour une différence de marche de 8 cm. . . . .	158
III.1.14	Clichés d'estimation de la coaxialité du montage H. . . . .	159
III.2.1	Clichés de la surface d'un échantillon d'Al à mesure des irradiations laser. . . . .	162
III.2.2	Cliché d'un cratère résultant de 3200 tirs laser cumulés sur cible d'Al. . . . .	162
III.2.3	Clichés de la surface d'un échantillon de W à mesure des irradiations laser. . . . .	163
III.2.4	Cliché de l'éjection de matière observée sur cible d'Al dans l'air. . . . .	163
III.2.5	Clichés de l'expansion du front de choc d'un PIL d'Al dans l'air. . . . .	164
III.2.6	Clichés de l'expansion du front de choc d'un PIL d'Al dans l'HELID-S. . . . .	164
III.2.7	Clichés de l'expansion du front de choc d'un PIL d'Al dans l'Ar. . . . .	164
III.2.8	Schéma de principe de la relève des rayons du front de choc. . . . .	165
III.2.9	Rapport d'aspect du front de choc d'un PIL de W dans l'air en fonction de $\varphi_{las}$ . . . . .	165
III.2.10	Évolutions de $R_{\perp}$ , $R_{\parallel}$ , $u_{\perp}$ et $u_{\parallel}$ pour un PIL d'Al dans l'air. . . . .	166
III.2.11	Clichés des structures internes d'un PIL de W dans l'air. . . . .	169
III.2.12	Clichés de l'expansion du front de choc d'un PIL de W dans l'air. . . . .	170
III.2.13	Clichés de l'aérodynamique d'un PIL de W dans l'air. . . . .	171
III.2.14	Filtrage de Canny sur la dynamique d'un PIL de W dans l'air. . . . .	172
III.2.15	Évolution temporelle de $R_{\parallel}$ pour un PIL de W dans l'air. . . . .	172
III.2.16	Évolution temporelle de $R_{\perp}$ pour un PIL de W dans l'air. . . . .	172
III.2.17	Visuel global des sorties de l'algorithme de suivi de front de choc. . . . .	173
III.2.18	Cartographie temporelle de la position du front de choc d'un PIL de W dans l'air. . . . .	174
III.2.19	Dérivée temporelle de la figure III.2.18. . . . .	175
III.2.20	Valeur absolue de la dérivée temporelle de la figure III.2.19. . . . .	175
III.2.21	Évolutions temporelles de la vitesse et de la décélération d'expansion du front de choc d'un PIL de W dans l'air. . . . .	176
III.2.22	Bilan comparatif des vitesses mesurées sur W avec le modèle de Jones dans l'air et plusieurs dynamiques obtenues à l'aide du code ECHREM. . . . .	177
III.3.1	Diagramme d'énergie des 773 niveaux de W et $W^+$ sur [0, 18] eV. . . . .	180
III.3.2	Spectre large bande de W à pression atmosphérique d'Ar. . . . .	181
III.3.3	Identification spectrale et comparaison des figures III.3.2, III.3.4 et III.3.5. . . . .	181
III.3.4	Dynamique de l'émission de W à pression atmosphérique d'Ar autour de $\lambda_{H\beta}$ . . . . .	182
III.3.5	Dynamique de l'émission de W à pression atmosphérique d'Ar autour de $\lambda_{H\alpha}$ . . . . .	182
III.3.6	Influence des fractions molaires sur l'émission de H dans W. . . . .	183
III.3.7	Influence de la densité électronique sur l'émission de H dans W. . . . .	184
III.3.8	Influence de la température sur l'émission de H dans W. . . . .	184
III.3.9	Diagramme d'énergie des 411 niveaux de Al et $Al^+$ sur [0, 25] eV. . . . .	185
III.3.10	Spectre large bande de Al à pression atmosphérique d'Ar. . . . .	185
III.3.11	Dynamique de l'émission de Al à pression atmosphérique d'Ar autour de $\lambda_{H\beta}$ . . . . .	186
III.3.12	Dynamique de l'émission de Al à pression atmosphérique d'Ar autour de $\lambda_{H\alpha}$ . . . . .	186
III.3.13	Influence des fractions molaires sur l'émission de H dans Al. . . . .	187
III.3.14	Influence de la densité électronique sur l'émission de H dans Al. . . . .	187
III.3.15	Influence de la température sur l'émission de H dans Al. . . . .	188
III.3.16	Diagramme d'énergie de Be et $Be^+$ sur [0, 310] eV. . . . .	189
III.3.17	Diagramme d'énergie de Be et $Be^+$ sur [0, 27] eV. . . . .	189
III.3.18	Spectre large bande de Be à pression atmosphérique d'Ar. . . . .	189
III.3.19	Dynamique de l'émission de Be à pression atm. d'Ar autour de $\lambda = 289$ nm. . . . .	190
III.3.20	Dynamique de l'émission de Be à pression atm. d'Ar autour de $\lambda = 313$ nm. . . . .	190



III.3.21	Dynamique de l'émission de Be à pression atm. d'Ar autour de $\lambda_{H\delta}$ et $\lambda_{H\gamma}$ . . . . .	191
III.3.22	Dynamique de l'émission de Be à pression atm. d'Ar autour de $\lambda_{H\beta}$ . . . . .	191
III.3.23	Dynamique de l'émission de Be à pression atm. d'Ar autour de He I 587,56 nm. . . . .	192
III.3.24	Dynamique de l'émission de Be à pression atm. d'Ar autour de $\lambda_{H\alpha}$ . . . . .	192
III.3.25	Influence des fractions molaires sur l'émission de H dans Be. . . . .	193
III.3.26	Influence de la densité électronique sur l'émission de H dans Be. . . . .	193
III.3.27	Influence de la température sur l'émission de H dans Be. . . . .	193
III.4.1	Cliché à l'échelle macroscopique de l'échantillon W-CuCrZr. . . . .	196
III.4.2	Cliché MEB du revêtement de W visible sur la figure III.4.1. . . . .	196
III.4.3	Cliché MEB du revêtement de W après 175 impulsions laser. . . . .	197
III.4.4	Cliché MEB du revêtement de W après 4000 impulsions laser. . . . .	197
III.4.5	Profondeurs et rayons d'ablation pour du W massif et du W déposé par PVD. . . . .	198
III.4.6	Suivis des transitions du tableau III.4.1 pendant 1000 tirs. . . . .	199
III.4.7	Évolutions du rayon d'ablation et de la valeur de $N_d$ en fonction de $\varphi_{las}$ . . . . .	200
III.4.8	Photographie du tokamak WEST. . . . .	201
III.4.9	Photographie de l'enceinte de conditionnement du bras d'inspection AIA. . . . .	201
III.4.10	Photographie du dispositif fibré à l'extrémité du bras AIA au sein de WEST. . . . .	202
III.4.11	Dynamique tir à tir sur $MB_4$ de l'émission sur l'intervalle [243,51, 255,99] nm. . . . .	203
III.4.12	Dynamique tir à tir sur $MB_4$ de l'émission sur l'intervalle [321,01, 332,99] nm. . . . .	204
III.4.13	Dynamique tir à tir sur $MB_4$ de l'émission sur l'intervalle [345,93, 358,14] nm. . . . .	204
III.4.14	Dynamique tir à tir sur $MB_4$ de l'émission sur l'intervalle [423,40, 435,50] nm. . . . .	205
III.4.15	Évolution des maximas de luminance spectrale des transitions d'intérêt relevés sur les figures III.4.11, III.4.12, III.4.13 et III.4.14. . . . .	205
III.4.16	Évolutions tir à tir des densités en neutres présents dans le PIL. . . . .	207
III.4.17	Évolutions tir à tir des densités en ions présents dans le PIL. . . . .	207
III.4.18	Évolutions tir à tir des fractions molaires élémentaires de l'échantillon $MB_4$ . . . . .	207
III.4.19	Évolutions tir à tir des fractions massiques élémentaires de l'échantillon $MB_4$ . . . . .	207
III.5.1	Émission autour de $\lambda_{H\alpha}$ d'un PIL d'Al dans différents gaz à pression atm. . . . .	210
III.5.2	Émission autour de $\lambda_{H\alpha}$ d'un PIL d'air à deux niveaux de pression. . . . .	210
III.5.3	Profils de concentrations en Al, O, C et D obtenus par NRA de l'échantillon $Al_{IT}$ . . . . .	212
III.5.4	Profil théorique de concentration en D de l'échantillon $Al_{FI}$ . . . . .	212
III.5.5	Comparaison de l'émission de $H\alpha$ d'un PIL généré sur un échantillon d'Al témoin et sur $Al_{IT}$ à 0,5 Pa et 2 Pa. . . . .	212
III.5.6	Comparaison de l'émission de $H\alpha$ d'un PIL généré sur un échantillon d'Al témoin et sur $Al_{IT}$ à $10^{-4}$ Pa et $10^{-5}$ Pa. . . . .	212
III.5.7	Comparaison de l'émission d'un PIL d'Al témoin avec un calcul à l'ETL. . . . .	213
III.5.8	Comparaison de l'émission d'un PIL généré sur $Al_{IT}$ avec un calcul à l'ETL. . . . .	213
III.5.9	Évolutions des ratios d'émission léger/matrice au fur et à mesure des tirs pour les échantillons témoins et $Al_{IT}$ à $10^{-4}$ Pa. . . . .	214
III.5.10	Évolutions des ratios d'émission léger/matrice au fur et à mesure des tirs pour les échantillons témoins et $Al_{IT}$ à $10^{-5}$ Pa. . . . .	214
III.5.11	Répartition d'éclairement laser de la source UL222511. . . . .	215
III.5.12	Suivis de 656,16 nm et de Cu I 515,32 nm pour plusieurs centaines de tirs sur l'échantillon $Al_{FI}$ dans différentes conditions d'éclairement. . . . .	216
III.5.13	Clichés MEB de différents cratères sur l'échantillon témoin Pd-Ti-Si et un échantillon implanté en D (Pd-Ti/D-Si). . . . .	219
III.5.14	Clichés MEB de la structure en périphérie d'un cratère résultant de 10 tirs sur l'échantillon témoin Pd-Ti-Si et un échantillon implanté en D (Pd-Ti/D-Si). . . . .	220
III.5.15	Comparaison transversale des spectres obtenus au tir N° 1 sur Si, TA6V, Pd-Ti-Si et Pd-Ti/T-Si sous argon à pression atmosphérique. . . . .	223
III.5.16	Évolution tir à tir de l'émission de Pd-Ti/T-Si à pression atm. d'Ar. . . . .	223

III.5.17	Comparaison normalisée obtenue au tir N° 1 sur Pd-Ti-Si (échantillon témoin) et Pd-Ti/T-Si (échantillon tritié) à pression atmosphérique d'Ar. . . . .	224
III.5.18	Comparaison normalisée obtenue sur Pd-Ti/T-Si (échantillon tritié) à pression atmosphérique d'Ar. . . . .	224
III.5.19	Évolutions en fonction de la température des densités d'espèce à l'ETL d'un mélange de composition $\mathcal{C}_{Ar-TA6V}$ à pression atmosphérique. . . . .	225
III.5.20	Évolutions en fonction de la température des densités d'espèce à l'ETL d'un mélange de composition $\mathcal{C}_{Ar-PdTiSi-H-T}$ à pression atmosphérique. . . . .	225
III.5.21	Comparaison de l'émission du TA6V au tir N° 1 avec un calcul à l'ETL. . . . .	226
III.5.22	Comparaison de l'émission de Pd-Ti/T-Si au tir N° 1 avec un calcul à l'ETL. . . . .	226
III.6.1	Schéma de situation expérimentale en configuration DP perpendiculaire. . . . .	230
III.6.2	Imagerie spectrale, ROI et spectres associés à $t = 40$ ns en DP $\perp$ sur Al. . . . .	231
III.6.3	Imagerie spectrale, ROI et spectres associés à $t = 140$ ns en DP $\perp$ sur Al. . . . .	231
III.6.4	Imagerie spectrale, ROI et spectres associés à $t = 380$ ns en DP $\perp$ sur Al. . . . .	231
III.6.5	Imagerie spectrale, ROI et spectres associés à $t = 480$ ns en DP $\perp$ sur Al. . . . .	231
III.6.6	Évolutions de $n_e$ en SP et DP $\perp$ sur Al dans l'air pour $H = 0$ mm. . . . .	233
III.6.7	Évolutions de $n_e$ en SP et DP $\perp$ sur Al dans l'air pour $H = 1$ mm. . . . .	233
III.6.8	Évolutions de $n_e$ en SP et DP $\perp$ sur W dans l'air pour $H = 1$ mm. . . . .	233
III.6.9	Calorimétrie en transmission (DP $\perp$ ) de la seconde impulsion ( $\lambda_{las,2} = 532$ nm). . . . .	235
III.6.10	Émission brute et émission nette d'un PIL d'Al en SP et DP $\parallel$ . . . . .	237
III.6.11	Influence nette de la configuration DP sur un PIL d'air picoseconde. . . . .	239
III.6.12	Influence de l'énergie contenue dans les impulsions $f$ et $s$ dans l'air ambiant. . . . .	239
III.6.13	Influence de $\Delta t_{1-2}$ sur l'émission un PIL d'air picoseconde. . . . .	240
III.6.14	Influence nette de $\Delta t_{1-2}$ sur l'émission un PIL picoseconde dans l'air ambiant. . . . .	240
III.6.15	Comparaison de l'émission d'Al dans l'air en SP et DP $\parallel$ . . . . .	242
III.6.16	Diagramme de Saha-Boltzmann obtenu en configuration $f42s42$ à $\Delta t_{1-2} \approx 2$ ns. . . . .	243
III.6.17	Diagrammes de Saha-Boltzmann sur Al en SP et DP $\parallel$ à $\Delta t_{1-2} \approx 2$ ns. . . . .	244
III.6.18	Comparaison de l'émission d'Al dans l'air en SP avec un calcul à l'ETL. . . . .	245
III.6.19	Comparaison de l'émission d'Al dans l'air en DP $\parallel$ avec un calcul à l'ETL. . . . .	245
III.6.20	Évolutions temporelles de $T$ en SP et DP $\parallel$ sur Al dans l'air. . . . .	246
III.6.21	Évolutions temporelles de $n_e$ en SP et DP sur Al dans l'air. . . . .	246
III.6.22	Évolutions temporelles de $p \approx 2n_e k_B T$ en SP et DP $\parallel$ sur Al dans l'air. . . . .	247
III.6.23	Profondeurs d'ablation sur Al pour toutes les configurations à $\Delta t_{1-2} \approx 2$ ns. . . . .	249
III.6.24	Profondeurs d'ablation sur Al pour toutes les configurations à $\Delta t_{1-2} \approx 200$ ps. . . . .	249
III.6.25	Topologies des cratères sur Al résultant de 300 dépôts laser en SP et DP $\parallel$ . . . . .	249
III.6.26	Comparaison de l'émission de W dans l'air en SP et DP $\parallel$ ( $t = 250$ ns). . . . .	250
III.6.27	Comparaison de l'émission de W dans l'air en SP et DP $\parallel$ ( $t = 1550$ ns). . . . .	251
III.6.28	Évolutions temporelles de $n_e$ en SP et DP $\parallel$ sur W dans l'air pour $\Delta t_{1-2} \approx 2$ ns. . . . .	252
III.6.29	Évolutions temporelles de $n_e$ en SP et DP $\parallel$ sur W dans l'air pour $\Delta t_{1-2} \approx 200$ ps. . . . .	252
III.6.30	Cliché d'un cratère obtenu sur W en configuration SP ( $f42s0$ ). . . . .	253
III.6.31	Profil d'ablation d'un cratère obtenu sur W en configuration SP ( $f42s0$ ). . . . .	253
III.6.32	Diagramme des taux d'ablation obtenus sur W en régimes SP et DP $\parallel$ . . . . .	253
A.1	Cliché microscopique de l'état de surface du DURAL. . . . .	263
A.2	Cliché microscopique de l'état de surface du tungstène ITER. . . . .	263
A.3	Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon de Be. . . . .	263
A.4	Cliché microscopique de l'état de surface du tungstène déposé par PVD. . . . .	263
A.5	Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon $MB_4$ . . . . .	264
A.6	Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon $Al_{IT}$ . . . . .	264
A.7	Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon $Al_{FI}$ . . . . .	264
A.8	Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon de silicium. . . . .	264
A.9	Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon de TA6V. . . . .	265

A.10	Cliché microscopique de l'état de surface d'un échantillon de Pd-Ti/D-Si. . . . .	265
B.1	Clichés comparatifs en strioscopie thermique illustrant l'influence de la distance focale sur la géométrie du point de focalisation dans l'air ambiant à énergie fixée.	268
B.2	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (3,11 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ ( $f = 100 \text{ mm}$ ). . . . .	269
B.3	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ ( $f = 150 \text{ mm}$ ). . . . .	270
B.4	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (3,5 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$ ( $f = 300 \text{ mm}$ ). . . . .	271
B.5	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$ ( $f = 300 \text{ mm}$ ). . . . .	272
B.6	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (2,6 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$ ( $f = 300 \text{ mm}$ ). . . . .	273
B.7	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ (surface plane de petites dimensions). . . . .	275
B.8	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ (surface plane de grandes dimensions). . . . .	276
B.9	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ (surface semi concave). . . . .	277
B.10	Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ (surface entièrement concave). . . . .	278

# Liste des tableaux

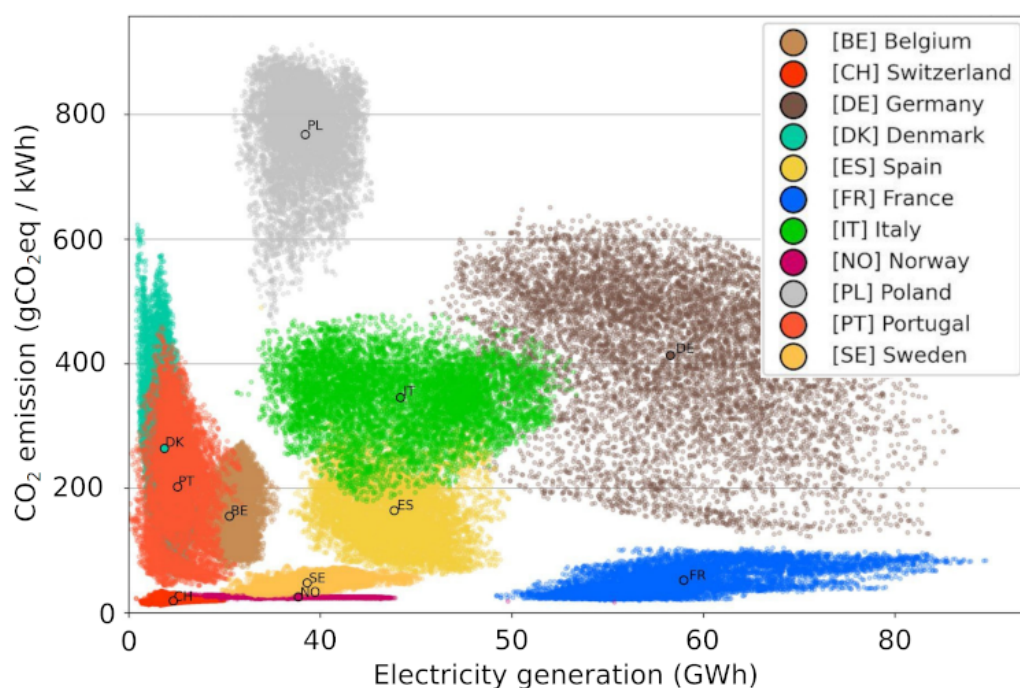
I.0.1	Liste des paramètres expérimentaux de dépôt laser sur cible solide. . . . .	36
I.2.1	Tableau synthétique des principaux seuils d'ablation théoriques et mesurés. . . .	72
I.2.2	Tableau synthétique des principaux critères d'ETL reportés dans la littérature. . .	75
I.3.1	Tableau des propriétés thermophysiques (à l'état solide) des métaux étudiés. . . .	83
I.3.2	Séries d'émission de l'atome d'hydrogène. . . . .	86
I.3.3	Tableau des transitions de la série de Balmer de H, D et T. . . . .	86
I.3.4	Tableau des LOD en LIBS SP des principaux matériaux d'intérêt pour la fusion. . .	90
I.3.5	Tableau des LOD en LIBS DP des principaux matériaux d'intérêt pour la fusion. . .	92
II.2.1	Réactions générées par MERLIN pour un plasma de CO <sub>2</sub> ( $x_{CO_2} = 1$ ). . . . .	107
II.2.2	Tableau des $x_X$ d'un plasma de CO <sub>2</sub> ( $x_{CO_2} = 1$ ) à l'ETL. . . . .	108
II.2.3	Nombre de transitions modélisables pour Be, Al et W (I et II) dans le vide. . . .	123
II.2.4	Conditions de comparaison pour la modélisation de l'émission de Si-O <sub>2</sub> . . . . .	127
II.2.5	Conditions de comparaison pour la modélisation de l'émission de l'alliage d'Al. . .	128
III.1.1	Tableau récapitulatif des sources laser utilisées ainsi que de leur $M_{las}^2$ . . . . .	149
III.1.2	Tableau récapitulatif des paramètres de synchronisation du montage A. . . . .	153
III.1.3	Tableau récapitulatif des paramètres de synchronisation du montage C. . . . .	154
III.1.4	Tableau récapitulatif des paramètres de synchronisation du montage F. . . . .	156
III.1.5	Tableau récapitulatif des paramètres de synchronisation du montage G. . . . .	157
III.2.1	Valeurs de $u_{\perp}$ pour W et Al dans différentes atmosphères à $t = 20$ ns et $t = 260$ ns.	167
III.2.2	Valeurs de $u_{\parallel}$ pour W et Al dans différentes atmosphères à $t = 20$ ns et $t = 260$ ns.	167
III.4.1	Transitions de W I, Cr I et Cu I choisies sur [502,75, 507,75] nm. . . . .	198
III.4.2	Transitions étudiées dans le cadre des manipulations sur WEST. . . . .	203
III.4.3	Tableau des $Q_X$ , $E_{io}$ et $M_X$ des éléments étudiés sur WEST. . . . .	206
III.5.1	Tableau récapitulatif des caractéristiques du processus de diffusion de $X_1 \equiv H$ et $X_1 \equiv T$ dans $X_2 \equiv Pd$ , Ti et Si à $T = 293$ K pendant $\tau_d = 1$ heure. . . . .	218
III.5.2	Tableau récapitulatif des caractéristiques du processus de diffusion de $X_1 \equiv H$ et $X_1 \equiv T$ dans $X_2 \equiv Pd$ , Ti et Si à $T = 573$ K pendant $\tau_d = 1$ heure. . . . .	218
III.5.3	Tableau des $n_{e,min}(X)$ afin d'obtenir un plasma de $X$ à l'ETL ( $T_e = 8000$ K). . .	220
III.5.4	Temps caractéristiques d'un PIL de Si, Ti, H-T ou Ar. . . . .	221
III.5.5	Transitions étudiées lors de la campagne LIBS3H. . . . .	222
III.6.1	Conditions expérimentales testées pour la campagne DP $\perp$ . . . . .	231
III.6.2	Transitions étudiées lors des manipulations en DP $\perp$ . . . . .	232
III.6.3	Tableau des $\alpha_j^{\lambda_{las},2}$ obtenues en DP $\perp$ sur Al dans l'air. . . . .	235
III.6.4	Transitions de Al étudiées lors des manipulations en DP $\parallel$ . . . . .	241
III.6.5	Densités à l'ETL d'un alliage DURAL à $t = 850$ ns en SP et DP $\parallel$ à $\Delta t_{1-2} \approx 2$ ns.	246
III.6.6	Valeurs obtenues pour $T$ , $n_e$ et $p$ à $t = 850$ ns sur Al en régime SP et DP $\parallel$ . . .	248
III.6.7	Transitions de W étudiées lors des manipulations DP $\parallel$ . . . . .	250

C.1	Tableau récapitulatif des 131 transitions de W I et W II tabulées sur l'intervalle spectral [480,35, 492,12] nm de la figure III.3.3. . . . . .	281
C.2	Tableau récapitulatif des 33 transitions de W I et W II tabulées sur l'intervalle spectral [652,5, 660] nm de la figure III.3.3. . . . . .	282
C.3	Tableau récapitulatif des 33 transitions de Al I et Al II tabulées sur l'intervalle spectral [480,35, 492,12] nm de la figure III.3.11. . . . . .	283
C.4	Tableau récapitulatif des 7 transitions de Al I et Al II tabulées sur l'intervalle spectral [652,5, 660] nm de la figure III.3.12. . . . . .	283
C.5	Tableau récapitulatif des 155 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [257,06, 321,46] nm de la figure III.3.19. . . . . .	286
C.6	Tableau récapitulatif des 89 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [392,08, 455,46] nm de la figure III.3.21. . . . . .	288
C.7	Tableau récapitulatif des 121 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [454,62, 517,38] nm de la figure III.3.22. . . . . .	290
C.8	Tableau récapitulatif des 42 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [539,55, 601,93] nm de la figure III.3.23. . . . . .	291
C.9	Tableau récapitulatif des 96 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [624,67, 686,95] nm de la figure III.3.24. . . . . .	293

# Introduction générale

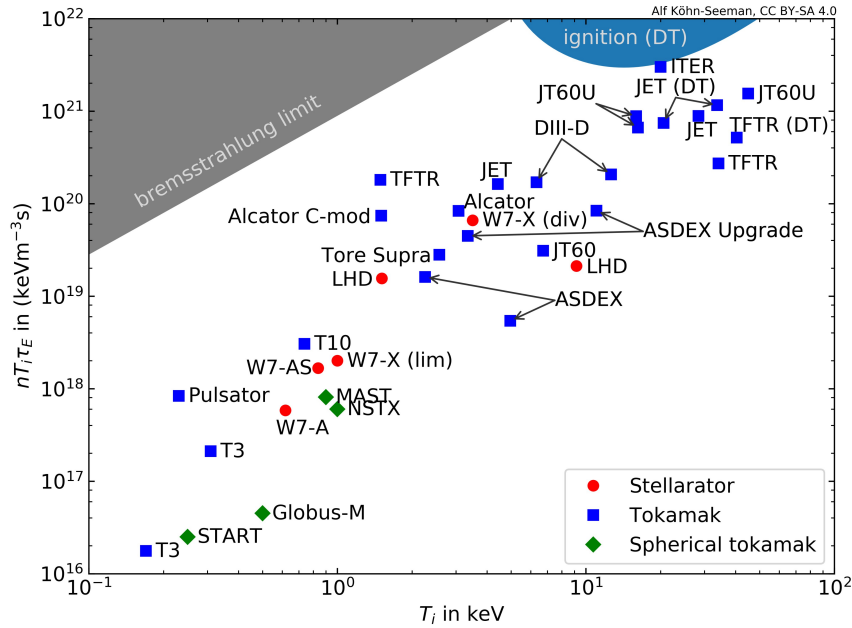
## Contexte

Depuis le XVIII<sup>e</sup> siècle, la succession de plusieurs ruptures technologiques a entraîné des changements sociétaux majeurs menant à l'augmentation continue des besoins énergétiques mondiaux. Plus contemporanément, à l'ère du numérique et de la démocratisation de l'automobile électrique, les besoins énergétiques mondiaux vont inévitablement continuer d'augmenter. Ainsi, la consommation énergétique annuelle a augmenté d'environ 400% depuis 1965 à nos jours [296]. La problématique écologique force à considérer dans le détail la manière dont nous produisons et utilisons l'énergie. L'enjeu de demain est de réduire au maximum notre empreinte carbone ; l'objectif est donc de se situer à basses ordonnées sur un diagramme tel que celui de la figure 1. Si les productions polonaise et allemande souffrent de l'usage massif de combustibles fossiles (notamment le charbon), les productions suisse et norvégienne, bien mieux positionnées, sont caractérisées par une forte proportion d'hydraulique. Le positionnement favorable de la France s'explique quant à lui par son important parc nucléaire.



**FIGURE 1** – Émission en CO<sub>2</sub> équivalent en fonction de l'énergie produite par pays européen sur l'année civile 2021 [20].

Ce parc nucléaire, dans le cadre de son implantation industrielle dédiée à la production électrique, est entièrement constitué de réacteurs à eau pressurisée. Ce genre de dispositif permet d'opérer la fission par collision neutronique d'éléments lourds tels que l'uranium enrichi. Bien qu'aujourd'hui avantageuse, cette technologie présente tout de même des limitations à moyen et long terme dont notamment l'approvisionnement en combustible et la gestion des déchets. L'alternative d'un nucléaire encore plus écologique fait, depuis les années 1940, l'objet de nombreux travaux. L'abondance du combustible et la réduction de la quantité de déchets actifs (ainsi que de leur période de demi-vie) font de la fusion un candidat idéal pour le nucléaire de demain.



**FIGURE 2** – Produit triple densité, température ionique, temps de confinement ( $n \times T_i \times \tau_E$ , critère de Lawson) assimilable à une énergie volumique produite sur une durée de fonctionnement d'un réacteur à fusion en fonction de la température ionique. Bilan et projection de 1968 à 2040 sur l'ensemble du continent eurasiatique (hors Chine) [177].

L'idée d'opérer la fusion d'éléments légers tels que les isotopes de l'hydrogène ( $^2\text{H}$  et  $^3\text{H}$ , respectivement appelés "deutérium" et "tritium", de symbole D et T) dans un plasma confiné par un champ magnétique à l'intérieur d'une chambre toroïdale (appelée tokamak) a fait l'objet d'un brevet en 1946. La figure 2 expose l'évolution des points de fonctionnement du premier tokamak opérationnel (1968, réacteur T3, Moscou, Russie) en passant par Tore Supra (aujourd'hui dénommé WEST, Cadarache, France) et JET (Culham, Royaume-Uni) pour finir par une projection concernant ITER (début de projet 2001, premier plasma horizon 2030, Cadarache, France). L'après ITER est déjà prévu à travers le projet DEMO qui vise à une préindustrialisation de la technologie horizon 2050. En effet, tout indique que les progrès technologiques réalisés au cours du demi siècle dernier nous mènent vers une technologie dont le rendement en fonctionnement tend à devenir positif.

Lorsque le réacteur est en opération, un grand nombre de phénomènes physiques ont lieu conjointement, entraînant des couplages complexes encore aujourd'hui mal compris. En effet, certaines analyses post-opération ont mis en évidence d'importantes disparités relatives à l'état de surface et la composition selon la localisation spatiale dans la chambre torique de la tuile de paroi (aussi appelées composant face au plasma ou PFC pour *Plasma Facing Component*) [22]. Ceci expose le fait que l'érosion des PFC (pulvérisation de W), la co-déposition d'impuretés diverses (N, O) mais aussi d'éléments constitutifs de sondes internes (Ag, B, C, Cu, Mo, Ni), l'implantation, la diffusion et le piégeage de D, T et He mènent à de forts gradients au sein même du tokamak. De telles altérations chimiques entraînent des modifications substantielles des propriétés thermomécaniques des PFC. Puisque les interactions du plasma de D-T avec les parois jouent un rôle majeur quant à la stabilité globale du dispositif, des besoins en caractérisation et diagnostic des PFC sont aujourd'hui nécessaires. La spectroscopie sur plasma induit par laser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) répond à de nombreuses contraintes techniques et scientifiques. Cette méthode d'analyse élémentaire offre notamment la possibilité d'effectuer un diagnostic *in situ* permettant de dresser un profil de concentration d'espèces. Ce profil permet une description en surface (couche de redéposition) mais aussi en volume (contamination isotopique de la matrice lourde constituant le PFC).

## Problématique et objectifs

Il convient de différencier le plasma D-T généré au sein du tokamak (associé à la famille des plasmas "chauds" dont les densité et température électroniques sont respectivement de l'ordre de  $n_e \approx 10^{19} \text{ m}^{-3}$  et  $T_e \approx 10^8 \text{ K}$ ) avec le plasma induit par laser (PIL, plasmas "froids",  $n_e \approx 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $T_e \approx 10^4 \text{ K}$ ) généré localement sur le PFC pour son analyse (voir figure 3). Un PIL est généré suite à la focalisation d'une impulsion laser de puissance sur une cible en phase solide, liquide ou gazeuse. Une violente détente intervient conduisant à l'expansion hypersonique d'une onde de choc [32]. Si la cible est solide, le dépôt laser engendre une ablation et donc la formation d'un cratère micrométrique. Un PIL est un objet millimétrique, dont l'évolution aérodynamique et l'émission présentent des propriétés intrinsèquement liées à la cible [218]. L'émission permettant l'analyse de cette cible résulte d'une cinétique chimique complexe fortement instationnaire reposant sur des processus collisionnels et radiatifs [176].

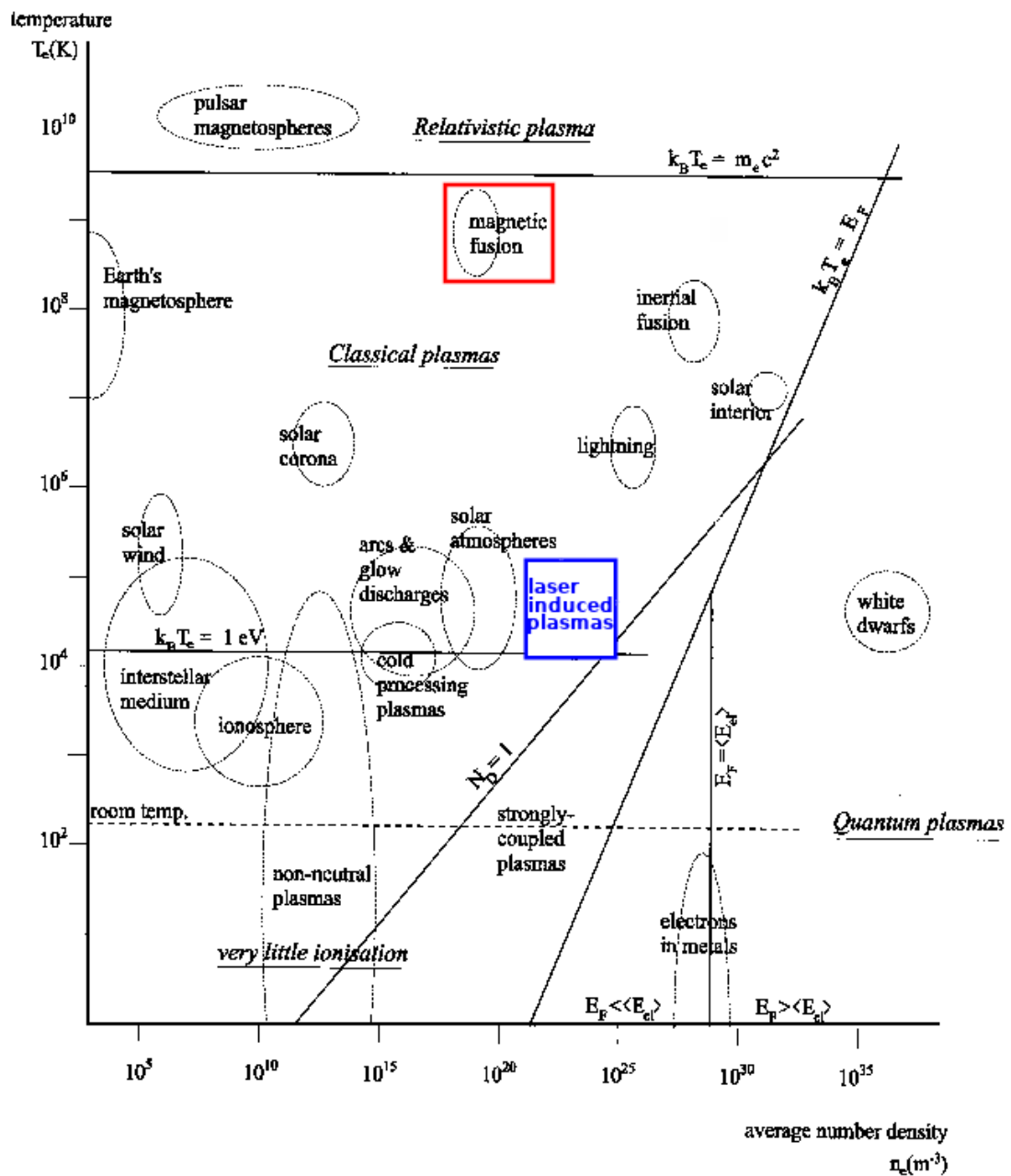


FIGURE 3 – Diagramme  $n_e - T_e$  des principaux plasmas (tiré de [258]). Les rectangles rouge et bleu indiquent respectivement les plasmas de fusion et les PIL.



Malgré son large domaine d'applications, la LIBS présente néanmoins certaines faiblesses qui peuvent s'avérer limitantes quant aux diagnostics de PFC. Nous pouvons notamment citer :

1. l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local permettant la quantification,
2. le caractère destructif du diagnostic,
3. les effets de matrice en cas d'éléments légers en faible quantité sondés dans une matrice lourde,
4. l'interaction laser-cible fortement dépendante de l'environnement d'analyse,
5. les limites de détection parfois contraignantes pour le diagnostic *in situ*.

Ces travaux de thèse visent à amener des éléments de réponse aux limitations citées plus haut selon les deux axes majeurs suivants.

- Le premier est d'établir une démarche scientifique basée conjointement sur la bibliographie et la modélisation contribuant à une compréhension fondamentale (majoritairement relative à la limitation N° 1) de la physique sous-jacente aux plasmas induits par laser.
- Le second axe a trait à la mise en place de dispositifs expérimentaux innovants offrant des solutions d'avenir à la LIBS en environnement tokamak. Ceci passe notamment par l'usage de sources laser spécifiques (limitation N° 2 et 3), l'expérimentation en environnements contrôlés (limitation N° 4), l'usage simultané de plusieurs sources laser, le dédoublement d'impulsion laser ou la bonne mise en œuvre de la profilométrie laser gaussienne (limitation N° 2 et 5).

## Plan de l'étude

Le présent mémoire de thèse, articulé en trois parties, fait office de synthèse de ces travaux de doctorat. La partie I est rédigée de manière à dresser un bilan le plus complet possible des moyens aujourd'hui connus de générer et d'observer un PIL. La partie II présente deux travaux numériques : l'un étant un outil adaptatif d'aide au diagnostic, l'autre étant un modèle d'absorption. En plus de présenter l'état de l'art et le socle théorique, ces deux premières parties s'appuient sur le premier axe évoqué plus haut. Vient enfin la partie III qui aborde le second axe. Nous y développons les aspects expérimentaux dans le détail : les protocoles, dispositifs, observations et interprétations y sont exposés.

La première partie est constituée de quatre chapitres. Le chapitre I.0 aspire à proposer une vision très générale de ce qu'est un PIL et de présenter la situation physique dont il est question dans l'ensemble de ce mémoire. Le chapitre I.1 fait un bilan des moyens d'observation d'un PIL. La caractérisation de l'endommagement de la cible solide, l'aérodynamique d'expansion du plasma et de son front de choc ainsi que les moyens d'observation de son émission y sont répertoriés. Le chapitre I.2 répertorie l'influence des principaux paramètres expérimentaux permettant de générer un PIL. Enfin, le chapitre I.3 dresse l'état de l'art de l'analyse LIBS des PFC.

Ce travail bibliographique permet d'établir un cadre pour ce qui est développé dans la seconde partie du document. Le chapitre II.1 rappelle les principaux processus élémentaires internes à la cinétique d'un PIL. Le chapitre II.2 est dédié à la présentation d'un modèle de calcul de spectre à l'équilibre thermodynamique local basé sur une cinétique fictive couplée à du transfert radiatif (MERLIN, MultiElemental Radiative equiLibrium emissioN). Nous y développons le socle théorique, les méthodes numériques mais aussi la validation du code. Le chapitre II.3 traite de la modélisation de l'absorption de photons par un PIL dans différentes configurations géométriques (THERMOPi-LAE, THERMOchemistry of Plasma absorbing LAsEr Energy). Après de brefs rappels sur l'optique gaussienne, le socle théorique et la méthodologie numérique y sont décrits.

Les moyens de modélisation de l'émission et de l'absorption présentés, la dernière partie du mémoire traite des travaux expérimentaux sur la plateforme PLEIADES (Plasmas by LasEr Irradiation AnD their Experimental Studies). Le chapitre III.1 dresse un bilan des possibilités de diagnostic

---

offertes par la plateforme ainsi que des dispositifs expérimentaux développés durant ces travaux de thèse. Le chapitre III.2 présente des résultats obtenus par imagerie à gradient d'indice ainsi qu'une méthodologie de traitement permettant l'obtention de champs de vitesse du front de choc. L'émission du tungstène, de l'aluminium ainsi que du béryllium principalement autour des longueurs d'onde caractéristiques de l'hydrogène est abordée de manière transversale dans le chapitre III.3. Le chapitre III.4 présente tous les travaux réalisés en simple impulsion sur des cibles à base de tungstène. Cela comprend de la détection d'interface sur cible multicouche ainsi que de la caractérisation de co-déposition réalisée *in situ* dans WEST. Le chapitre III.5 expose tous les travaux réalisés en simple impulsion en environnement contrôlé. Nous y développons la détection de deutérium dans une matrice d'aluminium et la caractérisation de cibles contenant du tritium. Enfin, le chapitre III.6 traite de la mise en œuvre de deux configurations double impulsion. Nous y évoquons les modifications des dynamiques d'émission, d'ablation mais aussi des paramètres physico-chimiques du PIL après absorption d'un second apport d'énergie. Ceci est réalisé dans le cadre de deux configurations géométriques : l'une orthogonale, l'autre coaxiale sur cibles d'aluminium et de tungstène.



---

Première partie

Panorama bibliographique



## Plasmas induits par laser : situation physique

**Résumé :** Ce bref chapitre introductif, résolument numéroté "Chapitre I.0", a pour but de poser la situation physique. Dans une démarche pédagogique, il permettra de répondre à des questions basiques telles que :

- *Qu'est ce qu'un plasma ?*,
- *Plus précisément, qu'est qu'un plasma induit par laser ?*,
- *Comment le génère-t-on ?* ou même,
- *Quelles sont les principales grandeurs à prendre en compte ?*

Tout en restant très général, nous présentons le mode opératoire de dépôt laser en donnant des ordres de grandeurs des paramètres expérimentaux majeurs.

Les plasmas peuvent être assimilés à des gaz ionisés. Leur nature peut être significativement différente selon le nombre d'électrons par unité de volume (la densité électronique  $n_e$ ) et la température électronique  $T_e$ . Il est courant de classer les plasmas dans un diagramme  $n_e - T_e$  (tel que celui exposé en figure 3). Avant de préciser les choses, il est important de comprendre pourquoi un tel diagramme permet de classer les principaux plasmas (nous renvoyons le lecteur vers l'ouvrage de J.M. Rax [261] pour plus de détails). Nous définissons deux grandeurs caractéristiques permettant la classification.

- L'énergie potentielle moyenne qui évalue le taux d'interaction coulombienne moyen  $\langle E_p \rangle$  disponible dans le volume plasma pour organiser le milieu de manière ordonnée (où  $e$  est la charge élémentaire,  $\pi$  est le nombre pi et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide).

$$\langle E_p \rangle \approx cste \times \frac{n_e^{4/3} e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{Eq. I.0.0.1})$$

- L'énergie cinétique moyenne  $\langle E_c \rangle$  qui évalue l'agitation thermique. Celle-ci est quantifiée selon le principe d'équipartition de l'énergie qui attribue une fraction de  $k_B T_e$  à chaque degré de liberté possible (avec  $k_B$  la constante de Boltzmann).

$$\langle E_c \rangle \approx cste \times k_B T_e \quad (\text{Eq. I.0.0.2})$$

Le paramètre plasma ou paramètre de couplage  $\Xi$  est défini comme étant le rapport entre les deux quantités ci-dessus.

$$\Xi = \frac{\langle E_p \rangle}{\langle E_c \rangle} \propto \frac{n_e^{1/3} e^2 \epsilon_0^{-1}}{k_B T_e} \propto N_D^{-2/3} \quad (\text{Eq. I.0.0.3})$$

Le rapport obtenu dépend du nombre  $N_D$  de particules chargées dans la sphère de Debye de rayon :

$$r_D = \left( \frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n e^2} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. I.0.0.4})$$

Deux cas de figures se présentent.

- L'énergie potentielle peut être prédominante ( $\Xi > 1$  et  $N_D < 1$ ). Ceci induit une organisation globale du plasma par interactions coulombiennes qui engendrent des structures atypiques de nature fluide ou même cristalline. On parle alors de plasmas fortement couplés ou corrélés.

- L'énergie cinétique peut être prédominante ( $\Xi < 1$  et  $N_D > 1$ ). Dans ce cas, nous avons affaire à un système où les effets collectifs (écranage) sont significatifs. On parle de plasmas faiblement couplés ou cinétiques. Il s'agit des plasmas auxquels nous nous intéressons dans le cadre de ces travaux de thèse.

La majorité des plasmas se situe dans le domaine  $N_D > 1$ . Au sein même de ce domaine, il est possible de segmenter une nouvelle fois en trois familles distinctes.

- Les plasmas naturels comme par exemple la foudre, l'ionosphère ou le vent solaire.
- Les plasmas chauds comme par exemple les plasmas de fusion (confinement magnétique en tokamak ou confinement laser pour la fusion inertielle).
- Les plasmas froids comme par exemple les décharges, les arcs stabilisés ou encore les plasmas induits par laser.

Ce dernier exemple de plasmas de laboratoire constitue précisément ce qui est abordé dans ce mémoire. L'analyse de la composition chimique d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide peut être réalisée de différentes manières. Parmi elles, nous avons la spectroscopie d'émission sur plasmas induits par laser (ou LIBS, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*). Cette méthode consiste à éclairer un milieu à l'aide d'une impulsion laser. Chaque milieu, quelle que soit sa phase, est caractérisé par une fluence seuil  $F_s$  (exprimée en  $\text{J m}^{-2}$ ) ou une densité de flux d'énergie seuil  $\varphi_s$  (exprimée en  $\text{W m}^{-2}$ ). De manière générale, plus la densité de la cible est élevée plus la fluence seuil est basse, ainsi :

$$\varphi_s(\text{solide}) < \varphi_s(\text{liquide}) < \varphi_s(\text{gaz}) \quad (\text{Eq. I.0.0.5})$$

Si les conditions de dépôt d'énergie ne permettent pas de dépasser ce seuil, aucune observation spectroscopique n'est possible car aucune émission n'a lieu. Afin d'obtenir un éclairage laser  $\varphi_{las} > \varphi_s$ , plusieurs paramètres expérimentaux interviennent. À ce titre, nous exposons en figure I.0.1 le schéma de principe opératoire. Nous y représentons la situation expérimentale accompagnée des paramètres clés dont nous dressons une liste dans le tableau I.0.1. Chaque paramètre est fourni avec des ordres de grandeur indicatifs. Les unités usuelles sont utilisées. Dans le cadre des travaux rapportés dans ce mémoire, les modalités expérimentales (renseignées dans le chapitre III.1) sont bien plus restreintes que les larges gammes indiquées.

Notation	Description	Gamme
$\tau_{las}$	Durée de l'impulsion laser	$10 \text{ fs} < \tau_{las} < 10 \text{ ns}$
$\lambda_{las}$	Longueur d'onde des photons laser	$200 \text{ nm} < \lambda_{las} < 2000 \text{ nm}$
$E_{las}$	Énergie* de l'impulsion laser	$0,1 \text{ mJ} < E_{las} < 10 \text{ J}$
$f_{las}$	Fréquence de répétition de la source laser	$1 \text{ Hz} < f_{las} < 10 \text{ GHz}$
$d_{las}$	Diamètre sur lentille du faisceau laser	$1 \text{ mm} < d_{las} < \sim 1 \text{ cm}$
$M_{las}^2$	Facteur de qualité du faisceau laser	$M_{las}^2 > 1$
$\theta_{las}$	Divergence du faisceau laser	$\theta_{las} > 0,1 \text{ mrad}$
$\Theta_{las}$	Qualité de pointage du faisceau laser	$\Theta_{las} > 1 \text{ } \mu\text{rad}$
$f$	Distance focale de la lentille convergente $L_{cv}$	$1 \text{ mm} < f < 10 \text{ m}$
$z_f$	Distance surface-point focal $L_{cv}$	$0 < z_f < \sim 10^{-3} \text{ mm}$

**Tableau I.0.1** – Liste des paramètres expérimentaux de dépôt laser sur cible solide.

\* : Nous précisons qu'il s'agit ici d'une valeur intégrée spatio-temporellement.

Une description paramétrique des claquages laser sur surfaces solides est proposée en chapitre I.2. L'approche analytique faisant intervenir les paramètres du tableau I.0.1 pour le calcul de l'éclairement de la surface est quant à elle développée dans le chapitre II.3. Dès lors que les conditions expérimentales sont réunies pour dépasser le seuil de claquage, nous générons un plasma induit par laser. Les mécanismes d'avalanche électronique menant au claquage dépendent de certains paramètres du tableau I.0.1.

De manière très synthétique, nous résumons dans les lignes qui suivent la succession de phénomènes multi-physiques intervenant à des échelles spatiales et temporelles multiples.

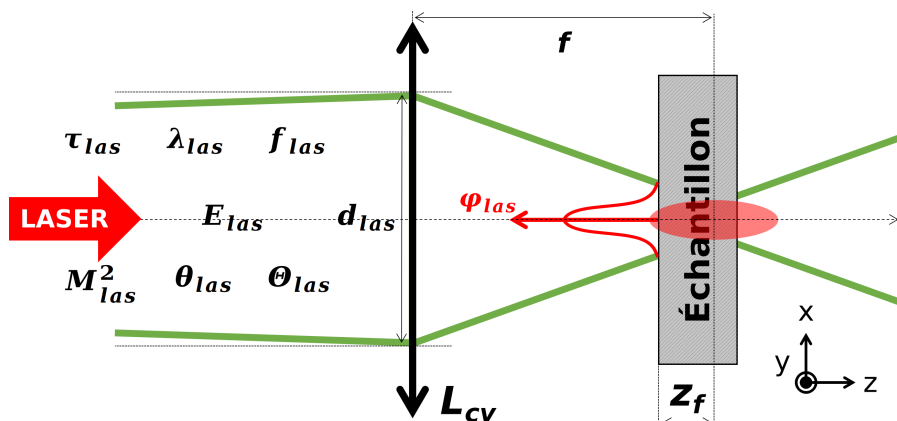


FIGURE I.0.1 – Schéma de principe méthodologique d'un dépôt d'énergie laser sur cible solide en vue de générer un PIL.

Dans les premières centaines de picosecondes après le dépôt de l'énergie laser, un échauffement local entraîne une forte perturbation du réseau cristallin constitutif de la cible solide. Les niveaux de pression atteints sont assez élevés pour permettre une importante détente menant à l'éjection hyper-sonique de particules et d'agglomérats hors de la structure du matériau. Cette détente, si la pression de l'atmosphère ambiante le permet, est suffisamment violente pour choquer le gaz environnant de la zone de dépôt laser. Une phase de relaxation intervient ensuite dès les premières nanosecondes post dépôt laser. Cette phase peut durer jusqu'à plusieurs dizaines de microsecondes. Premièrement, concernant l'ablation de la cible, un cratère ainsi qu'une couronne de redéposition sont formés. Leur géométrie respective est modifiée à mesure des impulsions laser. L'observation (dont les moyens expérimentaux sont présentés dans la section I.1.1 du chapitre I.1) de ces aspects constituent la caractérisation de la dynamique d'ablation laser. Ensuite, d'un point de vue aérodynamique, l'onde de choc se détache de la surface de contact pour suivre une expansion quasi-hémisphérique. Le plasma se détache de la surface solide, pour former ce qui est communément appelé un "pinceau" ou *plume*. Les moyens d'observations des aspects aérodynamiques sont détaillés dans la section I.1.2 du chapitre I.1. Enfin, l'émission du plasma induit par laser s'effectue à mesure de la relaxation. Tout d'abord, nous observons un rayonnement majoritairement électronique, intervient ensuite une émission ionique puis atomique pour enfin laisser place à du rayonnement d'origine moléculaire. Ces aspects constituent la grande majorité des résultats de ce mémoire de thèse. Nous dressons un bilan des moyens d'observations spectrales dans la section I.1.3 du chapitre I.1. De manière très simplifiée, et en guise de synthèse de ce bref chapitre 0, nous exposons en figure I.0.2 une vue en coupe de la situation physique plusieurs centaines de nanosecondes après le dépôt laser.

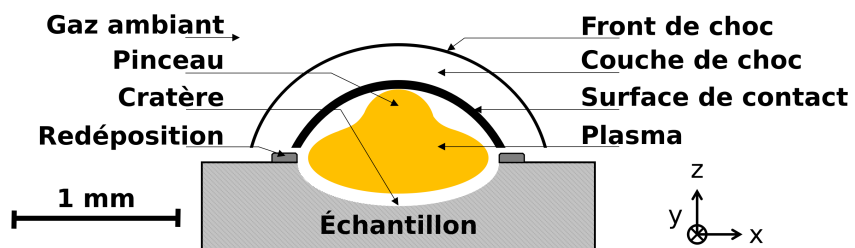


FIGURE I.0.2 – Schéma de la situation physique  $\approx 500$  ns après le dépôt laser.





---

# Chapitre I.1

## Moyens d'observation

### Sommaire

I.1.1	Diagnostics d'état de surface . . . . .	39
I.1.2	Imagerie à gradient d'indice . . . . .	44
I.1.3	Imagerie par spectroscopie optique . . . . .	49
I.1.3.a	Dispersion, collection et acquisition . . . . .	49
I.1.3.b	De l'imagerie à la spectroscopie . . . . .	54
I.1.3.c	Calibration en luminance spectrale . . . . .	58
I.1.3.d	Diagnostic plasma : obtention de $(n_e, T_e)$ . . . . .	59
I.1.3.e	Quantification élémentaire . . . . .	61

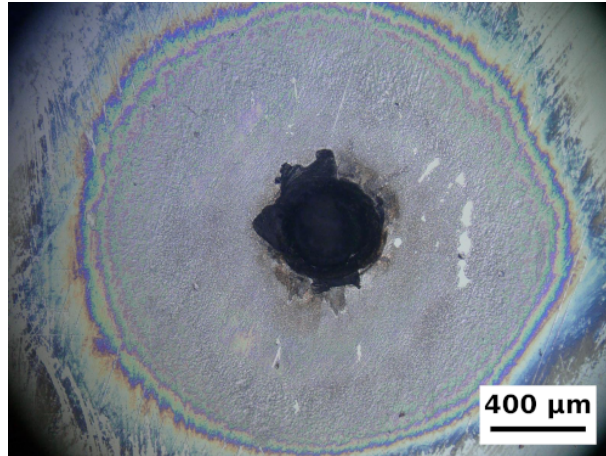
**Résumé :** Ce premier chapitre dresse un panorama des moyens expérimentaux permettant la caractérisation d'un PIL. L'idée est ici, à travers la présentation de résultats bibliographiques ciblés, de décrire de manière qualitative la dynamique générale d'un plasma induit par laser. Certaines notions et grandeurs brièvement mentionnées dans ce premier chapitre sont introduites plus en détail dans le chapitre I.2. Les trois grandes lignes de description sont les suivantes : premièrement la détérioration de la surface solide, ensuite l'aérodynamique d'expansion du plasma et de son onde de choc, enfin l'émission du PIL. Si ces trois champs d'étude sont présentés séparément, nous verrons qu'ils ne peuvent être considérés de manière isolée car l'émission spectrale résulte de la quantité de matière ablatée mais aussi de l'interaction du plasma avec son environnement d'expansion.

### I.1.1 Diagnostics d'état de surface

Cette première section vise à présenter les différents aspects de l'analyse de surface post-ablation laser à échelles spatiales décroissantes.

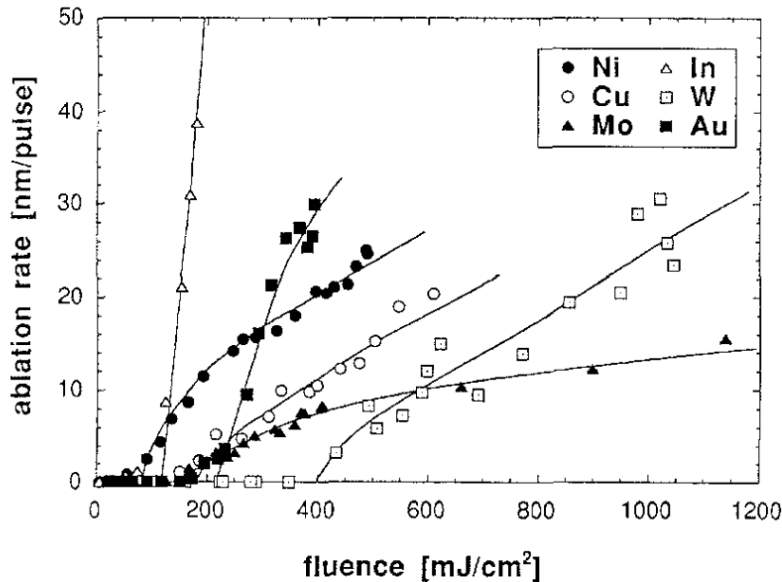
Observer les cratères résultants d'un nombre de tirs connu dans des conditions d'éclairement bien identifiées permet de décrire la réponse du matériau cible à l'absorption de photons laser. Comme exposé en figure I.1.1, dans le cas d'un cratère sub-millimétrique la Microscopie Optique (MO) permet d'effectuer une mesure de profondeur. Celle-ci peut être obtenue par la simple différence d'une altitude de référence (zone non endommagée par les irradiations laser, externe à l'irisation) et le centre de la zone endommagée (zone sombre centrale). Certains dispositifs permettent même de reconstruire un profil du cratère d'ablation par assistance numérique (mises au point successives du niveau de référence au niveau le plus bas, à savoir au niveau de la région endommagée).

La grandeur adoptée dans la littérature permettant de décrire la manière dont on endommage la surface de la cible est le taux d'ablation. Nous parlons ici de la profondeur moyenne ablatée du matériau  $m$  lors de chaque événement de dépôt laser. Cette grandeur, notée  $r_m$ , est généralement exprimée en nm/tir. L'estimation du taux d'ablation n'est pas une mesure directe. Il serait erroné d'avancer que pour générer le cratère de la figure I.1.1 le taux d'ablation est  $r_{Si} = P_c/N_{las}$ . En effet, la dynamique d'ablation est caractérisée par plusieurs régimes. Généralement linéaire à faible nombre de tirs, une saturation provoquée par la re-déposition de la matière ablatée intervient à grand nombre de tirs. Nielsen *et al.* [40] ont notamment mené des travaux portant sur l'ablation de



**FIGURE I.1.1** – Cliché obtenu par Microscopie Optique (MO) d'un *wafer* de silicium exposé à  $N_{las} = 2000$  irradiations laser ( $\lambda_{las} = 1064$  nm,  $\tau_{las} = 6$  ns,  $F_{las} \sim 15$  J cm<sup>-2</sup>). La profondeur du cratère est  $P_c \approx 300$  μm (différence d'altitude entre l'extérieur de la zone irisée et le centre de la zone sombre centrale).

Cu et W à ce sujet. La méthodologie couramment employée est de fixer les conditions d'éclairage et de générer plusieurs cratères afin d'établir une relation entre  $P_c$  et  $N_{las}$ . Le coefficient directeur à l'origine permet d'obtenir une bonne estimation du taux d'ablation en régime linéaire. Une fois  $r_m$  estimé, il est courant d'extrapoler le taux d'ablation au volume ou même à la masse ablatée par tir (respectivement exprimés en μm<sup>3</sup>/tir et μg/tir). Ceci suppose de faire l'hypothèse d'une ablation axisymétrique et donc d'opérer avec une source laser dont la répartition spatiale d'énergie est satisfaisante. Mele *et al.* [211] proposent une étude de l'ablation de Al, Cu, Nb, W et Zn dont la masse ablatée est notamment quantifiée pour Al. Semaltianos *et al.* [276] quantifie le volume ablaté d'un alliage Ni dans le cadre de sources laser hautes fréquences.

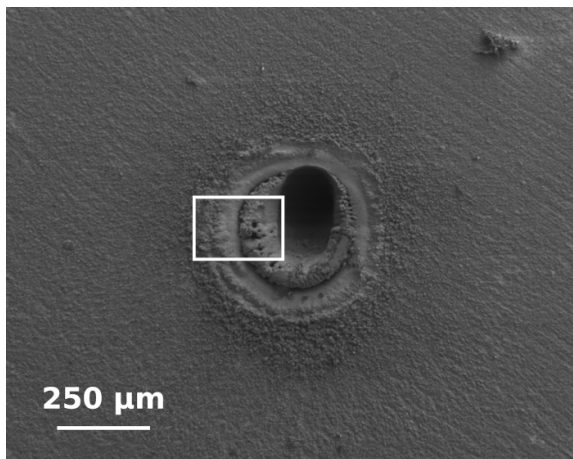


**FIGURE I.1.2** – Taux d'ablation de différents métaux mesurés par Preuss *et al.* [254] ( $\lambda_{las} = 248$  nm,  $\tau_{las} = 500$  fs). Nous constatons ici la présence de seuils d'ablation de par l'évolution bi-régime du taux d'ablation en fonction de la fluence.

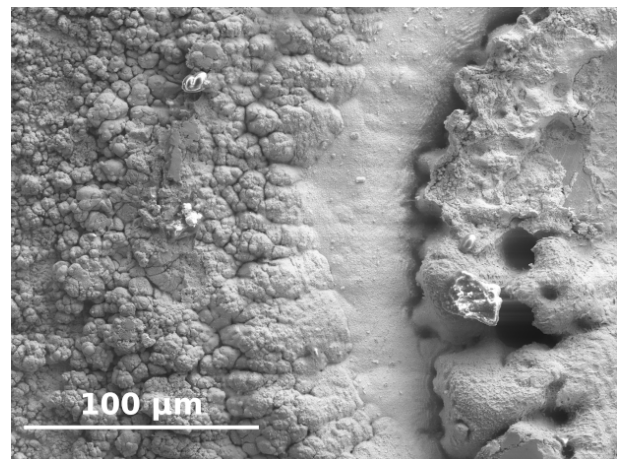
Par exemple, Preuss *et al.* [254] ont mené une étude sur différents métaux soumis à des impulsions femtosecondes dans l'ultraviolet (UV) à différents niveaux de fluence. Nous exposons en

figure I.1.2 les taux d'ablation correspondants. La notion de seuil abordée dans le chapitre I.0 est ici clairement notable. En effet, il est possible de définir une valeur de la fluence à partir de laquelle le taux d'ablation devient non nul (nous revenons plus en détails sur ce point dans le chapitre I.2). Le nombre de papiers reportant des seuils d'ablation est relativement conséquent. Des valeurs sont données en régime ultracourt pour Al, Cu, Fe et Pb par Gamaly *et al.* [106], pour Au, Ag et Cu par Furusawa *et al.* [102], pour Ti et Mo par Loktionov *et al.* [195], pour Al et W par LeDrogoff *et al.* [183] et Nielsen *et al.* [40]. D'autre part, nous constatons que le taux d'ablation ne suit que très rarement une évolution linéaire avec la fluence. La tendance générale reportée dans la littérature (par exemple [40][102]) est une évolution logarithmique du taux d'ablation à basse fluence et linéaire à plus haute fluence. Ceci renforce le fait qu'une parfaite maîtrise expérimentale des paramètres présentés en chapitre I.0 est indispensable.

L'échelle millimétrique n'est parfois pas suffisante pour décrire dans le détail la réponse de la surface au flux laser. L'échelle micrométrique devient parfois nécessaire. Comme il est possible de le constater sur la figure I.1.3 (dont la zone indiquée par un rectangle blanc est exposée en figure I.1.4), la matière redéposée en périphérie de cratère est, d'une impulsion à l'autre, exposée à de multiples reprises aux irradiations laser. Il en résulte une zone où la matière redéposée semble avoir subi des changements de phase répétés. Il en est de même pour la description d'effets thermiques (dans le cas d'impulsions sus-picoseconde par exemple, voir chapitre I.2), lors de sur-ablations liées à la mauvaise qualité du faisceau ou directement liées à la structure du matériau cible (ces points sont abordés en détail dans la partie III).

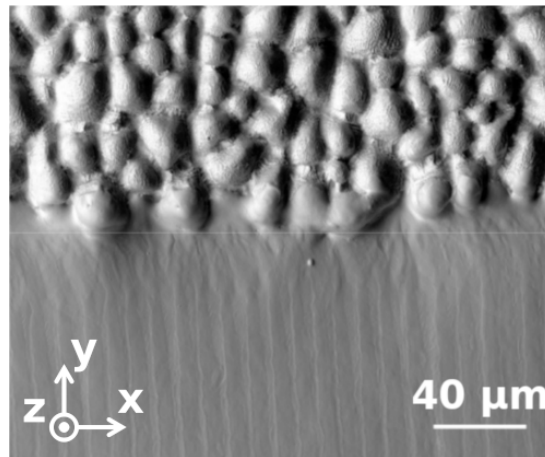


**FIGURE I.1.3** – Cliché MEB d'un cratère sur W-CuCrZr résultant de 4000 impulsions picosecondes à 532 nm. La matière redéposée en périphérie du trou central présente un changement structurel. La surface subit des dommages dans un rayon de  $\approx 400 \mu\text{m}$  autour du trou central.



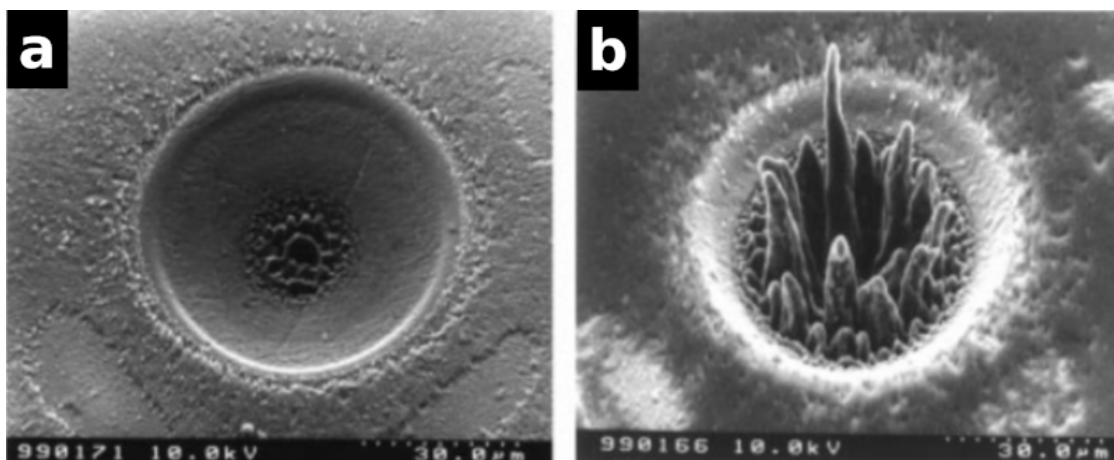
**FIGURE I.1.4** – Zoom sur l'encadré blanc de la figure I.1.3. Les couches redéposées sont aussi exposées aux irradiations laser : il en résulte une structure atypique semblable à des agglomérats. Les artefacts blanchâtres sont des composés carbonés (poussières).

L'état de surface, à l'échelle micrométrique, du matériau cible avant dépôt laser n'est malheureusement que très rarement décrit dans les papiers traitant d'études LIBS. Ceci constitue un paradoxe dans le sens où la rugosité locale pilote de manière directe l'absorptivité spectrale de la surface quant aux photons incidents. Cet aspect est exploré en détail dans les travaux de Rapin *et al.* [259]. Le polissage par laser haute fréquence dont un exemple est exposé en figure I.1.5 (cliché obtenu par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) tiré des travaux de Nyenhuis *et al.* [232] exposé dans la revue de Forster *et al.* [103]) est d'ailleurs aujourd'hui une thématique de recherche grandissante [48]. Dans le cas où l'on s'intéresse en particulier à l'analyse élémentaire de la cible, il est courant d'effectuer un premier dépôt laser permettant de s'affranchir localement des irrégularités de surface avant d'effectuer des mesures (ce point sera discuté en détail dans la partie III).

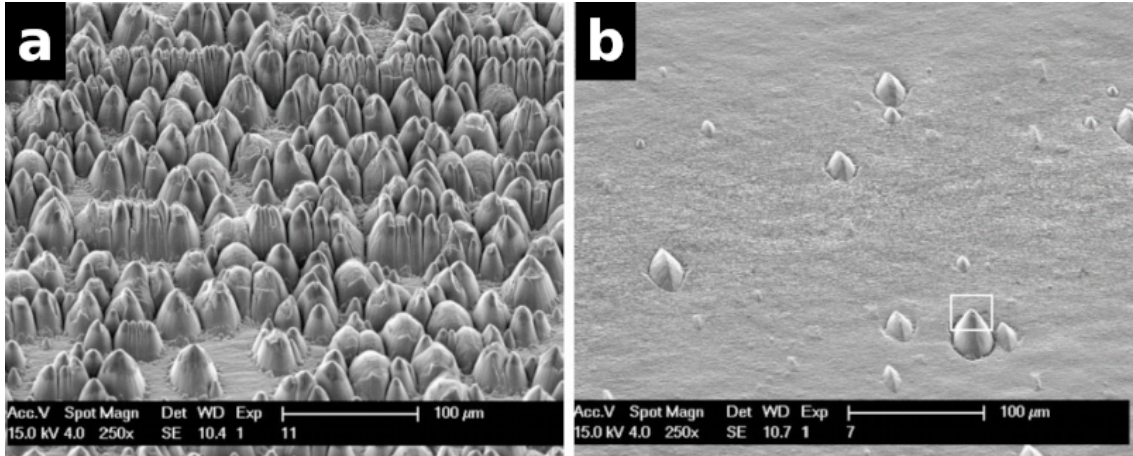


**FIGURE I.1.5** – Cliché MEB d'un acier (AISI 304). La partie supérieure est brute alors que la partie inférieure a subi un polissage GHz ( $f_{las} = 1,6$  GHz, rugosités résultantes : longitudinale  $R_x \approx 0.1 \mu\text{m}$  et verticale  $R_z \approx 1 \mu\text{m}$ ) en utilisant des sources sub-picosecondes dans l'infrarouge (IR) [216].

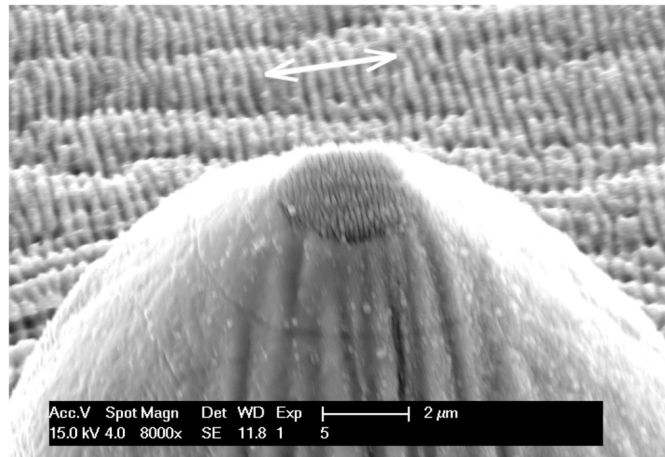
À des échelles sub-micrométriques et nanométriques, il est possible d'observer la formation de nanostructures. La réorganisation spontanée de la matière s'opère selon différents paramètres. Par exemple, à une valeur de la fluence fixée, Bonse *et al.* [28] ont mis en évidence la formation de colonnes verticales lors de l'excitation femtoseconde du silicium au fur et à mesure des impulsions (voir figure I.1.6). D'autres travaux tels que ceux publiés par Villerius *et al.* [327] exposent les réponses au flux laser d'un acier inoxydable en fonction de la durée d'impulsion, de la fluence et de la polarisation. L'influence de ces deux derniers sont exposés à titre d'exemple en figures I.1.7 (dont la zone indiquée par un rectangle blanc est exposée en figure I.1.8). Ces résultats mettent en évidence l'apparition abondante de cônes micrométriques à basse fluence, non observés à plus haute fluence. Ces cônes présentent la particularité de porter une empreinte spatiale sur leur sommet caractéristique de la polarisation des impulsions laser (figure I.1.8). Des motifs de polarisation sont aussi exposés dans le papier de Schille *et al.* [271]. Certains auteurs s'intéressent à l'échelle nanométrique dans le cadre de l'optimisation de la sublimation de la matière. En effet, Amoruso *et al.* [12] proposent, par exemple, une étude paramétrique de la réponse de matrices Ni ou Si au flux laser pour la génération contrôlée de nanoparticules.



**FIGURE I.1.6** – Clichés MEB de l'ablation laser d'une couche mince de TiN sur un substrat de Si ( $\lambda_{las} = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 150 \text{ fs}$ ,  $F_{las} \sim 3 \text{ J cm}^{-2}$ ) [28]. Notons la formation de structure verticales cylindriques au passage de l'interface TiN-Si : **a** : 50 ; **b** : 100 impulsions laser.



**FIGURE I.1.7** – Clichés MEB de l'état de surface d'un acier inoxydable (AISI 301) après dépôt laser ( $\lambda_{las} = 515 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 250 \text{ fs}$ ) [327]. Notons la formation en surface de cônes (dénommés IIC, *Inclusion Induced Cones*) dont l'abondance dépend de la fluence : **a** :  $F_{las} = 0,125 \text{ J cm}^{-2}$ ; **b** :  $F_{las} = 0,5 \text{ J cm}^{-2}$ .



**FIGURE I.1.8** – Zoom sur l'encadré blanc de la figure I.1.7. La partie supérieure du cône présente un motif caractéristique à la polarisation du champ électrique de l'impulsion (dont l'orientation est représentée par la double flèche blanche) [327].

L'ensemble de ces observations allant de l'échelle sub-millimétrique à nanométrique permet, en plus de la caractérisation expérimentale, d'alimenter et d'orienter la modélisation de l'ablation laser. En effet, de nombreux papiers reportent le développement de modèles prévisionnels permettant par exemple la modélisation des résultats exposés en figure I.1.2. Bogaerts *et al.* [26] proposent la modélisation de l'ablation de Cu après un simple ou un double dépôt laser. Mosquera *et al.* [19] reportent un travail d'investigation numérique relatif aux modifications de la dynamique d'ablation dans le cas d'une incidence laser non normale à la surface solide. Amoruso *et al.* [11] modélisent l'ablation de Al pour des impulsions nanoseconde dans le proche UV. Enfin, Itina *et al.* [156] décrivent l'ablation de métaux en régime femtoseconde par le biais d'une approche hydrodynamique.

**En bref.** Parmi l'ensemble des analyses de surface, deux sont prépondérantes dans le cadre de l'étude de la dynamique d'ablation laser. Pour l'obtention de taux d'ablation, l'échelle sub-millimétrique/micrométrique est couverte par la MO. En ce qui concerne l'observation de changements structurels de la surface, l'échelle micrométrique/sub-micrométrique/nanométrique est plus appropriée, le recours au MEB devient alors nécessaire.

## I.1.2 Imagerie à gradient d'indice

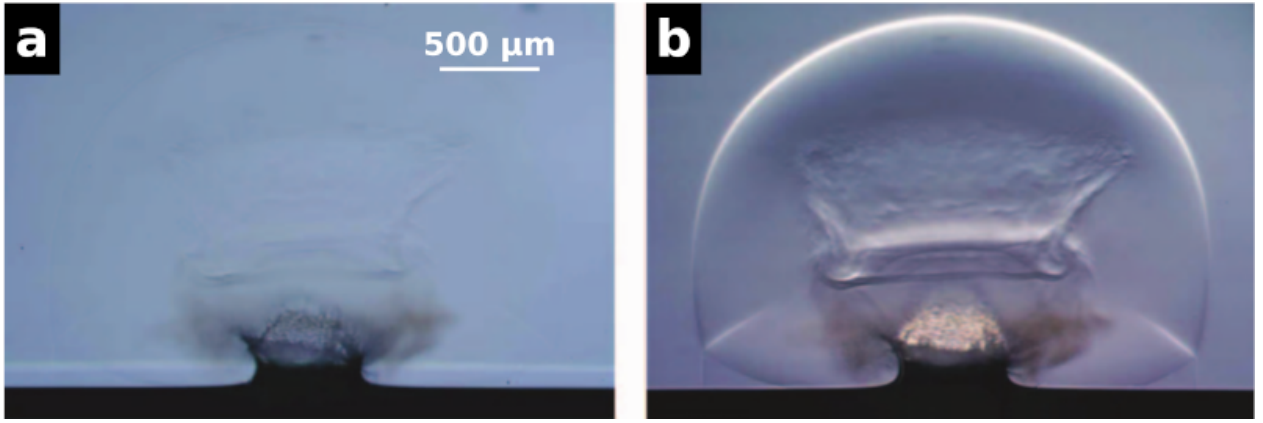
Tel qu'expliqué dans le chapitre I.0, le claquage laser entraîne un choc, synonyme de forts gradients de densité, du gaz environnant. Plusieurs techniques interférométriques ou déflectométriques permettent d'imager des gradients de densité à des niveaux de pression suffisamment élevés ( $> \sim 1$  Pa) [351]. Néanmoins, leur mise en œuvre peut s'avérer complexe dans le cadre de l'observation de PIL. La littérature reporte principalement des travaux basés sur des approches à imagerie directe telles que l'ombroscopie (ou *shadowgraphy*) qui permet l'obtention de fortes résolutions spatio-temporelles particulièrement adaptées aux PIL. Cette méthode présente une sensibilité à la dérivée seconde de l'indice de réfraction  $n_m$  du milieu  $m$  observé. L'indice de réfraction est défini comme le rapport des célérités de la lumière dans le vide  $c$  et dans le milieu d'intérêt  $c_m$ . Les fondements théoriques de l'électromagnétisme permettent d'aboutir à un rapport de permittivités diélectriques tel qu'exposé dans l'équation Eq. I.1.2.1.

$$n_m = \frac{c}{c_m} = \sqrt{\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0}} \quad (\text{Eq. I.1.2.1})$$

L'indice optique quantifie la réfringence d'un milieu, il est multiparamétrique :  $n_m(\vec{\sigma}, p, T, \lambda, \rho)$ . En plus de dépendre de la direction d'observation  $\vec{\sigma}$ , il est fonction de la température  $T$  et de la pression  $p$  à travers les relations de Clausius-Mossotti. Telebian *et al.* [307] proposent d'ailleurs une critique approfondie de son utilisation. L'indice optique est aussi spectral, sa dépendance en longueur d'onde est quasi uniforme sur la gamme visible mais présente de fortes variations dans la gamme UV. Les relations de Cauchy et Briot formalisent respectivement  $n_m(\lambda)$  dans l'UV et l'IR. Une généralisation large bande est proposée par la relation de Sellmeier. Le cas de l'air est traité dans les travaux reportés par Voronin *et al.* [332]. Certains auteurs tel que Jundt *et al.* [161] s'intéressent à la dépendance en température des coefficients de Sellmeier. Enfin, l'indice optique dépend de la masse volumique  $\rho$ , et donc de la densité selon la loi empirique de Gladstone-Dale. À ce titre, Wise *et al.* [345] proposent une étude comparative des différentes modélisations  $n_m(\rho)$  basée sur le fluorure de lithium à différents niveaux de pression. Tasic *et al.* [310] proposent quant à eux une modélisation de  $n_m(\rho)$  via l'étude d'hydrocarbures à différentes fractions de mélange.

$$n_m - 1 = cste \times \rho_m \quad (\text{Eq. I.1.2.2})$$

Selon l'équation Eq. I.1.2.2 l'ombroscopie est donc sensible à la dérivée seconde de la densité du milieu  $m$ . Une technique d'imagerie similaire appelée strioscopie ou imagerie Schlieren permet de gagner en sensibilité. En effet, la strioscopie est sensible à la dérivée première de l'indice de réfraction, et donc à la dérivée première de la densité du milieu  $m$  observé. Expérimentalement, ces deux approches ne nécessitent qu'une source de rayonnement collimaté et un objet à angle aigu pour la strioscopie. Les spécificités de tels montages expérimentaux sont précisées dans le chapitre III.1. Selon Settles *et al.* [279], qui dressent l'état de l'art de ces méthodes d'imagerie, de nombreux dérivés du montage optique standard sont aujourd'hui proposés dans la littérature. Leur utilisation dépend majoritairement du type de phénomène observé (amélioration de l'uniformité de fond, contraste, prise de vue en mouvement, imagerie rapide, etc.). Il est aussi reporté une technique dérivée nommée *Free Surface Synthetic Schlieren* (FS-SS) qui permet, par le biais d'un traitement numérique, d'observer des déformations de surface. Les travaux de Abella *et al.* [1] abordent par exemple les ondes mécaniques. Nous exposons en figure I.1.9 un cliché de Vogel *et al.* [328]. Les travaux reportés dans ce papier sont basés sur l'imagerie de claquages laser sur une interface eau-air. L'idée est de comparer différents montages dérivés du dispositif d'imagerie standard afin de gagner en observabilité. La mise en œuvre de la strioscopie couplée à une technique de modulation du contraste permet de mettre en évidence une onde thermoélastique bipolaire dans les premiers instants ; et monopolaire dans les temps plus tardifs de l'expansion. Nous notons, en plus de cela, la possibilité d'observer le plasma central. Vogel *et al.* [330] discutent dans un autre papier l'influence de la nature (cohérent ou thermique) du rayonnement collimaté utilisé pour réaliser ce type d'image (détaillé dans le chapitre III.2).



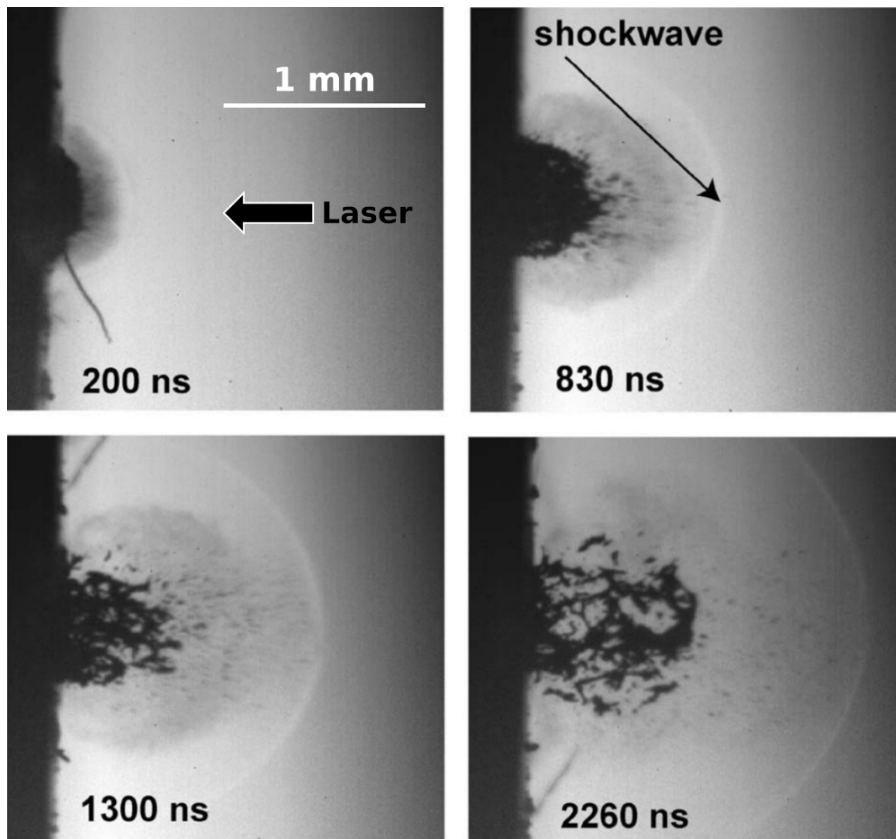
**FIGURE I.1.9** – Clichés par imagerie à gradient d'indice d'un claquage dans l'eau 2, 3  $\mu\text{s}$  après le dépôt laser ( $\lambda_{las} = 2,94 \mu\text{m}$ ,  $\tau_{las} = 80 \text{ ns}$ ,  $F_{las} = 5,4 \text{ J cm}^{-2}$ ) [328]. **a** : Ombroscopie standard ; **b** : Strioscopie couplée à une modulation du contraste.

Nous trouvons dans la littérature un grand nombre de travaux dédiés à la description phénoménologique du claquage de surface ou même de gaz. En effet, Borchert *et al.* [30] établissent différents mécanismes d'expansion selon la durée d'impulsion laser sur des verres. Corsi *et al.* [59], dans leur papier sur les aciers, montrent qu'un claquage avec des impulsions nanosecondes dans l'IR mène à une expansion en deux régimes. Le premier est associé à une émission électronique et des éléments du gaz ambiant alors que le second résulte seulement de la nature de la cible. Des études de l'interaction laser-choc en double impulsion sont reportées par Cristoforetti *et al.* [63] et Choi *et al.* [52] respectivement sur laiton en régime nanoseconde et sur silicium en régime femtoseconde. En plus du choc et de l'expansion, imager l'endommagement de la surface lors du dépôt laser est aussi intéressant. Liu *et al.* [192] proposent par exemple une description du mécanisme d'éjection de microparticules sur Si et Cu en régime nanoseconde dans l'UV.

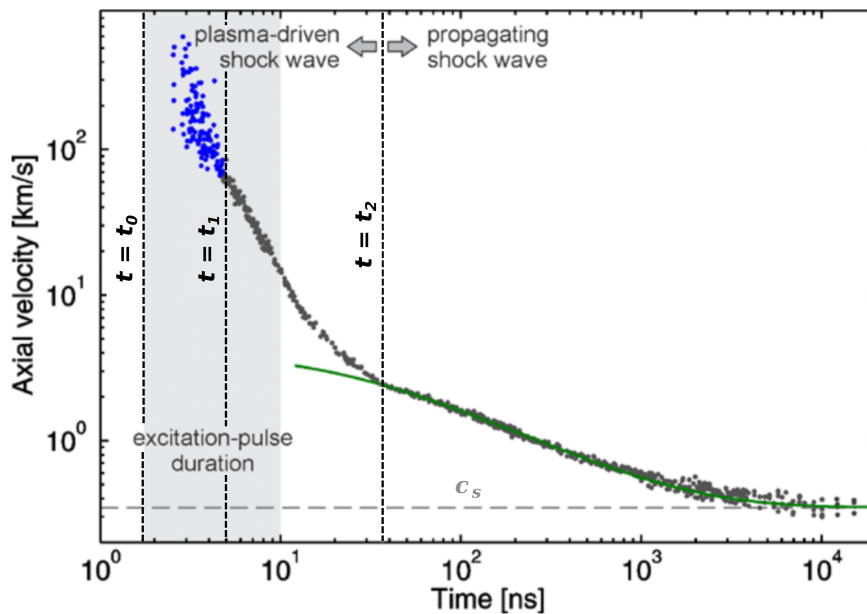
Nous exposons en figure I.1.10 des clichés tirés des travaux de Hauer *et al.* sur des solutions organiques dopées au carbone. Ces impressionnants clichés synthétisent en quatre instants l'aérodynamique d'un plasma induit par laser. En effet, quelques nanosecondes après le dépôt laser, nous observons le début de l'éjection de matière associée à une surface de contact, une couche de choc et un front de choc quasi confondus (voir figure I.0.2). À mesure de l'expansion, la matière forme un panache et des expansions hémisphériques de la surface de contact de la couche de choc et du front de choc ont lieu à des vitesses différentes. Ceci entraîne un détachement progressif du front de choc. La relaxation, aux temps longs, fait qu'il n'est plus possible de discerner la surface de contact et la couche de choc. À partir de tels clichés, des quantifications peuvent être réalisées. Nous présentons en figure I.1.11 des mesures de Gregorčič *et al.* [119]. Dans leur papier, ils présentent un dispositif expérimental de séparation d'impulsion par moyen optique. Une acquisition de deux images ombroscopiques décalées temporellement de quelques picosecondes est alors possible. À partir d'acquisitions hautement résolues en temps, un traitement de détection d'interface (nous revenons sur ce point dans le chapitre III.2) leur permet d'effectuer un suivi du front de choc des premières picosecondes à plusieurs microsecondes après le dépôt laser.

L'évolution ici décrite permet de mettre en évidence des vitesses d'expansion comprises entre 100 et 600  $\text{km s}^{-1}$  dans les quelques premières nanosecondes ( $t_0 < t < t_1 \approx 4 \text{ ns}$ ). Ces points de mesure particuliers sont indiqués en bleu, ils correspondent au front d'ionisation (aussi appelé vitesse ionique). Ces premiers instants d'expansion sont couramment associés à un régime dit "de masse". En effet, dans ce régime, l'atmosphère environnante joue un rôle négligeable dans le comportement du front de choc. La zone grisée indique la gamme temporelle de dépôt laser. Il intervient ici une phase d'absorption des photons incidents par les électrons libres (nous précisons les mécanismes





**FIGURE I.1.10** – Clichés par imagerie à gradient d’indice d’un claquage laser sur un polymère dopé au carbone à différents instants ( $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$ ,  $F_{las} \sim 2 \text{ J cm}^{-2}$ ). L’éjection de la matière ainsi que différentes zones internes au front de choc sont observables [131].



**FIGURE I.1.11** – Évolution de la vitesse axiale d’expansion du front de choc au cours du temps obtenue par détection d’interface sur des images à gradient d’indice d’un plasma d’air ( $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 4 \text{ ns}$ ,  $\varphi_{las} = 6 \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$ ) [119].

élémentaires mis en jeu dans le chapitre II.1). Le plasma gagne ainsi toujours en énergie, le caractère explosif du claquage pilote donc toujours l’expansion du front de choc (nous parlons d’onde de choc explosive). La distinction entre les régimes de masse et d’explosion n’est pas toujours faite.

Nous évoquons parfois plus généralement une expansion pilotée par le plasma (ou *plasma-driver shock wave* sur la figure I.1.11). À partir de  $t = t_2 \approx 36$  ns, l'expansion change de forme, elle passe d'un aspect ellipsoïdal à sphérique. En effet, l'énergie du front de choc devient quasi constante et seule la relaxation intervient. Nous entrons ensuite dans une phase de simple expansion acoustique. Les vitesses dans ce régime sont comprises entre  $\sim 10$  km s<sup>-1</sup> et la vitesse du son (notée  $c_s$  sur le graphe). L'amplitude du front de choc diminue alors comme toute onde acoustique selon le carré de l'inverse de la distance de l'épicentre (étant ici le point de claquage laser).

Beaucoup d'autres papiers présentant des études quantitatives et paramétriques sont disponibles dans la littérature. Boueri *et al.* [32] s'intéressent à l'influence de la longueur d'onde de l'impulsion et de la fluence sur la géométrie du front de choc sur des polymères exposés à des irradiations nanosecondes. Toujours sur des polymères, Ventzek *et al.* [325] étudient les instabilités du front de choc et déterminent des seuils de claquage. Thiyagarajan *et al.* [312] fournissent une description du claquage d'un plasma d'air à basse pression résultant d'un dépôt laser nanoseconde dans l'IR. L'étude multiparamétrique expose l'effet de la fluence, de la longueur d'onde mais aussi de la durée d'impulsion. Une étude similaire en utilisant une unique source laser (longueur d'onde fondamentale à 1064 nm pour le claquage, première harmonique à 532 nm pour le rayonnement collimaté) est proposée par Englert *et al.* [92]. Mao *et al.* [203] reportent quant à eux des mesures de transmittivités dans les premières nanosecondes de l'expansion d'un plasma de Cu dans l'hélium en régime nanoseconde. Enfin, certains auteurs comme Iwase *et al.* [157] présentent des diagnostics couplés (strioscopie / interférométrie Mach-Zehnder) permettant d'obtenir des informations sur la densité électronique et la caractérisation du choc de manière simultanée.

D'un point de vue simulation, deux approches majeures permettent la description de tels chocs. La première se base sur une résolution eulérienne des équations Eq. I.1.2.3, Eq. I.1.2.4 et Eq. I.1.2.5 de transport de la mécanique des fluides compressibles [132].

Équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{Eq. I.1.2.3})$$

Équation de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [\vec{u}(\rho \vec{u})] = -\vec{\nabla} p - \vec{\nabla} \cdot \bar{\bar{\tau}} \quad (\text{Eq. I.1.2.4})$$

Équation de conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial \rho E_s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [\vec{u}(\rho E_s)] = -\vec{\nabla} \cdot [\vec{u}p] - \vec{\nabla} \cdot [\vec{u} \cdot \bar{\bar{\tau}}] - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{th} \quad (\text{Eq. I.1.2.5})$$

Parmi ces équations, nous définissons  $\vec{\nabla}$  l'opérateur nabra,  $\vec{u}$  le vecteur vitesse du fluide,  $p$  la pression,  $\bar{\bar{\tau}}$  le tenseur des contraintes visqueuses,  $E_s$  l'énergie totale spécifique et  $\vec{j}_{th}$  a trait aux transferts thermiques (conduction généralement modélisée par la loi de Fourier, une revue des dernières avancées sur les transferts thermiques est proposée par Zhmakin *et al.* [360]). La mise au point d'un schéma numérique de type volumes finis [93] ou éléments finis [144] couplé à une équation d'état permettant d'exprimer  $p = f(T)$  mène à l'obtention des champs de pression, de température et de vitesse. Des travaux portant sur le claquage d'une cible d'Al en environnement d'Ar en régime nanoseconde dans l'IR sont proposés par Harilal *et al.* [129]. Une étude de claquage dans l'air ambiant en régime nanoseconde est proposée par Sobral *et al.* [291].

La seconde approche ne repose pas sur le transport de quantités. En effet, tel qu'exposé dans le papier de Stauter *et al.* [297], des lois empiriques selon le régime de propagation du front de choc sont établies. Le modèle de Freiwald-Axford [100], dont la forme simplifiée :

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{E_0}{\frac{16,75}{(\gamma+1)^2} \rho_g R^3 + \frac{8,37}{(\gamma+1)^2} \rho_0 R_0^3 + \frac{8,37}{\gamma^2-1} \rho_g R^3} \quad (\text{Eq. I.1.2.6})$$

est donnée dans le papier de De Posada *et al.* [70], permet la description du régime d'expansion de masse. Dans cette équation,  $E_0$ ,  $R_0$  et  $\rho_0$  sont respectivement l'énergie, le rayon et la masse volumique initiaux du plasma,  $R$  est le rayon du front de choc supposé hémisphérique,  $\rho_g$  est la masse volumique du gaz dans lequel l'expansion a lieu et  $\gamma$  est le coefficient d'adiabaticité (ou coefficient de Laplace). Pour le régime explosif, le modèle de Taylor-Sedov (équation Eq. I.1.2.7) [143][311] est couramment utilisé.

$$R(t) = A \left( \frac{E_{sw}}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{2+a_{TS}}} t^{\frac{2}{2+a_{TS}}} \quad (\text{Eq. I.1.2.7})$$

$$A = 1,08 \left( \frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{2}{2+a_{TS}}}$$

Le coefficient adimensionnel  $A$  dépend du gaz dans lequel l'expansion a lieu. Nous en donnons une interpolation proposée par De Posada *et al.* [70]. La valeur de  $a_{TS}$  détermine la nature géométrique de l'expansion (1, 2 ou 3 pour des symétries planaire, cylindrique ou sphérique). Enfin, ce modèle impose de connaître l'énergie de l'onde de choc  $E_{sw}$ . Une fois  $R(t)$  déterminé, il est possible de calculer la vitesse d'expansion  $u_{ps}$  (équation Eq. I.1.2.8), la masse volumique  $\rho_{ps}$  (équation Eq. I.1.2.9), la pression  $p_{ps}$  (équation Eq. I.1.2.10) ainsi que la température  $T_{ps}$  (équation Eq. I.1.2.11). L'indice " $ps$ " est relatif à "*post-shock*", à savoir en aval de la couche de choc.

$$u_{ps} = \frac{2}{\gamma + 1} \frac{dR}{dt} \quad (\text{Eq. I.1.2.8})$$

$$\rho_{ps} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \rho_g \quad (\text{Eq. I.1.2.9})$$

$$p_{ps} = \frac{2}{\gamma + 1} \rho_g \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \quad (\text{Eq. I.1.2.10})$$

$$T_{ps} = \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \left( 1 + Ma^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right) T_g \quad (\text{Eq. I.1.2.11})$$

Dans l'équation Eq. I.1.2.11 intervient le nombre de Mach  $Ma$  :

$$Ma = \frac{u_{ps}}{c_s} \quad (\text{Eq. I.1.2.12})$$

où  $c_s$  est la vitesse du son dans le gaz où l'expansion a lieu. Notant  $p_g$  la pression initiale du gaz dans lequel a lieu l'expansion, cette vitesse peut s'exprimer selon l'équation :

$$c_s = \left( \gamma \frac{p_g}{\rho_g} \right)^{0,5} \quad (\text{Eq. I.1.2.13})$$

Joshi *et al.* [160] présentent des travaux relatifs à des claquages nanosecondes dans l'air à différents niveaux de pression. Dans leur papier, ils comparent des mesures expérimentales de densités et de pression avec une modélisation de type Taylor-Sedov. Hendijanifard *et al.* [135] dressent une revue critique de l'utilisation de ce genre de modèle et proposent une comparaison avec une approche de transport de type Rankine-Hugoniot. Ils exposent notamment le fait que le modèle de Taylor-Sedov montre des limites à bas nombres de Mach (régime acoustique). À l'inverse, Grun *et al.* [124] exposent le mauvais accord de ce genre de modèle à forts nombres de Mach (régime de masse) sur cible solide par impulsions nanosecondes dans l'air. D'autres auteurs, comme par exemple Hutchens *et al.* [147] proposent des extensions pour la prise en compte du régime de masse en expansion cylindrique. Enfin, l'approximation de Jones [159] du modèle de Landau [179], aussi appelé modèle de Jones de par son utilisation très répandue, permet de décrire le régime acoustique [297].

$$u_{ps} = c_s \frac{\left[ 1 + \left( \frac{5}{2} \right)^{2/3} c_s (b_J \frac{5 E_{sw}}{\gamma p_g})^{-1/3} (t - t_0) \right]^{3/2}}{\left( \left[ 1 + \left( \frac{5}{2} \right)^{2/3} c_s (b_J \frac{5 E_{sw}}{\gamma p_g})^{-1/3} (t - t_0) \right]^{5/2} - 1 \right)^{3/2}} \quad (\text{Eq. I.1.2.14})$$

Le paramètre  $b_J$  de l'équation Eq. I.1.2.14 (tirée du papier de Gregorčič *et al.* [119]) est un paramètre géométrique adimensionnel. Afin d'obtenir l'interpolation indiquée en trait plein vert sur la figure I.1.11, les auteurs ont considéré  $b_J = 1,175^{1/5}$ . Il convient de noter que ce modèle couvre aussi le régime explosif, néanmoins il suppose un dépôt d'énergie infiniment court. Un dépôt nanoseconde ne peut être considéré comme tel dans la mesure où il induit une interaction avec le choc dans la phase de masse et le début de la phase explosive. À ce titre, les auteurs proposent une formulation du modèle de Jones faisant intervenir une translation temporelle par rapport à l'instant initial  $t_0$  de dépôt. Le fait que l'interpolation ne couvre que la phase acoustique sur le graphe I.1.11 est donc expliqué par l'utilisation d'une impulsion nanoseconde qui induit une perturbation de l'expansion du front de choc.

**En bref.** L'imagerie à gradient d'indice est une technique expérimentale dont les principaux montages (ombroscopie et strioscopie) permettent d'observer des variations de densités. Complétée par la modélisation, cette technique rend possible la caractérisation du choc du gaz ambiant au cours de la relaxation post-claquage du PIL. L'endommagement de la surface et la génération de microparticules sont aussi des champs d'observation.

## I.1.3 Imagerie par spectroscopie optique

Les sections I.1.1 et I.1.2 fournissent des informations sur la caractérisation de l'endommagement et des aspects aérodynamiques. Néanmoins ; la caractéristique principale d'un PIL est d'être un objet fortement émissif. Cette dernière section aborde la caractérisation de son émission. Dans la mesure où les aspects spectroscopiques constituent une grande partie des travaux numériques et expérimentaux présentés dans ce mémoire, nous tâchons ici d'être exhaustifs. Ces travaux de thèse reposent principalement sur la spectroscopie d'émission optique. Une grande majorité des informations de cette section est aussi valable pour la spectroscopie d'absorption. Ceci explique le nom de section qui ne fait pas de distinction entre émission et absorption.

La spectroscopie optique est, comme son nom l'indique, l'étude de spectres par moyen optique. Tout en restant très général, un spectre est la signature radiative de l'émission d'un système lumineux. Nous expliquons, plus loin dans le document, que cela correspond à un diagramme de peuplement de niveaux excités. Il en résulte l'apparition de raies dont la morphologie est multi-paramétrique. Les moyens optiques interviennent à deux niveaux pour l'étude des spectres. Premièrement, pour leur obtention : un milieu optique de dispersion est indispensable pour obtenir une information de nature spectrale. Et secondement, les moyens optiques sont nécessaires pour la collection (propriétés absorbantes, réfléchissantes, etc.) mais aussi l'observation (capteurs aux caractéristiques adaptées) de cette information spectrale.

### I.1.3.a Dispersion, collection et acquisition

#### I.1.3.a.1 Milieux dispersifs

L'information spectrale n'est obtenue qu'à l'aide d'un milieu dispersif. La dispersion spectrale est toujours obtenue par le biais des interférences (différence de marche des trains d'onde). Il existe de nombreux milieux qui permettent de décomposer la lumière selon la longueur d'onde.

- Les prismes sont généralement utilisés dans les salles de travaux pratiques car relativement faciles d'utilisation. Les plus communs sont généralement les prismes équilatéraux, il existe néanmoins différentes variantes : prismes d'Abbe, de Pellin-Broca, d'Amici et de Littrow. Selon le critère de Rayleigh, le pouvoir de résolution  $\mathcal{R}$  d'un prisme de base  $\mathcal{B}$  est donné par :

$$\mathcal{R} = \mathcal{B} \mathcal{D}_m \quad (\text{Eq. I.1.3.15})$$

avec  $\mathcal{D}_m$  le pouvoir dispersif du milieu  $m$  défini par :

$$\mathcal{D}_m = \frac{dn_m}{d\lambda} \quad (\text{Eq. I.1.3.16})$$

Le livre de Born et Wolf [31] propose une description mathématique détaillée de la dispersion monoprisme. La mise en série de plusieurs prismes permet un gain en précision. L'ouvrage de Duarte *et al.* [85] décrit la dispersion multi-prisme. Certains prismes sont constitués de matériaux très dispersifs tels que des verres silex (pour le visible) ou du quartz fondu (UV, et proches IR aussi appelés *Near-InfraRed*, NIR). On trouve sur le marché des spectromètres composés de prismes comme milieu dispersif. L'utilisation des prismes en laboratoire est donc encore très répandue.

- Les cristaux dispersifs sont généralement utilisés pour l'étude des rayons X. Les longueurs d'ondes réfléchies dépendent de la structure cristalline (indice de Miller des couches de la matrice) et de l'angle d'incidence  $\alpha$  du rayonnement observé [6]. Le pouvoir de résolution d'un tel dispositif est directement lié à la relation de Bragg :

$$\mathcal{R} = \frac{\tan(\alpha)}{\Delta\alpha} \quad (\text{Eq. I.1.3.17})$$

Il en résulte que plus l'angle de Bragg est grand, meilleure est la résolution. Il existe aussi des cristaux incurvés qui permettent de bien meilleures résolutions spectrales.

- Les interféromètres sont des dispositifs dispersifs. Les deux plus connus sont les interféromètres de Michelson et Fabry-Perot. Ce dernier est constitué de deux lames parallèles de réflectivité spectrale  $\rho_\lambda$  entre lesquelles on trouve une tranche (généralement de l'air) d'épaisseur  $d_{FP}$ . Le pouvoir dispersif associé à ce genre de montage, pouvant être extrêmement élevé [320], est défini par :

$$\mathcal{R} = \frac{4\pi n_m d_{FP}}{\lambda} \frac{\sqrt{\rho_\lambda}}{1 - \rho_\lambda} \quad (\text{Eq. I.1.3.18})$$

- Il existe un très grand nombre de types de réseaux de diffraction (transmission, réflexion, échelle, concave, toroïdal, à densité de traits variable, etc.). Les réseaux (ou *gratings*), de manière générale, sont composés d'une multitude de fentes (réseaux à transmission, généralement utilisés pour les IRs lointains ou les rayons X) ou de rayures réfléchissantes (réseaux à réflexion, pour le visible, l'UV et l'IRs). Nous choisissons ici de n'aborder que les réseaux à réflexion (figure I.1.12) car il s'agit du matériel utilisé pour les travaux relatés dans la suite de ce mémoire. Ce genre de réseau est produit par usinage diamant ou laser. Les rayures sont recouvertes d'un revêtement (ou *coating*) qui permet d'augmenter la réflectivité (aluminium, or, platine ou résine époxy).

Nous présentons dans la sous-section I.1.3.b, l'ordre 0 qui permet, avec un réseau à réflexion, de réaliser de l'imagerie directe. Si un angle d'incidence est généré par rotation du réseau, les interférences permettent l'observation d'une gamme spectrale préférentielle (dont la sensibilité n'est pas uniforme, nous y revenons plus loin). Ceci permet l'obtention d'images où l'intensité des pixels dépend de la longueur d'onde ou fréquence observée : voir figure I.1.12. La distance caractéristique  $d_g$  entre deux bandes (aussi appelées traits) permet d'obtenir la densité de trait du réseau exprimée en  $\text{trait.mm}^{-1}$ . Cette densité conditionne la résolution spectrale du réseau (où  $m_d$  l'ordre de diffraction,  $L_g$  la largeur illuminée sur le réseau). Ceci explique donc que plus un réseau est dense, meilleure est sa résolution spectrale.

$$\mathcal{R} = \frac{m_d L_g}{d_g} \quad (\text{Eq. I.1.3.19})$$

Il convient enfin de prendre en considération la polarisation du rayonnement incident. En effet, selon son orientation par rapport aux traits du réseau, l'efficacité de dispersion peut être affectée. Ce phénomène décrit par Garcia *et al.* [108], est aussi appelé "anomalies de Wood".

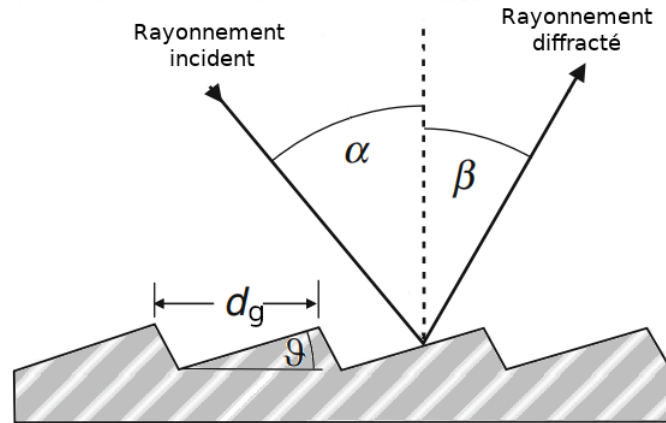


FIGURE I.1.12 – Schéma en coupe d'un réseau de diffraction à réflexion [176].

### I.1.3.a.2 Collection des photons

La réponse du capteur oriente majoritairement le choix du matériel d'acquisition selon l'intervalle spectral retenu. En effet, si le capteur n'est pas sensible à la longueur d'onde sondée, aucune observation n'est possible. Une calibration permet de définir la réponse globale de tout le matériel d'acquisition (optiques de collection, milieu dispersif et capteur). Cela est nécessaire dans le sens où la réponse spectrale du dispositif d'observation ne dépend pas uniquement de l'efficacité quantique (EQ) de la caméra. <sup>(1)</sup> La transmittivité et la réflectivité des optiques ainsi que <sup>(2)</sup> l'efficacité de dispersion selon le type de spectromètre sont aussi à considérer.

<sup>(1)</sup> L'intervalle spectral pilote le choix des optiques (miroirs, hublots et filtres). Les miroirs sont évoqués en figure I.1.14. Il convient néanmoins de garder à l'esprit que les radiations UV oxydent le substrat d'aluminium ce qui a tendance à diminuer la réflectivité. Les hublots, quant à eux, doivent présenter une transmission maximale afin de ne pas occulter l'observation. La figure I.1.13 montre que le N-BK7 (ou verre borosilicate crown **(a)**) est préféré pour des observations dans le visible et le proche IR. Si l'IR est la région ciblée, le suprasil/infrasil **(b)** et le NaCl **(e)** sont tout indiqués. Enfin, pour des applications VUV (*Vacuum Ultra Violet*,  $100 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm}$ ), le saphire **(c)** ainsi que le fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$  **(d)** présentent les meilleures transmissions. Si les principaux sont ici exposés, il existe d'autres types de verre permettant l'observation (silice fondue, fluorure de baryum, germanium, etc.). Concernant les filtres (passe-bas, passe-haut ou passe-bande), aucune généralisation n'est possible. Les fournisseurs donnent généralement une grandeur  $D_\lambda$  appelée densité spectrale du filtre liée à la transmittivité spectrale  $\tau_\lambda$  par la relation :

$$D_\lambda = \log_{10} \left( \frac{1}{\tau_\lambda} \right) \quad (\text{Eq. I.1.3.20})$$

L'ajout de plusieurs filtres en série induit donc la multiplication des transmissions respectives. Notons qu'il est possible de décaler la bande passante d'un filtre en jouant sur son épaisseur (Beer-Lambert). Enfin, les filtres sont aussi sensibles aux radiations UV qui entraînent une évolution de leur transmission, on parle d'effet de solarisation.

Pour une observation entre le VUV et NIR la réflectivité d'un *coating* aluminium **(a)** est toute indiquée (voir figure I.1.14). Pour une observation dans l'UV ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), des *coatings* platine **(d)**, iridium ou osmium **(e)** sont plus performants. Enfin, pour une observation dans l'IR ( $\lambda > 800 \text{ nm}$ ), en alternative à l'aluminium, il est possible d'utiliser de l'or **(c)** ou de l'argent **(b)**. Afin de protéger ces couches réfléchissantes des radiations UV, un *surcoating* au fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$  est généralement appliqué.

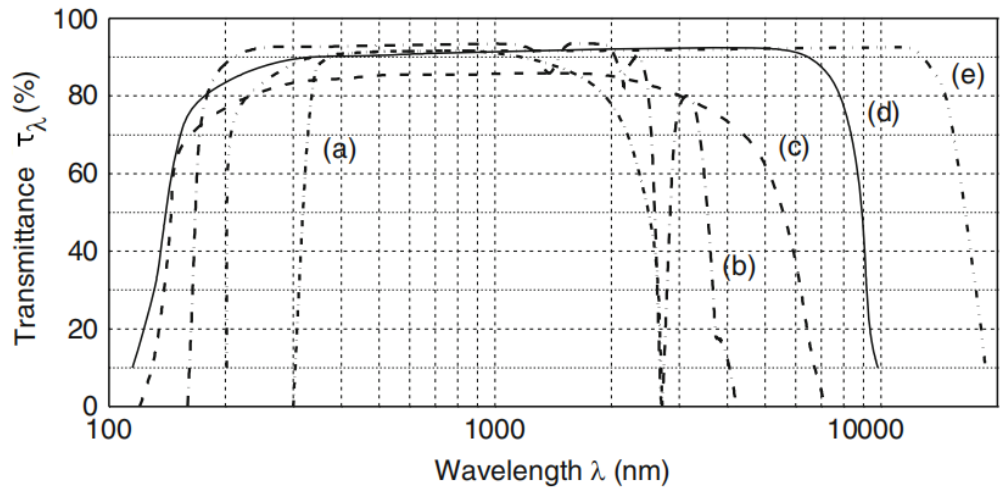


FIGURE I.1.13 – Transmittivités spectrales de différents hublots d'épaisseur  $\leq 10$  mm [176]. N-BK7 (a), Suprasil/Infrasil (b), Sapphire (c),  $\text{CaF}_2$  (d), NaCl (e).

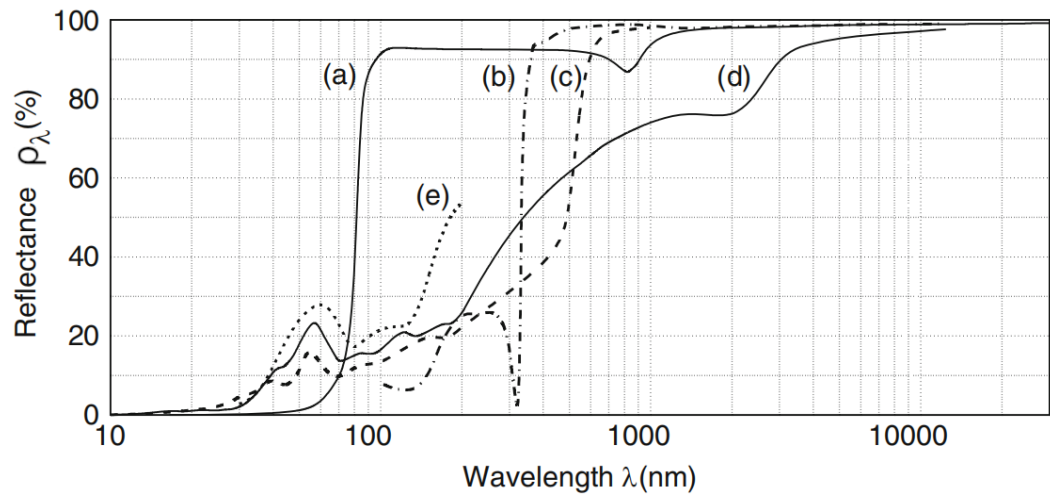


FIGURE I.1.14 – Réflectivités spectrales de différents *coatings* d'épaisseur  $\leq 3$  mm [176]. Aluminium (a), Argent (b), Or (c), Platine (d), Iridium/Osmium (e).

(2) Il existe un grand nombre de types de spectromètres différents. Leur conception est généralement reliée à l'appareil dispersif qui les constitue (spectromètre à prisme, à réseau plat ou concave, à cristal ou interférométrique). Quelques auteurs utilisent des spectromètres à réseau concave (type Paschen-Runge) mais la grande majorité des papiers de la littérature reportent l'utilisation de spectromètres à réseau plat. En effet, selon Jolivet *et al.* [158], 97% des dispositifs LIBS décrits dans la littérature depuis 2012 embarquent un réseau plat. Par ailleurs, il existe plusieurs familles de spectromètres à réseau plat.

- Les spectromètres Littrow pour lesquels il y a un unique miroir entre les fentes d'entrée et de sortie qui présentent la particularité d'être perpendiculaires.
- Les spectromètres Ebert-Fastie sont très similaires aux Littrow à l'exception que les fentes d'entrée et de sortie sont parallèles.
- Les Czerny-Turner dans lesquels on compte deux miroirs ou plus entre l'entrée et la sortie. Les fentes d'entrée et de sortie sont à nouveau parallèles.

Certains spectromètres présentent l'avantage d'être étanches : une mise sous gaz neutre (argon par exemple) pour des observations VUV est donc envisageable. Certains auteurs utilisent des

montages alternatifs spécifiques à l'UV comme par exemple les dispositifs Seya-Namioka ou Eagle qui reposent sur le cercle de Rowland. Enfin, lorsque une résolution supérieure est nécessaire, il est conseillé de s'orienter vers des spectromètres interférométriques ou des spectromètres échelle.

### I.1.3.a.3 Détecteurs photosensibles

Afin de quantifier l'émission radiative spectrale après passage à travers le milieu dispersif, il est nécessaire de l'acquérir. Pour cela un détecteur est nécessaire. Celui-ci assure deux fonctions : la capture des photons et la conversion en signal électrique. Il existe un très grand nombre de types de détecteurs.

- Les détecteurs photo-émissifs sont basés sur l'effet photoélectrique direct qui engendre la génération d'un photocourant après absorption du rayonnement (cellules photosensibles ou photomultiplicateurs). Une approche analytique complète est possible. La relation de Nyquist permet de quantifier le bruit thermique de Johnson en fonction de la résistance et des fréquences d'observation d'un circuit électrique photosensible dans le vide [72]. Il est par ailleurs possible de prévoir le flux minimum nécessaire à une réponse du dispositif.
- Les détecteurs à photoionisation pour lesquels le rayonnement émis permet la circulation d'électrons additionnels par ionisation du milieu récepteur et donc d'un courant quantifiable (chambres à ionisation ou compteurs proportionnels à gaz). L'absorption du milieu est quantifiée par une relation de Beer-Lambert.
- Enfin, les détecteurs à semi-conducteurs qui reposent sur l'effet photoélectrique inverse (photoconducteurs ou photodiodes). Ce type de détecteur et plus précisément les photodiodes sont utilisés dans le cadre des manipulations présentées dans ce mémoire.

Ces derniers reposent donc sur l'effet photoélectrique inverse, des électrons ne sont pas générés à l'absorption de photons mais on observe une modification des propriétés physiques du milieu absorbant et plus particulièrement de sa conductivité électrique (photoexcitation de la bande de valence, on parle aussi d'effet photorésistif). Afin d'amplifier ce phénomène, il est d'usage de doper la bande de valence et/ou de conduction en ajoutant des atomes qui vont pouvoir être porteurs de charge : on parle de jonction  $p-n$ . Une diode est une jonction  $p-n$  constituée d'une zone de déplétion (contact entre dopage  $p$  et  $n$ ). Dans cette zone, les électrons ont tendance à migrer de la jonction  $n$  vers  $p$  pour boucher les trous qui migrent inversement de la jonction  $p$  vers  $n$ . Tout ceci conduit donc à l'établissement d'un équilibre où la jonction  $n$  est plutôt chargée positivement alors que la jonction  $p$  est plutôt chargée négativement : il y a ainsi création d'un champ électrique synonyme d'un changement de résistivité à l'absorption du rayonnement. On montre que la caractéristique d'une photodiode est pilotée par l'équation Eq. I.1.3.21.

$$I = -e\lambda \frac{\eta(\lambda)\varphi(\lambda)}{hc} + I_d \quad (\text{Eq. I.1.3.21})$$

Dans cette équation, l'EQ  $\eta(\lambda)$  peut être définie comme le rapport du nombre d'électrons produits dans la zone de déplétion sur le nombre de photons incidents. Notons qu'il est possible de définir une EQ interne et externe. Nous renvoyons le lecteur à la littérature et plus particulièrement au papier de Sharma *et al.* [282] pour plus de détails. Cette définition de l'EQ signifie que si un électron gagne la déplétion pour un photon absorbé, l'efficacité du capteur est optimale. Néanmoins, contrairement aux cellules photosensibles où des descriptions analytiques de l'EQ existent, pour les capteurs semi-conducteurs, ces grandeurs sont déterminées par modélisation quantique. L'EQ des photodiodes peut atteindre des valeurs particulièrement élevées ( $\approx 90\%$ ) à côté d'autres types de capteurs. Le courant  $I$  généré dépend aussi de la densité de flux  $\varphi(\lambda)$  du rayonnement incident et de la constante de Planck  $h$ . Enfin, une contribution additionnelle doit être prise en compte : le courant résiduel (ou *dark current*)  $I_d$ . Cette contribution est très majoritairement thermique : l'agitation sans rayonnement incident au sein de la jonction n'est jamais nulle (le 0 K est un cas idéal). Ceci



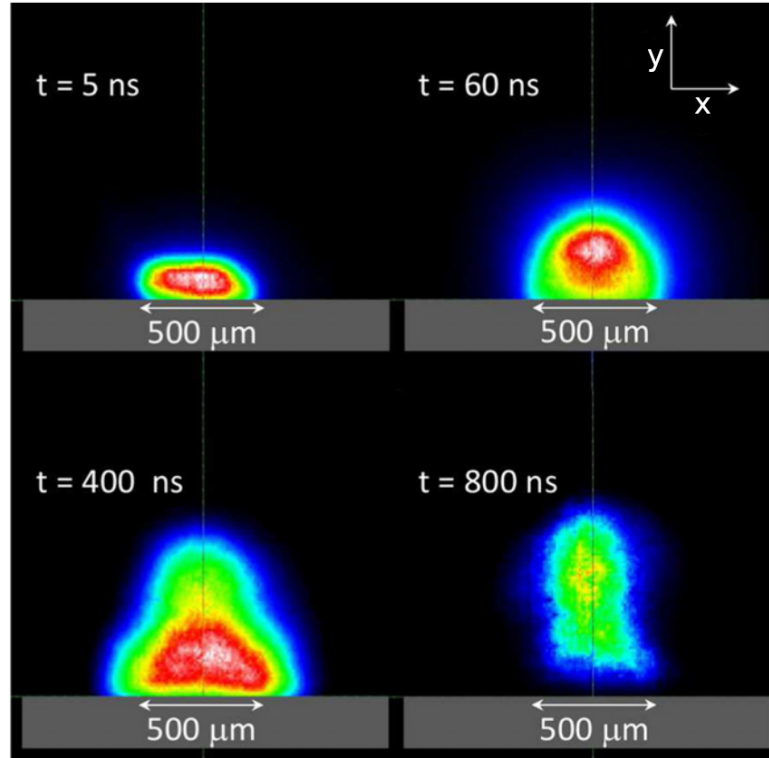
induit donc une activité nominale minimale du capteur synonyme d'un niveau de signal non nul sans détection de flux incident. L'étude de Porter *et al.* [252] sur le sujet révèle un effet mémoire des cellules traversées par  $I_d$ , une correction est alors proposée. Dans le but de limiter les effets thermiques, les capteurs sont généralement refroidis par le biais de dispositifs Peltier à des températures de l'ordre de 250 K. L'acquisition n'est pas faite avec une unique photodiode, nous en utilisons un très grand nombre (connus sous le nom de *pixels*) formant une matrice ( $1024 \times 1024$  ou plus) que l'on appelle dalle photosensible ou dalle CCD (*Charge Coupled Device*). Si le dopage de chaque pixel est fait de silicium, la réponse spectrale de la dalle est satisfaisante entre 200 et 1000 nm. Pour une observation dans l'IR lointain (au delà de  $1 \mu\text{m}$ ) des dopages à l'arséniure d'indium-gallium (InGaAs) sont à privilégier. La décharge de l'ensemble des pixels est assurée par un circuit semiconducteur en oxyde métallique (ou CMOS acronyme de l'anglais *Complementary Metal-Oxide Semiconductor*). Le temps caractéristique de décharge varie entre  $10^{-3}$  et  $10^{-6}$  s selon le nombre de pixels chargés et les performances du dispositif utilisé. La détection de signaux très faibles est parfois nécessaire. Pour ce faire, certains capteurs CCD embarquent un étage d'amplification. Un fort champ électrique accélère les électrons qui génèrent à leur tour de nouveaux électrons par ionisation par impact électronique avant décharge. Il s'agit des capteurs EMICCD (*Electron Multiplying Intensification Charge Coupled Device*). Le gain de cette intensification est généralement logarithmique. Il convient toutefois de noter que le courant résiduel  $I_d$  se trouve lui aussi augmenté, ce qui équivaut à une augmentation du zéro signal. À titre informatif, Magnan propose un papier descriptif sur la génération d'un signal électrique après absorption de photons pour les capteurs CCD et CMOS [199].

### I.1.3.b De l'imagerie à la spectroscopie

Une image est une matrice de pixels projetée sur un espace à deux dimensions. Nous pouvons modéliser cela par une fonction  $im$  à deux variables  $v_1$  et  $v_2$ . L'observation  $obs$  faite par le biais de notre image est la résultante de cette fonction, on a donc :  $obs = im(v_1, v_2)$ . Dans cette section, nous passons en revue les différentes variantes de  $obs$  qu'il est possible d'obtenir expérimentalement en imageant  $v_1$  et  $v_2$ .

Tel que présenté dans la sous-section I.1.3.a, l'observation par spectroscopie est possible à l'aide d'un dispositif appelé "spectromètre" dans lequel est placé un réseau qui permet par interférométrie une dispersion spectrale du rayonnement incident. Néanmoins, si le réseau est parfaitement perpendiculaire à ce rayonnement incident, ce dernier ne joue pas le rôle de milieu dispersif mais de miroir plan.

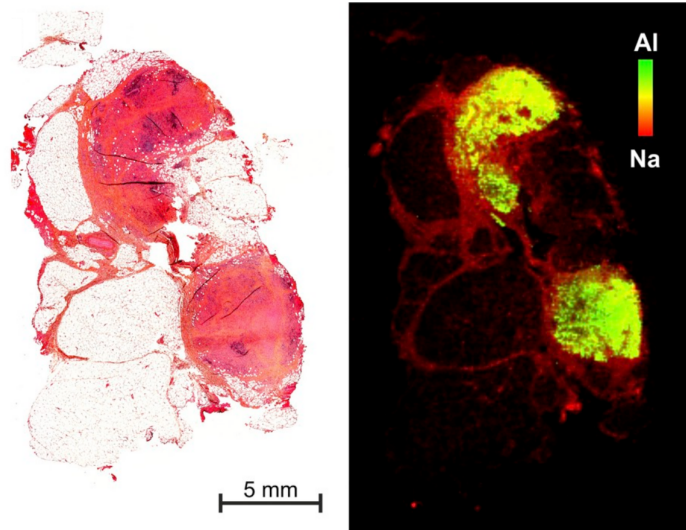
Nous faisons donc de l'imagerie directe où chaque pixel renvoie une intensité dépourvue d'information spectrale : on parle de spectroscopie à l'ordre zéro (voir figure I.1.15 tirée du papier de Morel *et al.* [223]). Ce genre d'image est donc du type  $r_s = im(x, y)$  où  $r_s$  est la réponse électrique du capteur à la réception des photons incidents et  $x, y$  sont des variables spatiales. La zone grise (post-traitement) représente la surface de l'échantillon. Contrairement à l'imagerie à gradient d'indice ( $\rho = im(x, y)$ ), de tels clichés ne donnent que des informations radiatives. En effet, seule la partie la plus dense et donc la plus émettrice du plasma est visible sur un fond noir synonyme du zéro signal (uniquement bruit thermique). En plus de son aspect pratique pour peaufiner un alignement optique, cette procédure d'imagerie à l'ordre 0 est souvent utilisée pour effectuer des caractérisations géométriques. De tels clichés permettent donc d'estimer la taille du cœur le plus émetteur du plasma (dans lequel on peut considérer en première approximation que les gradients sont faibles). Pour donner des ordres de grandeur, nous parlons ici de  $\sim 300 \mu\text{m}$  dans les premières nanosecondes jusqu'à  $\sim 3 \text{ mm}$  dans les dernières microsecondes. Cela dépend bien entendu des conditions d'éclairement laser, de la cible et du gaz environnant.



**FIGURE I.1.15** – Imagerie à l’ordre zéro d’un plasma de tungstène induit par laser à plusieurs instants après le claquage ( $\lambda_{las} = 532 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 30 \text{ ps}$ ,  $F_{las} \sim 10 \text{ J cm}^{-2}$ ). La couleur blanche correspond à un niveau de signal relatif de  $1$ ;  $10^{-2}$ ;  $2,5 \times 10^{-4}$  et  $4 \times 10^{-5}$  à mesure des instants [223].

Des auteurs tels que Olesik *et al.* [235] proposent, par l’ajout d’une lentille convergente astucieusement positionnée, d’effectuer la dispersion spectrale du rayonnement en faisceaux parallèles. Cette technique permet d’effectuer ce que l’on appelle de l’imagerie monochromatique. Nous parlons ici d’une image  $R_s(\lambda) = im(x, y)$ . Autrement dit, ce genre de procédé permet d’imager la réponse du capteur à la longueur d’onde  $\lambda$  en fonction des variables spatiales  $x$  et  $y$ . Nous obtenons donc une cartographie spectrale de l’émission par moyen optique. Cette méthodologie présente néanmoins l’inconvénient d’induire des distorsions spatiales non négligeables. Plusieurs auteurs proposent des corrections expérimentales (Webb *et al.* [334]) ou numériques (Engelhard *et al.* [91]). À titre d’exemple d’application, nous pouvons citer Lerner *et al.* [186] qui mettent en œuvre ce procédé pour caractériser la répartition spatiale de composés fluorés dans des tissus biologiques.

Nous trouvons aussi dans la littérature ce que l’on appelle de l’imagerie élémentaire. Il s’agit d’une image  $n_X = im(x, y)$  où  $n_X$  est la densité en élément  $X$ . Ce genre d’image est obtenue par balayage laser haute fréquence. Chaque pixel de l’image résulte d’une analyse spectrale et donc d’un dépôt laser sur une position bien définie de la cible. Un traitement analytique de chaque site ablaté définit l’élément majoritaire à partir du spectre d’émission. Il en résulte l’association d’un élément majoritaire à chaque point  $(x, y)$  d’analyse de l’échantillon. Une fois l’échantillon entièrement balayé, une cartographie élémentaire est finalement obtenue. La résolution de l’image dépend de la taille du cratère d’ablation. Dans le but d’atteindre des résolutions spatiales importantes, il est courant d’utiliser un objectif de microscope comme dispositif de focalisation du faisceau laser, on parle de micro-LIBS. Nous exposons en figure I.1.16, à titre d’exemple, les travaux de Busser *et al.* [39]. Nous observons sur la partie gauche de la figure une photographie de tissus cutanés atteints d’un granulome (zones rougeâtres). Ces tissus ont subi un traitement à base d’aluminium. Est exposée sur la partie droite l’imagerie élémentaire par micro-LIBS de ce tissu traité. La colorimétrie renseigne sur le rapport  $n_{Al}/n_{Na}$ . Nous observons l’architecture biologique du tissu par

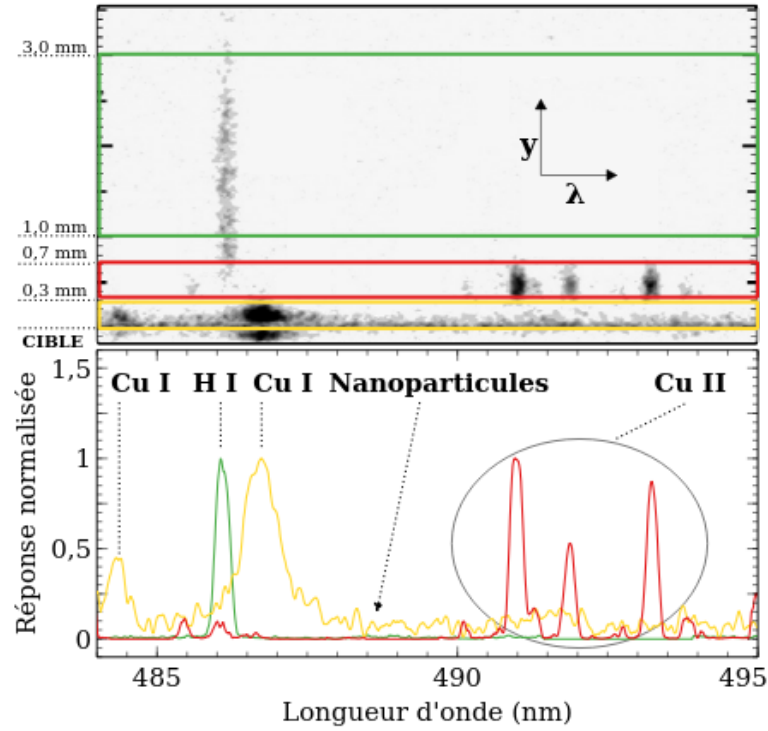


**FIGURE I.1.16** – Imagerie élémentaire par micro-LIBS d'un tissu cutané atteint d'un granulome et traité par aluminium. La cartographie du ratio  $n_{Al}/n_{Na}$  indique une accumulation de Al dans les zones malades [39].

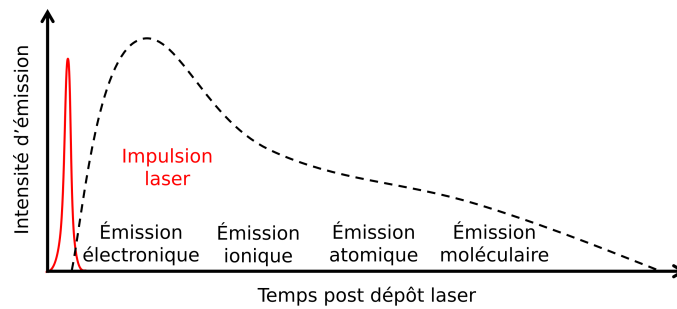
les zones rouges composées en majorité de Na. Les zones vertes et jaunes mettent en évidence de fortes concentrations de Al dans les zones contaminées. Les revues de Jolivet *et al.* [158] et Motto-Ros *et al.* [224] sont particulièrement fournies concernant les récentes avancées de ce type d'imagerie.

Enfin, il existe une dernière manière d'imager un PIL à l'aide d'un spectromètre : l'imagerie spectrale. Nous parlons ici d'une image  $r_s = im(\lambda, y)$ . Il s'agit donc de la réponse du capteur en fonction d'une variable spectrale  $\lambda$  (généralement en abscisses) et d'une variable spatiale  $y$  (généralement en ordonnées). Ce type d'image est obtenue lorsque le rayonnement incident n'est pas perpendiculaire au réseau de diffraction (contrairement à de l'imagerie à l'ordre zéro). Dans la mesure où une très grande majorité des résultats de ce mémoire repose sur cette technique d'imagerie, nous développons quelques détails dans les lignes qui suivent. Dans le cas de forts gradients d'espèces dans le panache de propagation, cela permet de mettre en évidence sur une même image les distributions spatiale et spectrale d'émission.

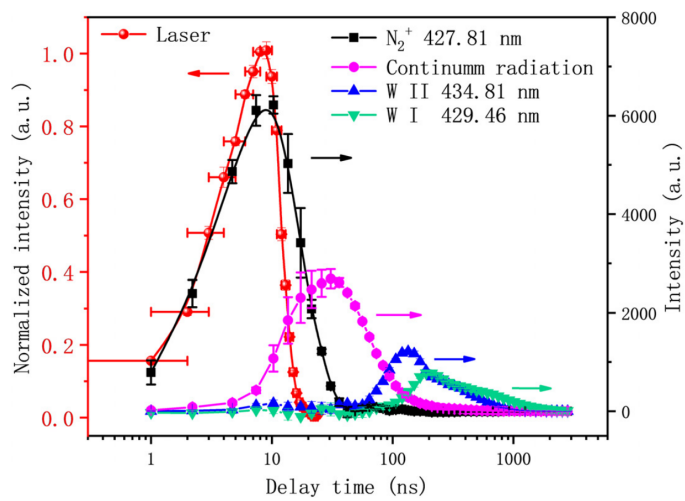
Nous exposons dans la partie III tous les bénéfices d'imager spectralement, notamment lors de processus d'absorption d'une seconde impulsion. Nous exposons sur la partie supérieure de la figure I.1.17 une acquisition sur cible de Cu dans l'air ambiant de Noel *et al.* [231]. La partie inférieure expose les spectres d'émission associés aux différentes zones colorées de l'image spectrale. La procédure permettant d'obtenir chacun de ces spectres est appelée *binning*. Il s'agit ici de dresser un profil longitudinal moyen dont le nombre de lignes de pixels peut varier. La surface de la cible est positionnée en  $y = 0$ , on remarque d'ailleurs pour  $y < 0$  du signal réfléchi sur la surface solide. Pour  $0 < y < 0,3$  mm (en jaune), nous observons de l'émission atomique et un signal résiduel associable, selon Noel *et al.*, à la génération de nanoparticules. La zone  $0,3 < y < 0,7$  mm (en rouge) est caractérisée par de l'émission ionique (la vitesse d'éjection des ions après claquage explique cette distance à la surface). Enfin, nous observons l'émission de l'hydrogène provenant principalement de l'humidité adsorbée en surface de cible dans la région  $1 < y < 3$  mm (en vert). La trace de l'hydrogène est bien étendue spatialement : ceci est expliqué par la pression environnante ( $p = 10^{-4}$  Pa), sa faible masse atomique lui offrant une capacité à diffuser très rapidement.



**FIGURE I.1.17** – Imagerie spectrale d'un plasma de cuivre dans l'air ambiant 20 ns après le claquage ( $\lambda_{las} = 800$  nm,  $\tau_{las} = 100$  fs,  $F_{las} = 4$  J cm<sup>-2</sup>) [231].



**FIGURE I.1.18** – Allure de la dynamique temporelle de l'émission d'un PIL.



**FIGURE I.1.19** – Dynamique temporelle de l'émission d'un PIL de tungstène ( $\lambda_{las} = 1064$  nm,  $\tau_{las} = 8$  ns,  $\varphi_{las} \sim 1,5 \times 10^{14}$  W m<sup>-2</sup>) [346].

Après avoir décrit brièvement sa répartition spatiale, nous donnons quelques éléments généraux sur la dynamique temporelle de l'émission en figure I.1.18. Cette description schématique est systématique du moment qu'une unique impulsion est déposée. Les ordres de grandeur donnés dans la suite dépendent de la nature de la cible, de la durée d'impulsion et des conditions d'éclairement de manière plus large. Quelques nanosecondes ( $\sim 10$  ns) après l'impulsion laser, un rayonnement continu (aussi appelé *continuum*) est observé. La recombinaison entraîne une retombée du niveau de signal et l'apparition des premières raies ioniques  $\sim 100$  ns après le dépôt laser. À mesure de l'extinction des raies ioniques, des raies atomiques émergent  $\sim 500$  ns après le dépôt laser. La relaxation mène à la formation de molécules dont le rayonnement est observable  $\sim 1$   $\mu$ s après le dépôt laser. Ce rayonnement, selon les conditions d'acquisition peut être observé durant plusieurs dizaines de microsecondes. En appuie de cette description, nous exposons en figure I.1.19 les résultats expérimentaux sur tungstène de Wu *et al.* [346]. L'émission laser est représentée sur une échelle différente afin de garantir une bonne lisibilité. L'éjection d'électrons rapides post dépôt laser mène à l'observation de  $N_2^+$  via ionisation par impact électronique (voir chapitre II.1). L'émission moléculaire en fin de dynamique n'est ici pas représentée (niveaux de signal bien inférieurs).

### I.1.3.c Calibration en luminance spectrale

Il convient de différencier les termes "étalonnage" et "calibration". En effet, les anglophones n'ont pas le lexique pour faire la différence étant donné que *calibration* peut signifier les deux mots. Un étalonnage est une opération qui consiste à tabuler les résultats d'expériences pour lesquelles les conditions sont contrôlées dans le but d'interpoler ou d'extrapoler pour des conditions intermédiaires. Une calibration peut consister en deux opérations : soit une opération usine durant laquelle le constructeur s'assure de la fiabilité de son dispositif, soit une opération pour laquelle l'expérimentateur définit des conditions de référence afin de quantifier la totalité de ses observations. Nous parlons donc de calibration en luminance spectrale dans le cadre de l'observation de plasmas induits par laser.

La seule acquisition de signaux par le biais du capteur n'est, la plupart du temps, pas suffisante dans le sens où aucune comparaison n'est possible avec d'autres acquisitions car aucune unité de référence n'est introduite. Dans ce sens, la calibration permet de convertir des signaux dépourvus d'unité en luminance spectrale  $L_\lambda$  (exprimée en  $W\ m^{-2}\ sr^{-1}\ m^{-1}$  dans ce mémoire). Il s'agit donc de la quantité d'énergie (associable au nombre de photons émis par unité de surface de plasma) par unité de temps, d'angle solide et de longueur d'onde. Nous parlons donc ici d'une densité de flux spectrale d'énergie par unité d'angle solide. Certains auteurs expriment  $L_\lambda$  en  $W\ m^{-2}\ sr^{-1}\ nm^{-1}$  pour marquer son caractère spectral. D'autres préfèrent une unité compacte et expriment la luminance en  $W\ m^{-3}\ sr^{-1}$ . Les ordres de grandeur courants sont  $\sim 10^9\ W\ m^{-2}\ sr^{-1}\ m^{-1}$  pour un signal en limite de détection et  $\sim 10^{15}\ W\ m^{-2}\ sr^{-1}\ m^{-1}$  pour de l'émission intense en limite asymptotique de corps noir.

La calibration en luminance acquis par le couple spectromètre-caméra est faite par acquisition d'un signal dont le rayonnement est bien caractérisé dans des conditions strictement similaires (plus particulièrement longueur d'onde, réseau, optiques, amplification) à celle de l'observation du PIL. En effet, si des aberrations sont engendrées par le dispositif expérimental (coma, stigmatisme, alignement et focalisation perfectibles), la calibration dans des conditions identiques permet l'obtention de signaux lissés d'éventuelles imperfections expérimentales. Il convient de garder à l'esprit que certaines distorsions sont intrinsèques au plasma observé : elles peuvent être produites par son indice optique ou engendrées par des conditions extrêmes de fonctionnement (tokamak). Pour une calibration dans le visible ou le NIR, il est courant d'utiliser une lampe à ruban de tungstène ou une lampe à arc de carbone. Pour le VUV, de nombreuses solutions de calibration sont proposées : arc stabilisé avec fenêtres  $MgF_2$ , lampes au deutérium, torches (*Penning discharge*), cyclotron résonnant ou encore source BRV (source de Balloffet, Romand et Vodar qui présente une émission continue de  $\lambda \sim 50$  Å jusqu'au visible [97]).

### I.1.3.d Diagnostic plasma : obtention de $(n_e, T_e)$

#### I.1.3.d.1 Mesure de densité électronique

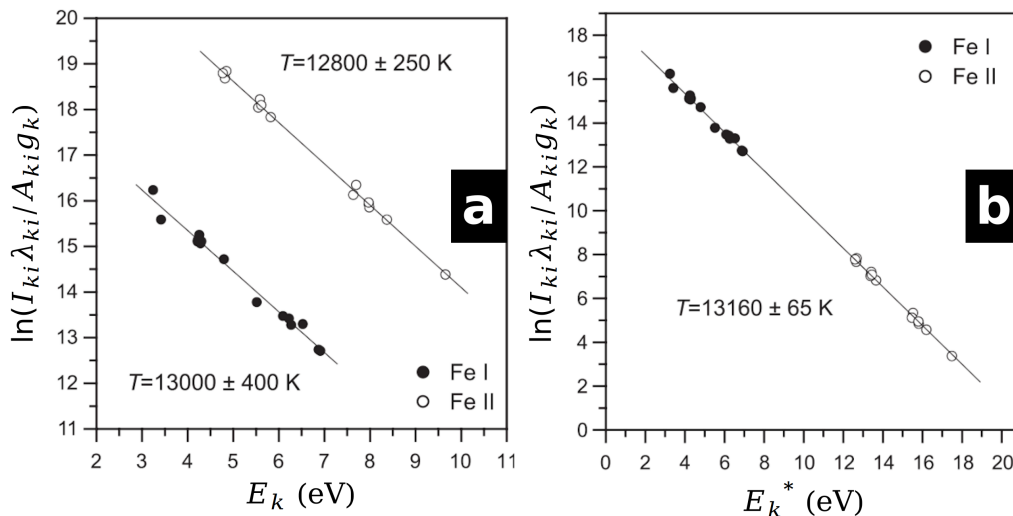
Certains auteurs comme Fuentes *et al.* [206] présentent des mesures de densité électronique obtenues par sonde de Langmuir. Le papier de Irimiciuc *et al.* [151] met clairement en évidence que le caractère intrusif de la mesure par sonde combiné aux fortes instationnarités et aux forts gradients d'un PIL n'en font pas un moyen de mesure aisé à mettre en œuvre. La grande majorité des mesures reportées provient d'une approche indirecte basée sur l'exploitation spectroscopique. Deux principales approches spectroscopiques existent : la diffusion Thomson (méthode intrusive dont nous disons quelques mots dans les lignes qui suivent) et l'étude morphologique de raies d'émission (non intrusive, expliquée en quelques lignes ici mais développée dans le détail dans le chapitre II.2).

La diffusion de photons peut se faire sur des électrons liés à des particules lourdes (diffusion Rayleigh, DR) ou sur des électrons libres (diffusion Thomson, DT). Dans les deux cas, l'approche d'un champ électromagnétique oscillant (ou photons selon une vision corpusculaire) entraîne une perturbation de l'élément diffusif qui mène à la génération d'un nouveau champ électromagnétique mesurable sous forme de signal de diffusion. Il convient de rappeler que les sections efficaces de DR sont généralement trois à quatre ordres de grandeur supérieures à celle de la DT. Gerry *et al.* [111] en donnent des formes analytiques. Ce type de diagnostic nécessitant une source laser permettant de fournir les photons à diffuser est très répandu pour l'analyse des plasmas de fusion [244], [226], [24] [49]. D'autres auteurs tels que Dzierżęga *et al.* [86] et Mendys *et al.* [212] réalisent le diagnostic de PIL (respectivement dans l'air et dans l'Ar) à l'aide de la DT. Étant donné l'aspect géométrique d'un PIL ainsi que les niveaux de densité électronique mis en jeu, opérer la DT entraîne une forte perturbation par Bremsstrahlung Inverse (IB pour *Inverse Bremsstrahlung*, voir chapitre II.1) du milieu sondé. Cela entraîne donc un biais sur la mesure. Ces aspects sont discutés par Murphy [227] et ceci est démontré et quantifié dans les expériences d'absorption présentées dans la partie III.

La voie de mesure non intrusive est très grandement préférée aux deux autres méthodes évoquées plus haut. Les causes d'élargissement de raie d'émission sont nombreuses, mais l'une d'entre elles prédomine dans le cas des PIL. En effet la perturbation des états électroniques sous l'action d'un champ électrique entraîne un élargissement et un décalage des raies d'émission tous deux fonction de la densité électronique. Cet effet est appelé effet Stark. Plusieurs modèles existent, la plupart sont hydrogénéoïdes et dressent une dépendance linéaire du décalage et de l'élargissement Stark avec la densité électronique. Le fondement hydrogénéoïde des aspects théoriques mène à une précision d'autant plus grande sur la mesure de  $n_e$  que l'élément est léger et donc proche de H dans le tableau périodique. Le papier de Mijatović *et al.* [217] (nous renvoyons le lecteur en annexe D pour sa consultation) explore en détail la procédure de mesure de  $n_e$  à partir des transitions de l'hydrogène. Ils montrent notamment qu'une mesure à partir de H I 656,27 nm (transition  $H_\alpha$  de la série de Balmer) mène à une surestimation de  $n_e$  comparée à une mesure à partir de H I 486,13 nm (transition  $H_\beta$  de la série de Balmer) et propose une correction. L'idéal pour une mesure de la densité électronique est donc de sonder l'hydrogène en quantité connue. Si cela est relativement aisé en cible gazeuse, ce n'est hélas pas le cas sur cible solide. Les coefficients correctifs permettant d'approximer le comportement hydrogénéoïde sont appelés facteur d'impact et facteur de décalage électroniques et notés respectivement  $\omega_{ki}(n_{e0}, T_e)$  et  $\delta_{\lambda_{ki}}(n_{e0}, T_e)$ . Ces grandeurs présentent une faible dépendance en  $T_e$  et sont généralement données dans la littérature pour une densité électronique de référence  $n_{e0}$ . Parmi les auteurs de référence, nous pouvons notamment citer Griem [122], Oks [233], Dimitrijević [77][78] et Konjević [169][171]. Certains auteurs exploitent l'inhomogénéité du PIL (notamment les "creusements" de réabsorption par les zones froides) pour estimer la densité électronique. Hermann *et al.* [139] montrent notamment qu'un calcul de transfert radiatif permet de quantifier la densité électronique dans la zone de cœur comme dans la zone froide (voir description détaillée dans le chapitre II.2).

### I.1.3.d.2 Mesure de température électronique

À l'image de la mesure de  $n_e$ , les aspects théoriques sont abordés bien plus en détail dans les parties II et III. Nous n'évoquons ici que les méthodes de mesures reportées dans la littérature. Elles sont au nombre de quatre, et à l'inverse de la mesure de densité électronique, elles nécessitent toutes une calibration (relative ou en luminance spectrale). La mesure de  $T_e$  n'est possible que pour des plasmas proches de l'équilibre thermodynamique local (ETL, nous développons ce point clé dans la section I.2.5). La première repose sur une étude couplée de  $H_\alpha$  et  $H_\beta$ . Des détails relatifs à cette méthode sont développés dans le récent papier de Gajo *et al.* [105]. Les deux méthodes les plus répandues sont illustrées par la figure I.1.20. Ces graphes, tirés du papier de Aguilera *et al.* [3] sont communément appelés diagramme de Boltzmann (DB, **a**) et diagramme de Saha-Boltzmann (DSB, **b**). Dans ces diagrammes semi-logarithmiques sont représentés les niveaux d'intensité (intégration spectrale)  $I_{ki}$  de chaque transition  $k \rightarrow i$  pondéré par des caractéristiques radiatives (longueur d'onde  $\lambda_{ki}$ , coefficient d'Einstein  $A_{ki}$ , dégénérescence du niveau de départ  $g_k$ ) en fonction de l'énergie du niveau de départ  $E_k$  exprimée en eV ( $1 \text{ eV} = 1,60218 \times 10^{-19} \text{ J}$ ). Si les DB permettent d'obtenir une température pour les atomes et pour les ions, les DSB fournissent une information par espèce. Pour les deux méthodes, la température est obtenue depuis la pente de la régression linéaire des points de mesure dont la linéarité est conditionnée par l'ETL. Un bon couplage neutres-ions est donc caractérisé par deux droites parallèles sur les DB, et par une tendance linéaire sans rupture de pente sur les DSB. Il convient de préciser que l'approche de Saha-Boltzmann est considérablement plus restrictive que la méthode de Boltzmann. En effet, il est, par exemple, possible d'observer l'ETL uniquement pour les neutres. Dans ce cas, les DB permettent la mesure d'une température des neutres alors que les DSB ne sont plus exploitables. Si les DSB permettent de réduire les incertitudes et de fournir une information sur le couplage, ils imposent néanmoins l'atteinte de l'ETL pour les neutres et les ions à l'inverse des DB. Ces deux approches reviennent de près ou de loin à calculer un spectre à l'ETL modélisant le spectre d'émission observé expérimentalement. Nous développons ce point dans le chapitre II.2. Safi *et al.* [266] proposent une approche similaire aux DSB appelée "colonne de densité" permettant de réduire les erreurs lors de l'utilisation des transitions auto-absorbées. Concernant l'émission moléculaire, la mesure des températures vibrationnelle  $T_v$  et rotationnelle  $T_r$  peut aussi être réalisée par le biais de DB ou de calculs de spectres. Des résultats à partir de bandes de CN sont notamment présentés par Hornkohl *et al.* [142]. Harilal *et al.* [128] et Parigger *et al.* [239] proposent quant à eux l'exploitation des bandes C<sub>2</sub> Swan.



**FIGURE I.1.20** – Diagrammes de Boltzmann (**a**) et de Saha-Boltzmann (**b**) obtenus pour 21 transitions de Fe I et 15 transitions de Fe II sur un alliage Fe-Ni pauvre en fer (5%) pour limiter les effets d'auto-absorption ( $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$ ,  $\varphi_{las} = 1,5 \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$ ) [3].

Une autre approche consiste à s'intéresser aux premières nanosecondes (proche de  $t_0$ ) de l'émission du PIL. En effet, dans ces conditions le rayonnement observé présente une saturation synonyme de source idéale : le corps noir. Dans la mesure où la luminance du corps noir est uniquement fonction de la température, une estimation est alors possible. Le papier de Hermann *et al.* [137] expose cette méthode sur des alliages Ni-Cr-Mo-Fe. Selon une méthode voisine, certains auteurs comme Bastiaans *et al.* [23] discutent l'exploitation de l'émission continue de l'argon. Nous discutons ces aspects dans le chapitre II.2. Ce genre d'approche est peu utilisé dans la mesure où, en plus d'imposer l'ETL, elle met en jeu un certain nombre de grandeurs souvent mal connues pour des mélanges complexes (notamment des sections efficaces et des facteurs de Gaunt). Les revues de Aragón *et al.* [15] et Zhang *et al.* [357] concernant la mesure de température dans les PIL dressent un panorama très fourni des résultats de la littérature selon la nature de l'échantillon mais aussi la méthode de mesure employée.

### I.1.3.e Quantification élémentaire

La quantification d'un élément n'est possible que si celui-ci est détectable. Nous exposons en figure I.1.21, dans l'esprit de ce chapitre généraliste, un tableau de Mendeleïev accompagné d'une estimation de l'ordre de grandeur de la limite de détection (ou LOD de l'anglais *Limit Of Detection*) LIBS d'une multitude d'éléments. Ce tableau, tiré du papier de Motto-Ros *et al.* [224], est obtenu par le biais d'une comparaison croisée entre simulation et expérience sur des éléments standardisés. Une extrapolation permet de couvrir la majeure partie des éléments non testés. À titre informatif, Rusak *et al.* [265] propose dans son livre plusieurs tableaux de la sorte, classés par phase. Il convient de garder à l'esprit que ces valeurs sont des estimations pour une configuration d'éclairage standard (impulsion nanoseconde au fondamental focalisé avec une lentille d'une dizaine de centimètres). Nous faisons cette remarque car, dans le cadre de configurations plus abouties type double impulsion, ces limites de détection peuvent être considérablement réduites. Tel qu'expliqué dans la sous-section I.1.3.d précédente, l'observabilité permet de mesurer  $n_e$ , sous réserve de connaître les données d'élargissement. Si des conditions d'ETL sont satisfaites, une calibration en luminance spectrale permet de mesurer  $T_e$ . L'obtention du couple  $(n_e, T_e)$  constitue ce que l'on appelle le diagnostic plasma. La quantification élémentaire est une procédure encore plus exigeante. Deux principales voies de quantification sont reportées dans la littérature.

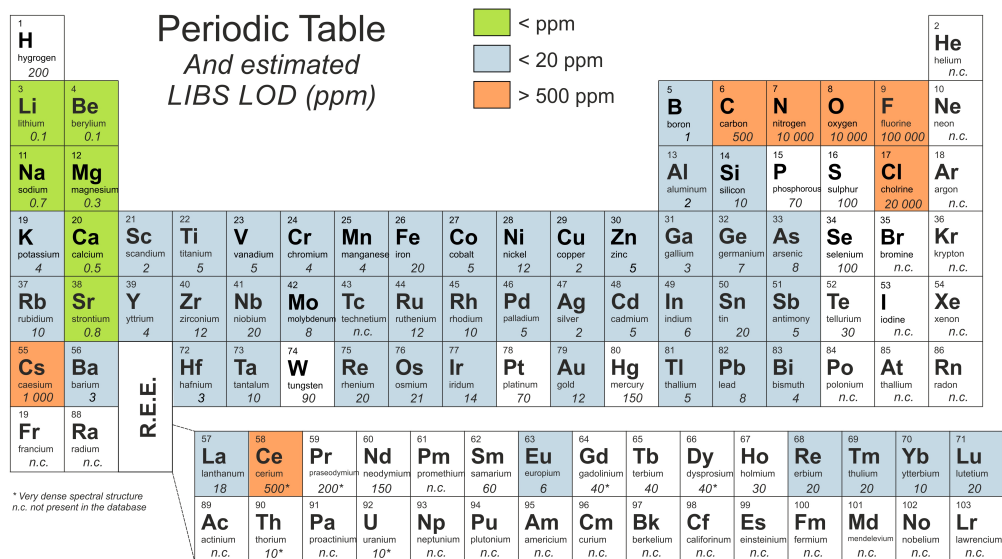
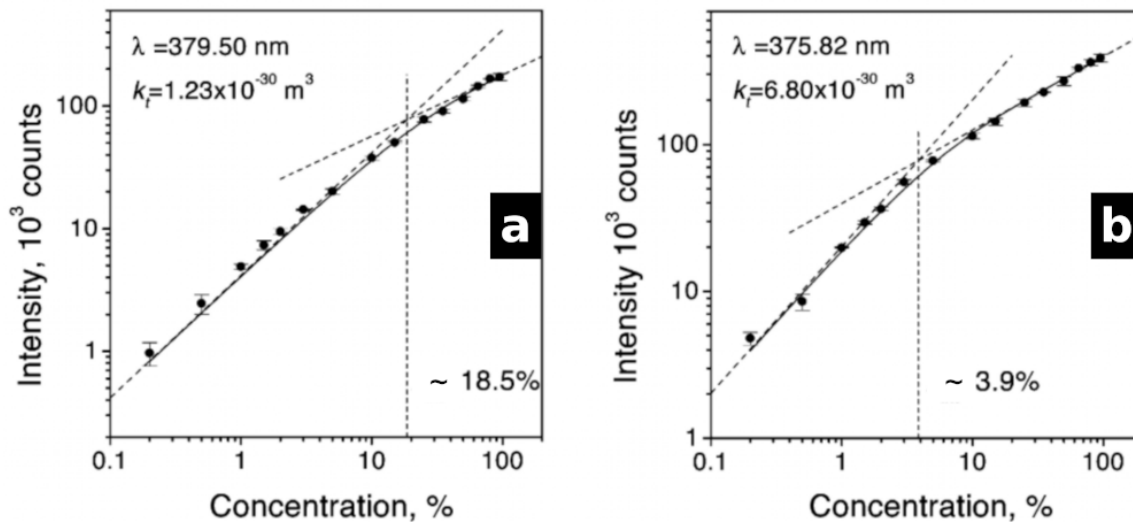


FIGURE I.1.21 – Tableau périodique indiquant une estimation de LOD en LIBS nanoseconde simple impulsion [224].



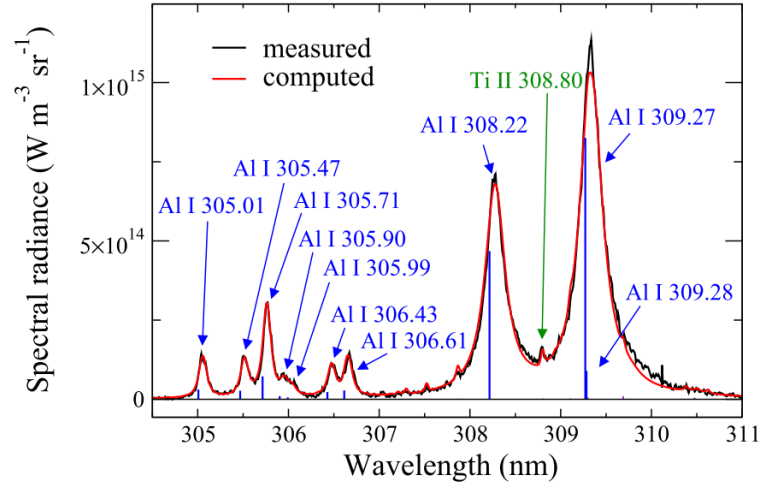
La première consiste à attribuer un niveau de signal à une concentration connue, il est donc nécessaire de dresser une courbe de croissance (aussi appelée *Curve Of Growth*, COG). Nous exposons en figure I.1.22 des courbes de croissance pour le fer mesurées par Aragon *et al.* [18] en régime picoseconde avec des impulsions infrarouges dans l'air à pression atmosphérique. Cette approche est très couramment utilisée pour l'identification d'alliages dont les compositions sont standardisées. Néanmoins, il convient de souligner sa principale faiblesse : l'auto-absorption de raie. En effet, sur la figure I.1.22 sont représentés en **a** et en **b** les niveaux de signal respectifs des transitions Fe I 379,50 nm et Fe I 375,82 nm en fonction de la concentration en fer de l'échantillon. Nous constatons une évolution linéaire à faible concentration suivie d'une saturation assimilable à une rupture de linéarité. Cette concentration de rupture correspond à la concentration pour laquelle l'auto-absorption n'est plus négligeable. Elle varie d'une transition à une autre. Ceci impose donc de judicieusement choisir la transition avec laquelle la quantification est réalisée ou de connaître au préalable l'ordre de grandeur de la concentration ciblée. Le papier de Stravopoulos *et al.* [298] fournit des informations relatives à Al, Fe et Si en régime ps et ns. Lorsque l'échantillon étudié n'est pas un alliage standard, les courbes de croissance peuvent présenter des limites liées aux effets de matrice (nous revenons sur ce point dans le chapitre I.3). Aragon *et al.* [16] proposent une méthode appelée "CSigma" permettant d'obtenir une courbe de croissance hybride constituée de plusieurs éléments de la matrice à analyser. Dans un autre papier, ils proposent une quantification de Ca, Mn, Mg, V, Ti, Si, Al et Fe dans des verres et montrent que cette approche permet d'obtenir avec précision les concentrations relatives et absolues [17]. Dans une approche plus fondamentale, une critique concernant l'hypothèse de l'ETL relative à l'utilisation de courbes de croissance est proposée par Gornushkin *et al.* [117].



**FIGURE I.1.22** – Courbes de croissance du fer (Fe I) obtenues par impulsions infrarouges nanosecondes dans l'air à pression atmosphérique [18]. Le seuil d'auto-absorption est estimé à  $\approx 18,5\%$  et  $\approx 3,9\%$  respectivement pour les transitions Fe I 379,50 nm (**a**) et Fe I 375,82 nm (**b**).

La seconde approche de quantification ne nécessite pas de courbe de croissance. Cette méthode, présentée pour la première fois par Ciucci *et al.* [55], est en ce sens, baptisée "LIBS auto-calibrée" (ou *Calibration Free LIBS*, CF-LIBS). Le principe de mesure repose sur la modélisation du spectre d'émission observé expérimentalement. Cette modélisation est réalisée par un calcul de transfert radiatif en supposant le plasma uniforme et à l'ETL. Il en résulte un calcul dont les principales entrées sont le couple  $(n_e, T_e)$ . Cette approche constitue une partie conséquente de ces travaux de thèse, nous détaillons tout l'aspect théorique dans le chapitre II.2. La précision de la quantification est conditionnée par la fidélité de la modélisation. La dépendance de cette méthode à un grand nombre de données spectroscopiques constitue la première limite de la CF-LIBS. L'extension à des

plasmas non homogènes est proposée par Hermann *et al.* [136]. Afin d'éviter une sur-évaluation des fractions molaires, l'auto-absorption doit bien entendu être prise en compte. Cela fait l'objet de plusieurs papiers dont notamment celui de Bulažić *et al.* [38]. Plusieurs papiers proposent une simplification de la correction de Bulažić, notamment El Sherbini *et al.* [88] pour Al ou Bredice *et al.* [35] pour Mg. Tognoni *et al.* [316] proposent une revue synthétique de l'état de l'art de la CF-LIBS. Nous exposons en figure I.1.23 des résultats de Hermann *et al.* [139] obtenus sur aluminium par irradiations nanosecondes dans l'ultraviolet. Grâce à un algorithme d'optimisation itératif [110] couplé à du transfert radiatif en plasma non homogène et optiquement épais, le spectre de synthèse présente un très bon accord avec le spectre expérimental. D'autres auteurs comme D'Andrea *et al.* [67] ou Sun *et al.* [303] proposent des approches de reconstruction basées sur le *machine learning*.



**FIGURE I.1.23** – Spectres d'émission d'un plasma d'aluminium induit par laser 500 ns après claquage dans un environnement d'argon à  $p = 5 \times 10^4$  Pa ( $\lambda_{las} = 266$  nm,  $\tau_{las} = 4$  ns,  $F_{las} \sim 80$  J cm $^{-2}$ ). La CF-LIBS consiste, par optimisation, à évaluer les paramètres plasmas (ici  $n_e \sim 3 \times 10^{23}$  m $^{-3}$  et  $T_e \sim 15 \times 10^3$  K) qui mènent à un calcul de composition à l'ETL permettant une quantification élémentaire [139].

**En bref.** Que ce soit pour la collection, la dispersion ou l'acquisition, la gamme spectrale d'observation conditionne fortement le choix du matériel à utiliser. Imager un objet en utilisant un spectromètre permet d'obtenir différents types d'information : ordre zéro, images élémentaires mais surtout images spectrales. À partir de ces dernières, une quantité importante d'informations relatives au plasma et indirectement à l'échantillon analysé, est accessible. La morphologie de raie (élargissement, décalage ou même creusement) renseignent sur  $n_e$ . Nécessitant une calibration en luminance spectrale, la mesure de  $T_e$  est quant à elle plus restrictive dans la mesure où elle impose quasi systématiquement que l'ETL soit vérifiée. Enfin, il est possible de mesurer des concentrations élémentaires selon différentes approches basées sur des courbes de croissance ou du calcul de spectres. Ces méthodes de quantifications présentent une limite majeure : l'auto-absorption.



## Description paramétrique

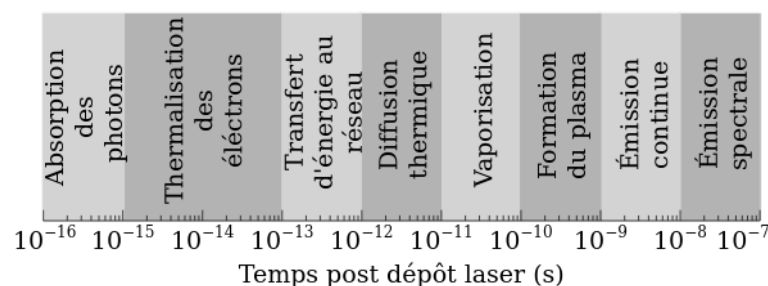
### Sommaire

I.2.1	Régimes impulsionnels . . . . .	65
I.2.2	Écrantage plasma . . . . .	68
I.2.3	Longueur d'onde d'irradiation laser . . . . .	69
I.2.4	Fluence et densité de flux . . . . .	70
I.2.5	Températures et critères d'équilibre . . . . .	73
I.2.6	Atmosphère d'interaction . . . . .	76
I.2.7	Limites inhérentes à la spectroscopie des plasmas induits par laser	78

**Résumé :** L'émission d'un PIL dépend d'un grand nombre de paramètres expérimentaux. Nous ne développons ici que les principaux dont la littérature est particulièrement fournie. Bien qu'il soit difficile d'énoncer des généralités relatives à chacun de ces paramètres étant donné leur interdépendance, ce chapitre vise, tout du moins, à en présenter les tendances. Le mécanisme de décharge à l'origine de l'avalanche électronique menant à la formation du plasma dépend principalement du nombre d'électrons libres dans le matériau irradié. En effet, pour un diélectrique, les premiers électrons sont très souvent générés par ionisation multiphotonique (MPI pour *MultiPhoton Ionization*) alors que pour un conducteur l'absorption des photons est majoritairement assurée par IB. Les processus élémentaires sont développés dans le chapitre II.1. Ces deux canaux de formation sont toujours valables quels que soient les paramètres développés dans ce chapitre.

### I.2.1 Régimes impulsionnels

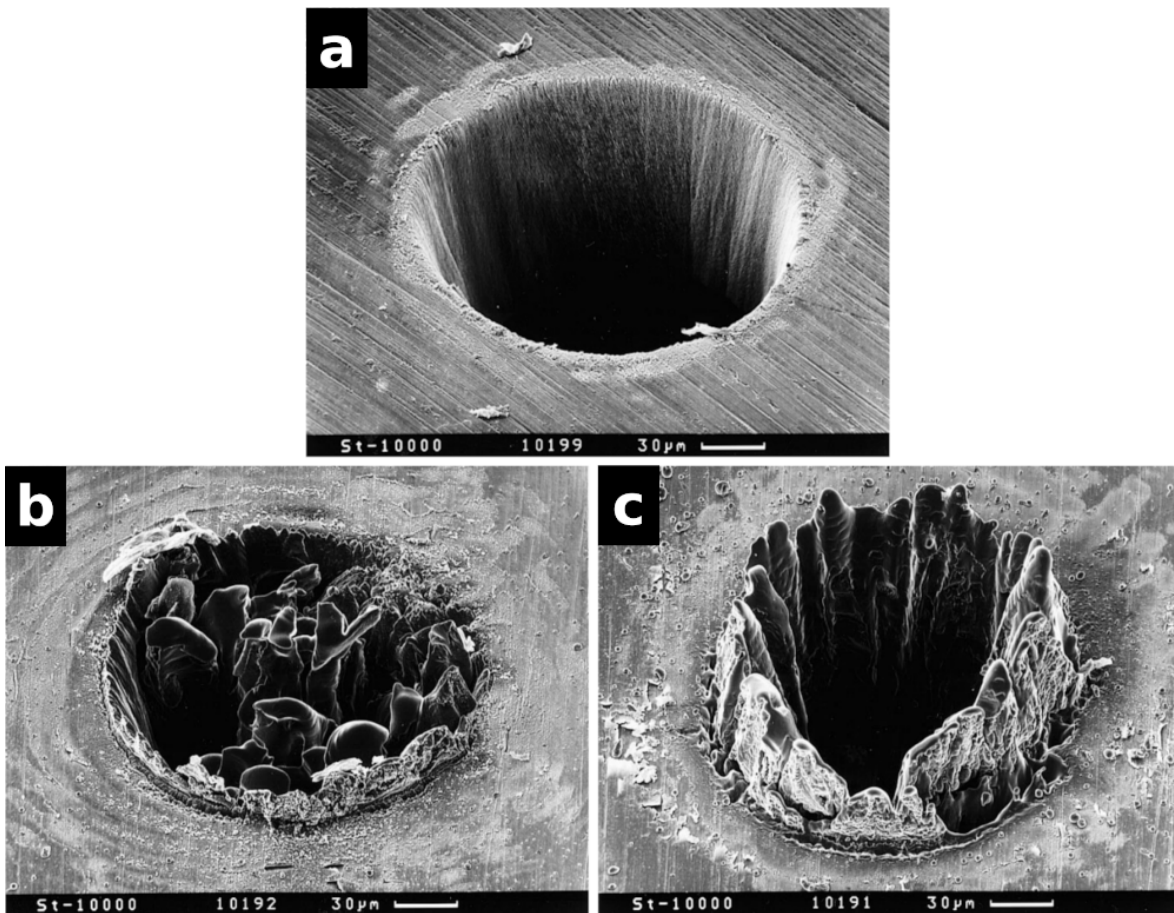
Il s'agit ici de décrire la réponse du matériau à la durée d'impulsion laser  $\tau_{las}$ . L'influence de la fréquence de répétition  $f_{las}$  n'est pas développée dans la mesure où la grande majorité des travaux de détection/quantification LIBS sont opérés avec des sources faiblement cadencées ( $1 \text{ Hz} < f_{las} < 20 \text{ Hz}$ ). Cette gamme de cadence est couramment utilisée puisqu'elle garantit le contrôle et la stabilité de l'observation (temps caractéristique inter impulsions infiniment long comparé à la durée de vie plasma). Les hautes fréquences (kHz, MHz ou même GHz) sont quant à elles principalement utilisées dans le cadre de traitement ou micro-usinage de surfaces.



**FIGURE I.2.1** – Chronologie phénoménologique post dépôt laser. Le temps caractéristique de couplage électrons-réseau, de l'ordre de la picoseconde, sépare les phénomènes non thermiques (domaine de l'ultracourt : impulsions fs) des phénomènes thermiques (domaine du court : impulsions ns).

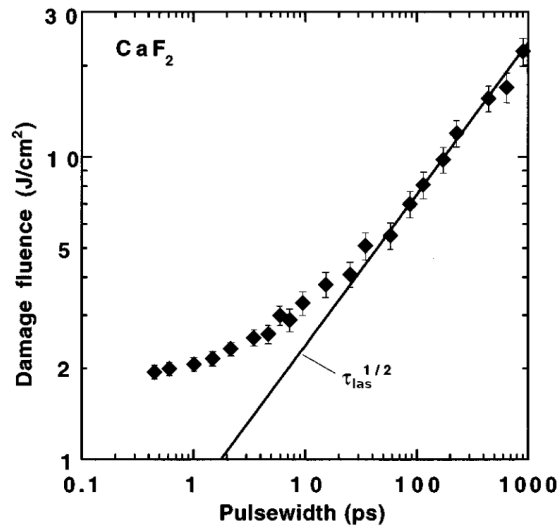
L'absorption des photons laser par le matériau est assurée par les électrons de la matrice irradiée (IB). Ceci permet d'opérer l'avalanche électronique. Tel qu'exposé en figure I.2.1 et développé dans le papier de Von Der Linde *et al.* [331], ce phénomène est sub-femtoseconde. Il s'ensuit une phase de thermalisation des électrons pour répondre à l'équilibre de Fermi-Dirac. Entre 1 et 10 ps après le dépôt laser, l'équilibre thermique électrons-réseau s'établit. Il intervient alors une phase de diffusion thermique menant à l'équilibre de Bose-Einstein des phonons de la matrice. Les événements qui suivent ont déjà été abordés plus haut : la vaporisation ainsi que la formation du plasma interviennent ensuite entre 10 ps et 1 ns (le terme d'*explosive boiling* est employé dans la littérature [198]). Il en résulte les dynamiques d'expansion et de recombinaison plasma caractérisables par tous les moyens d'observation présentés dans le chapitre I.1 notamment la spectroscopie pour observer l'émission continue puis spectrale (de 1 ns à quelques  $\mu\text{s}$ ).

Si des ordres de grandeurs temporels des mécanismes clés de l'interaction laser-matière sont donnés en figure I.2.1, l'influence de  $\tau_{las}$  s'explique principalement par comparaison avec le temps caractéristique de transfert d'énergie des électrons avec le réseau. En effet, ce dernier fait office de frontière entre les phénomènes non thermiques et thermiques. Comme nous pouvons l'observer sur les images MEB de Chichkov *et al.* [51] de la figure I.2.2, le régime ultracourt (fs, **a**) assure une absorption efficace des photons par les électrons synonyme d'une ablation sans irrégularité de bords. À l'inverse, des impulsions longues (ns, **c**) entraînent une interaction laser-vapeur synonyme d'un plasma plus chaud en contact avec la surface. Il en résulte la projection de matière liquide en périphérie de cratère. Enfin, le régime picoseconde (**b** sur la figure I.2.2) est hybride : la durée d'impulsion est de l'ordre de grandeur du temps caractéristique de transfert d'énergie au réseau. Leitz *et al.* [184] proposent une étude semblable étendue à des impulsions  $\mu\text{s}$  sur acier inoxydable.



**FIGURE I.2.2** – Clichés MEB de l'ablation d'un acier ( $\lambda_{las} = 780 \text{ nm}$ ) réalisés à  $10^{-2} \text{ Pa}$  [51].  
**a** :  $\tau_{las} = 200 \text{ fs}$ ,  $F_{las} = 0,5 \text{ J cm}^{-2}$ ; **b** :  $\tau_{las} = 80 \text{ ps}$ ,  $F_{las} = 3,7 \text{ J cm}^{-2}$ ; **c** :  $\tau_{las} = 3,3 \text{ ns}$ ,  
 $F_{las} = 4,2 \text{ J cm}^{-2}$

Selon Jolivet *et al.* [158], 95% des résultats de la littérature sont opérés en régime ns (généralement des sources Nd:YAG, *Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*). Ceci s'explique principalement par les aspects pratiques (sources compactes et interfacées) mais aussi par les énergies moyennes par impulsion qui peuvent atteindre plusieurs joules. Le papier de Koch *et al.* [167] montre qu'en régime nanoseconde, sur du laiton, les effets thermiques modifient la taille des particules formées : la distribution est alors centrée sur des particules de plus grands diamètres. Le modèle développé sur aluminium par Laville *et al.* [182] révèle des valeurs du couple  $(n_e, T_e)$  plus importantes expliquées par le chauffage du plasma par IB (absorption des derniers photons du train d'onde par les électrons du plasma déjà formé) en régime ns. Ceci se traduit aussi par l'émission d'un *continuum* plus intense et sur une durée plus longue qu'en régime ultracourt. C'est ce qu'observent Elhassan *et al.* [89] dans leur papier sur les alliages de bronze.



**FIGURE I.2.3** – Évolution de la fluence seuil d'ablation du  $\text{CaF}_2$  en fonction de la durée d'impulsion ( $\lambda_{las} = 1053 \text{ nm}$ ) [301]

Jolivet *et al.* attribuent les 5% restants au régime fs, le régime hybride ps apparaît donc en marge. L'intérêt de travailler en régime ultracourt, malgré des énergies moyennes par impulsions plus faibles (de l'ordre du  $10^{-3} \text{ J}$  et  $10^{-1} \text{ J}$  respectivement pour des sources fs (sources Ti:Sa ou Titane:Saphir ou encore Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et ps (Nd:YAG)), est d'obtenir un meilleur contrôle de l'ablation. En effet, en l'absence d'effets thermiques, l'interaction laser-surface est principalement pilotée par les conditions d'éclairement laser (en attestent les études de Sallé *et al.* sur cuivre [268], Margetic *et al.* sur laiton [204] ou Semerok *et al.* sur Al, Cu, Fe, Ni, Pb et Mo [277]). Une loi empirique reliant la fluence seuil d'ablation à la durée d'impulsion est couramment utilisée dans la littérature. Nous exposons en figure I.2.3, à titre d'exemple, les travaux de Stuart *et al.* [301] menés sur du fluorure de calcium. Il est observé que pour  $\tau_{las} > \approx 10 \text{ ps}$ , les effets thermiques conduisent à une proportionnalité de la fluence seuil de dommage avec  $\sqrt{\tau_{las}}$ . En deçà de cette limite, Du *et al.* [84] ont montré sur SiO<sub>2</sub> qu'une loi en  $\tau_{las}^{-1}$  permettait un bon accord avec les mesures expérimentales. À ce titre, Gamaly *et al.* [107] proposent une étude fondamentale des mécanismes d'ablation en régime ultracourt sur Cu et Zn. Diminuer la valeur du seuil d'ablation permet mécaniquement de réduire le taux d'ablation. Mannion *et al.* [202] présentent par exemple une étude comparative entre les régimes fs et ps sur Ag, Ni et Al. Spiro *et al.* [292] comparent les régimes ns et ps sur acier, Al, Fe, Mo, Ni et W. Les travaux de Hashida *et al.* [130], reportent des taux d'ablation inférieurs au nanomètre par tir. Les valeurs des seuils de claquage en gaz ont aussi tendance à diminuer avec la durée d'impulsion. Dewhurst *et al.* [74] proposent une étude comparative pour  $\tau_{las}$  allant de 30 à 270 ps dans l'argon. D'autres auteurs, comme Koga *et al.* [168] présentent une modélisation de l'aérodynamique du panache plasma dans l'air pour des impulsions fs jusqu'à ns.

**En bref.** La littérature distingue deux régimes impulsionnels majeurs. D'une part, le régime ultracourt (fs) où la durée d'impulsion est inférieure au temps caractéristique de transfert d'énergie au réseau; d'autre part, le régime long (ns) où l'impulsion interagit avec le panache d'ablation, ce qui conduit à des effets thermiques. Un régime mixte (ps), beaucoup moins répandu, permet de tirer profit d'une grande partie des avantages des régimes ultracourt et long.

## I.2.2 Écrantage plasma

Les travaux de Giovanielli *et al.* [112] permettent de développer un raisonnement théorique sur le phénomène d'écrantage plasma. Si la densité électronique fournit une information quantitative absolue, il est aussi d'usage de décrire le plasma par son degré d'ionisation  $\mathcal{D}_i$  défini par l'équation :

$$\mathcal{D}_i = \frac{n_e}{n_e + n_0} \quad (\text{Eq. I.2.2.1})$$

Le degré d'ionisation fournit indirectement une information relative au nombre d'atomes ionisés par rapport au nombre d'atomes neutres. À ce titre  $n_0$  désigne la densité volumique d'atomes neutres. Le calcul de  $\mathcal{D}_i$  repose sur une intégration spatiale dans la mesure où  $n_e$  et  $n_0$  sont obtenus à partir de l'émission d'un volume infiniment grand comparé à la sphère d'écart à l'électro-neutralité (sphère de Debye de rayon  $r_D$ , voir équation Eq. I.0.0.4). Dans le cas d'une perturbation électromagnétique, il est possible de considérer  $r_D$  comme une longueur caractéristique de pénétration d'un champ électromagnétique. L'écart local à l'électro-neutralité induit par une perturbation électromagnétique contraint les électrons à rétablir cette neutralité. Il est possible de montrer à l'aide des équations de Maxwell qu'une modification de la pulsation plasma  $\omega_p$  (définie par l'équation Eq. I.2.2.2) intervient.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} = \frac{2\pi u_e}{r_D} \quad (\text{Eq. I.2.2.2})$$

Dans cette équation, le facteur  $2\pi$  permet la conversion en fréquence et  $u_e$  est la vitesse thermique électronique. Le plasma devient opaque pour une onde électromagnétique (type impulsion laser) de pulsation  $\omega_{las} < \omega_p$ . Nous parlons alors d'écrantage plasma. Il est courant de définir la densité électronique critique  $n_{e_{crit}}$  au delà de laquelle le plasma bloque toute propagation d'un champ électromagnétique extérieur (autrement dit pour laquelle  $\omega_{las} = \omega_p$ , voir équation Eq. I.2.2.3).

$$n_{e_{crit}} = \frac{\epsilon_0 m_e}{e^2} \omega_{las}^2 \quad (\text{Eq. I.2.2.3})$$

Le modèle de Drude permet, pour des valeurs de  $n_e < n_{e_{crit}}$ , d'estimer l'indice optique du plasma  $n_p$  à l'aide de l'équation Eq. I.2.2.4.

$$n_p = \sqrt{1 - \frac{n_e}{n_{e_{crit}}}} \quad (\text{Eq. I.2.2.4})$$

À titre d'exemple, pour un laser Ti:Sa de longueur d'onde fondamentale  $\lambda_{las} = 1100$  nm, la densité critique d'écrantage vaut  $\sim 9 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ . Pour une densité électronique considérée comme étant égale à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , nous obtenons un indice optique plasma  $n_p = 0,99994 \sim 1$  similaire à celui de l'air. Autrement dit, l'écrantage plasma pour le rayonnement VUV, visible et NIR n'a lieu que lors des premières nanosecondes post-claquage.

## I.2.3 Longueur d'onde d'irradiation laser

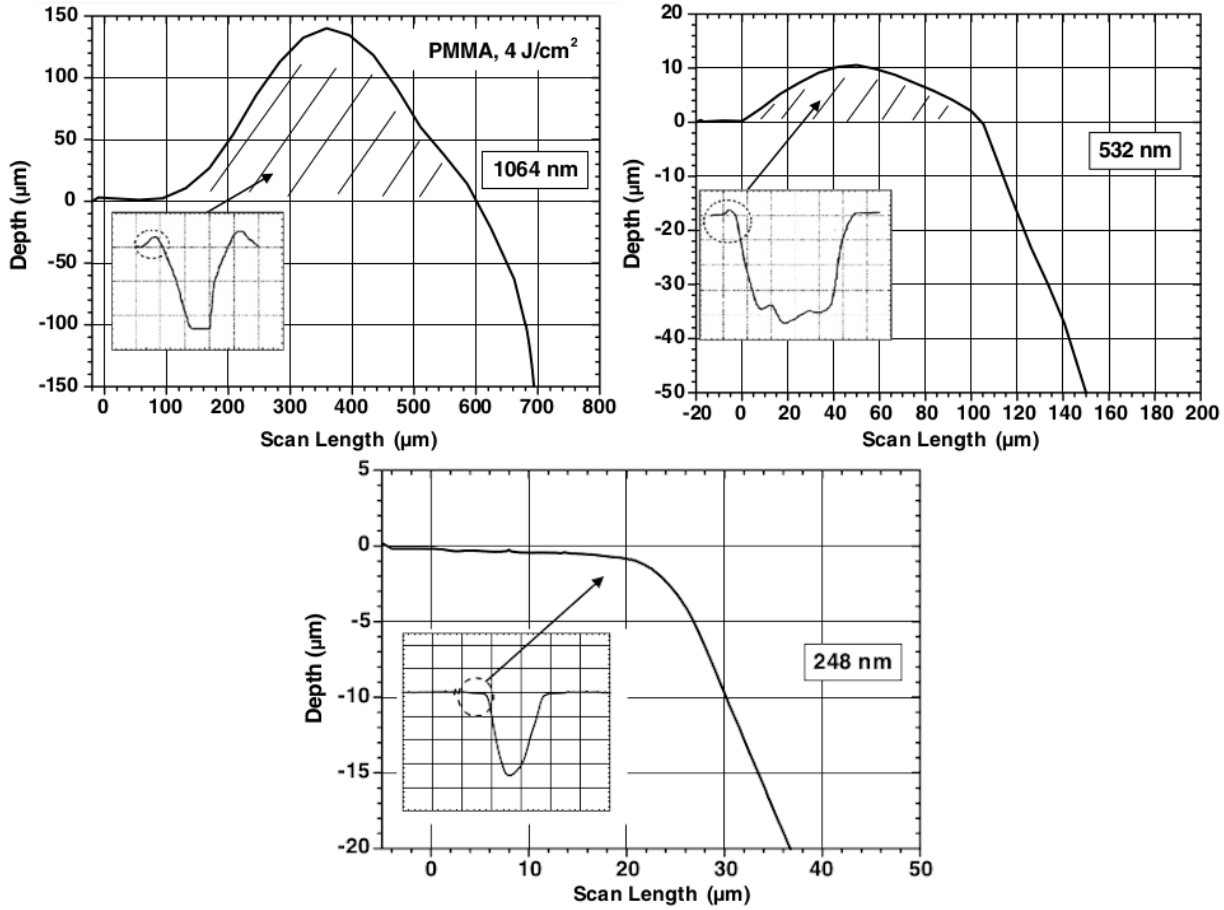
La longueur d'onde d'irradiation laser  $\lambda_{las}$  intervient en plusieurs points dans le processus d'ablation laser.

Premièrement, comme cela est brièvement développé dans la section I.2.2, l'écrantage plasma présente une dépendance en longueur d'onde. L'écrantage plasma est d'autant plus important que  $n_p$  diffère de l'unité. Tel qu'indiqué par l'équation Eq. I.2.2.3,  $n_{ec} \propto \lambda_{las}^{-2}$  : des impulsions VUV-visible semblent donc moins pénalisantes. Les observations ombroscopiques en régime nanoseconde de Boueri *et al.* [32] mettent clairement en évidence une forte réflectivité spectrale du plasma dans les premières nanosecondes post-claquage. Ceci induit une modification structurale du plasma qui prend une forme ellipsoïdale ou hémisphérique pour des impulsions respectivement IR ou UV et ce à plusieurs niveaux de fluence.

Deuxièmement, la longueur d'onde pilote la profondeur de pénétration optique de l'impulsion au sein de la matrice solide. Nous développons ces aspects en détail dans le chapitre II.2. Retenons ici que deux grandeurs caractéristiques doivent être comparées. La première est la profondeur d'absorption ou épaisseur de peau dont l'expression est obtenue à l'aide de la pulsation plasma. Elle permet d'estimer l'atténuation de l'onde électromagnétique induite par la propagation en profondeur via une loi de Beer-Lambert. La seconde est la longueur de diffusion thermique ou épaisseur thermique dont la forme analytique est déduite de la résolution de l'équation du bilan thermique. Les effets thermiques, durant l'impulsion, sont prédominants sur cette longueur au sein de la matrice. Selon la valeur de  $\lambda_{las}$ , deux cas de figure sont possibles. Si l'épaisseur de peau est négligeable devant la longueur de diffusion thermique alors le dépôt d'énergie est majoritairement volumique. Dans le cas contraire, l'énergie est principalement déposée en surface. Nous renvoyons le lecteur vers les thèses de M. Ribière [262], L. Mercadier [213] et J.B. Sirven [286] pour des détails sur le développement théorique et les ordres de grandeur. Notons ici que, de manière générale, des impulsions VUV-visible favorisent un dépôt surfacique d'énergie alors les impulsions NIR-IR mènent à un dépôt volumique. À ce titre, Shaikh *et al.* [281] effectuent les diagnostics de plasmas de Zn et de Cd en régime nanoseconde. Ils montrent que des impulsions à 1064 nm favorisent des valeurs de  $T_e$  plus importantes qu'à 355 nm. Inversement, concernant  $n_e$ , les valeurs plus faibles sont obtenues par irradiations IR. Torrisi *et al.* [317] proposent une étude très complète de l'ablation de différents métaux (Al, Ti, Ni, Cu, Sn, Ta, Au, Si, SiC) et d'un polymère (PMMA, *Poly(Methyl MethAcrylate)*) en fonction de  $\lambda_{las}$ . Nous exposons en figure I.2.4 leurs résultats qui illustrent bien la pénétration optique plus importante d'impulsions IR comparées à des impulsions UV. En effet, la redéposition en périphérie de cratère (couronne d'ablation) augmente avec la longueur d'onde. À titre informatif, Marla *et al.* [205] décrivent la variation temporelle de la température de surface à différentes longueurs d'onde dans leur papier traitant d'un modèle dédié à l'aluminium. Des travaux sur matière organique menés par Welch *et al.* [335] exposent une pénétration optique allant jusqu'à plusieurs millimètres pour des impulsions IR.

Troisièmement, la longueur d'onde influence l'efficacité d'absorption des photons laser par les électrons libres de la matrice mais aussi les électrons du plasma dans le cas d'une impulsion longue. À ce titre, et ce point est développé dans la section I.2.6, l'atmosphère dans laquelle le dépôt d'énergie est réalisé joue un rôle clé : selon le confinement du plasma, l'expansion mène à des gradients en densité électronique plus ou moins forts, et donc à un IB plus ou moins important. En effet, comme le rappellent Amoruso *et al.* [13] la section efficace de IB (voir chapitres II.1, II.2 et II.3) électron-neutre varie en  $\lambda_{las}^2$  et en  $\lambda_{las}^3$  pour l'absorption en voisinage d'un ion. À titre indicatif, Ya'akobi *et al.* [348] fournissent l'évolution du coefficient d'absorption (qui n'est autre que le produit de la section efficace par la densité électronique) pour le lithium en fonction de  $\lambda_{las}$  à différents niveaux de température. En tout état de cause, une impulsion de grande longueur d'onde favorise une forte absorption.





**FIGURE I.2.4** – Profils de cratère d’ablation de PMMA à  $F_{las} = 4 \text{ J cm}^{-2}$  ( $\tau_{las} = 9 \text{ ns}$ ) à différentes longueurs d’onde d’irradiation [317].

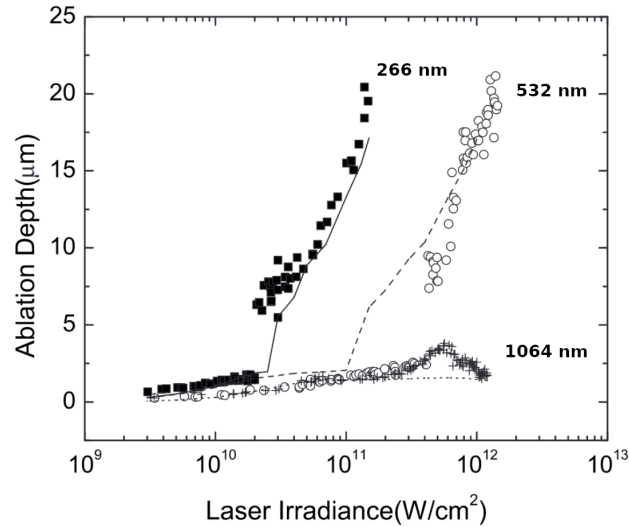
**En bref.** L’influence de la longueur d’onde sur l’ablation laser résulte du concours de trois phénomènes : l’écrantage plasma, la pénétration optique et l’absorption des photons par les électrons. Cette dernière est d’autant plus à considérer que la durée d’impulsion est importante car les électrons libres du PIL dans ses toutes premières nanosecondes absorbent les derniers photons du train d’onde de l’impulsion.

### I.2.4 Fluence et densité de flux

La figure I.2.3 indique que la fluence seuil d’ablation augmente avec la durée d’impulsion. Dans la littérature, les auteurs du régime long ont tendance à décrire leurs conditions de dépôt laser à l’aide de la fluence en considérant la durée d’impulsion fixée. Lorsque la durée d’impulsion est un paramètre, l’aspect temporel doit nécessairement être pris en compte et la densité de flux (éclairage ou *irradiance* en anglais) devient la grandeur adéquate. Le développement théorique lié aux aspects d’éclairage de la surface est détaillé dans la section II.3.1, néanmoins nous donnons en équation Eq. I.2.4.5 la relation entre la fluence maximale  $F_{las,m}$  et la densité de flux laser  $\varphi_{las}$ .

$$F_{las,m} = F_{las}(0,0) = \varphi_{las} \frac{\tau_{las}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (\text{Eq. I.2.4.5})$$

La répartition spatiale de la fluence et de la densité de flux est généralement quasi gaussienne bien que du redressement optique ou l’utilisation d’un diaphragme permettent d’aboutir à une répartition uniforme aussi appelée *top hat*. Aussi, dans l’équation Eq. I.2.4.5 nous supposons que la fluence maximale correspond au centre ( $x = 0, y = 0$ ) de la distribution. Le facteur correctif accompagnant  $\tau_{las}$  permet de tenir compte du profil temporel de l’impulsion (lui aussi généralement gaussien, voir



**FIGURE I.2.5** – Profondeur d’ablation sur Si en fonction de l’éclairement à différentes longueurs d’onde. Les mesures expérimentales sont représentées par des points, les modélisations sont tracés en trait plein, en tirets et pointillés respectivement pour  $\lambda_{las} = 266, 532$  et  $1064$  nm [198].

section II.3.1). Tel qu’indiqué dans la section I.2.3, la réponse en longueur d’onde est complexe car multicausale. Lu *et al.* [198] exposent dans leur papier sur le silicium un graphe synthétique de la réponse au flux laser en fonction de la densité de flux à différentes longueurs d’onde (voir figure I.2.5). Nous notons que l’irradiance seuil d’ablation est d’autant plus faible que la longueur d’onde est courte. Une fois ce seuil dépassé, une augmentation significative de la profondeur ablatée est constatée pour les 2<sup>nde</sup> et 4<sup>eme</sup> harmoniques. Concernant les impulsions IR, le comportement observé est bien moins marqué de par l’écrantage (impulsions ns).

Là encore, une simple conversion fluence/éclairement ne permet pas toujours de dresser des conclusions généralisées. Il convient de discuter certains aspects relatifs au protocole expérimental. En effet, à énergie, durée et longueur d’onde d’impulsion fixées, la distance lentille-surface (DLS ou LTSD pour *Lens-To-Sample Distance* et LFPP pour *Lens Focal Plane Position* dans la littérature) est aussi un paramètre qui conditionne l’éclairement de la cible. L’optique gaussienne aboutit à deux positions possibles de la surface menant à un éclairement strictement égal d’un point de vue analytique : l’une en amont et l’autre en aval du *waist* (voir section II.3.1). Si cet aspect n’est pas encore bien compris, il est d’usage de préférer la position amont (*waist* dans l’échantillon) pour stabiliser le plasma généré. Peu de travaux sont dédiés à ces subtilités, néanmoins, certains auteurs comme Aguilera *et al.* [4][5] ou A. Ismaël [154] s’intéressent par ailleurs à la réponse du matériau en faisant varier la DSL d’une part et l’énergie moyenne par impulsion d’autre part. Là encore, si analytiquement il est possible d’obtenir une valeur de la fluence identique pour deux couples ( $E_{las}$ , DLS), expérimentalement des différences phénoménologiques sont observées. En effet, en faisant varier la DLS, bien que cela puisse se traduire par une augmentation de la fluence, cela ne mène pas nécessairement à une augmentation de l’émission (une évolution non monotone est d’ailleurs constatée). Ceci est attribué à plusieurs changements de régime d’expansion du plasma. Sirven *et al.* [287] montrent d’ailleurs qu’il existe un diamètre optimal (pas nécessairement associé au maximum d’irradiance) pour lequel l’émission observée est maximale. En fixant cette fois la DLS et en faisant varier l’énergie moyenne par impulsion, il apparaît qu’une énergie optimale (là encore pas nécessairement associée au maximum d’irradiance) existe afin d’observer le maximum de signal.

Ceci étant, la littérature reporte plusieurs seuils qu’il convient de différencier. Premièrement, le seuil de dommage a trait à une modification microscopique de la structure de la surface. Ensuite, le seuil d’ablation caractérise la fluence ou l’irradiance minimale nécessaire à l’arrachage de matière

(formation d'un cratère visible macroscopiquement). Enfin, nous trouvons le seuil plasma ou seuil d'émission qui permet une observation spectroscopique. De manière générale, et ce quels que soient le régime impulsif et la longueur d'onde, les seuils plasma et d'ablation sont du même ordre de grandeur et très supérieurs au seuil de dommage. Vadillo *et al.* [321] reportent la forme analytique simple suivante permettant d'estimer une fluence seuil d'ablation théorique  $F_{s,th}$  à partir de  $\rho$ , de l'enthalpie massique de vaporisation  $L_v$ , de la diffusivité thermique  $a_t$  et de  $\tau_{las}$  :

$$F_{s,th} = \rho L_v \sqrt{a_t \tau_{las}} \tag{Eq. I.2.4.6}$$

Bien entendu, la dépendance en  $\tau_{las}^{0,5}$  de cette équation la rend invalide en régime ultracourt (voir figure I.2.3). D'autres formes analytiques sont données dans la littérature : Nielsen *et al.* [40] s'intéressent aux seuils pour des lasers hautement cadencés, Gamaly *et al.* [107] proposent une forme analytique pour le seuil des diélectriques avec une dépendance en  $\lambda_{las}$  ou encore Torrisi *et al.* [317] présentent un modèle thermique complet. Nous dressons dans le tableau I.2.1 une revue des fluences / irradiances seuils d'ablation reportées pour les principaux matériaux solides (dont une majorité de métaux) accompagnée de l'estimation théorique  $F_{s,th}$  pour  $\tau_{las} = 1$  ns calculée à l'aide de l'équation Eq. I.2.4.6. La valeur théorique de la densité de flux seuil  $\varphi_{s,th}$  est obtenue via l'équation Eq. I.2.4.5.

Élément	$10^{-3} \rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	$10^6 a_t$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$10^{-6} L_v$ (J kg <sup>-1</sup> )	$F_{s,th}$ (J cm <sup>-2</sup> )	$10^{-13} \varphi_{s,th}$ (W m <sup>-2</sup> )	Réf.
Al	2,70	98,8	11,40	9,67	9,09	[43][56][294]
Ag	10,49	173	2,16	9,42	8,86	[40][43]
Au	19,32	127	1,58	10,86	10,02	[107][254]
Be	1,85	51,1	32,45	13,57	12,75	[354]
C	3,51	216,5	59,19	96,67	90,84	[56] (graphite)
Cr	7,1	25	6,58	7,39	6,94	[43]
Cu	8,92	117	5,07	15,47	14,53	[40][43][107][201][254]
Fe	7,87	22,8	6,34	7,53	7,08	[43][201]
In	7,31	37	2,02	2,83	2,66	[29][254]
Li	0,53	1	21,20	0,35	0,33	[178]
Mg	1,74	87,9	8,45	4,36	4,09	[79]
Mn	7,44	6	4,84	2,79	2,62	[175]
Mo	10,28	53,9	6,23	14,87	13,98	[43][254]
Ni	8,91	23	6,43	8,69	8,16	[43][254]
Pd	12,02	20	3,35	5,70	5,36	[64][318]
Si	2,33	87	12,80	8,79	8,27	[27][56]
Ti	4,51	9,4	8,88	3,88	3,65	[201]
W	19,26	67,9	4,39	22,03	20,70	[40][43][254]
Zn	7,14	44	1,82	2,72	2,56	[43][229]
Zr	6,50	20	6,28	5,78	5,43	[66] (ZrC)

**Tableau I.2.1** – Tableau synthétique des principaux seuils d'ablation théoriques et mesurés.

**En bref.** L'usage d'une grandeur exprimant une énergie par unité de surface (la fluence) est très répandue étant donné la large utilisation des sources nanosecondes. Néanmoins, le régime ultracourt impose de considérer l'aspect temporel : l'irradiance ou éclaircissement (puissance par unité de surface) apparaît plus appropriée. Certaines études paramétriques montrent que maximiser l'irradiance ne mène pas à l'obtention d'un signal maximal. La DLS optimale dépend de l'échantillon étudié et est déterminée expérimentalement de manière préalable à une campagne de mesures. Pour les métaux, la procédure courante consiste à placer le plan focal plusieurs centaines de micromètres à l'intérieur de la cible.

## I.2.5 Températures et critères d'équilibre

Tel que succinctement abordé dans la section I.1.3, la notion de température n'est valable que lorsqu'un équilibre est établi. Les paragraphes qui suivent visent à décrire ce qu'est une température au delà de sa définition générique de simple grandeur intensive. La description des modes de stockage de l'énergie fait appel à une approche statistique connue sous le nom de *théorie cinétique des gaz*. Afin d'explicitier la signification physique de la température, prenons l'exemple d'un volume  $V = 1 \text{ m}^3$  constitué de  $N_V$  particules dans les conditions normales de pression ( $p_N = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) et de température ( $T_N = 273,15 \text{ K}$ ). Ce volume résulte d'un très grand nombre de volumes infinitésimaux  $dV = 1 \text{ } \mu\text{m}^3$  de  $dN_V$  particules. L'équation Eq. I.2.5.7 des gaz parfaits (GP) où  $R = 8,314462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  est la constante des GP et  $N_A = 6,022140 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  est le nombre d'Avogadro donne les nombres de particules dans  $V$  et  $dV$  :

$$N_V = \frac{p_N V}{T_N R} N_A \approx 10^{25} \qquad dN_V = \frac{p_N dV}{T_N R} N_A \approx 10^7 \qquad (\text{Eq. I.2.5.7})$$

La fluctuation moyenne de  $N$  dans un volume donné est proportionnelle à  $\sqrt{N}$  ; nous en déduisons donc les variations relatives du nombre de particules respectivement dans  $V$  et  $dV$  :  $\approx 10^{-13}$  et  $\approx 10^{-4}$ . Ceci tend à montrer qu'un comportement asymptotique s'établit. En effet, à mesure que le volume considéré est grand, la fluctuation devient négligeable et inversement, à mesure que le volume considéré est petit, la fluctuation tend vers l'infini. L'étude des gaz, et plus généralement, des plasmas est donc une étude multi-échelles allant du macroscopique (comportement global dans  $V$  ou plus grand) au microscopique (comportement local dans  $dV$  ou plus petit). C'est là tout l'esprit de la théorie cinétique des gaz qui permet de décrire des grandeurs macroscopiques à partir des phénomènes microscopiques. L'approche statistique permet de décrire de manière précise la distribution des vitesses au sein d'un volume fixé. Considérons que les composantes de la vitesse de chaque famille de particules sont équiprobables et gaussiennes : nous avons donc un mélange dont les constituants ont un mouvement brownien aux vitesses isotropes. Nous sommes alors en mesure d'écrire l'équation Eq. I.2.5.8 de Boltzmann où  $f_d$  est la fonction de distribution des vitesses  $\vec{u}$ ,  $\vec{a}$  le vecteur accélération et  $\Gamma$  un terme collisionnel. Notons qu'à gauche de l'égalité on retrouve l'opérateur de Liouville appliqué au produit  $n f_d$ .

$$\frac{\partial(n f_d)}{\partial t} + \vec{u} \cdot \frac{\partial(n f_d)}{\partial \vec{r}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial(n f_d)}{\partial \vec{u}} = \Gamma \qquad (\text{Eq. I.2.5.8})$$

Cette équation de Boltzmann admet comme solution dans le cas stationnaire, uniforme et sans force extérieure la loi distribution des vitesses de Maxwell :

$$f_d(u) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{m u^2}{2k_B T} \right) u^2 \qquad (\text{Eq. I.2.5.9})$$

Le produit  $f_d(u) du$  est la probabilité qu'une particule de masse  $m$  soit caractérisée par une norme de sa vitesse  $u$  comprise entre  $u$  et  $du$ , il s'agit aussi de la fraction du nombre de particules  $dN$  ayant ces vitesses sur le nombre total  $N$  de particules du mélange. La distribution  $f_d$  est par ailleurs normée puisqu'il s'agit d'une densité de probabilité ( $\int_0^\infty f(v) dv = 1$ ). Plusieurs vitesses caractéristiques sont à retenir.

- La vitesse moyenne :

$$\langle u \rangle = \int_0^\infty u f_d(u) du = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \qquad (\text{Eq. I.2.5.10})$$

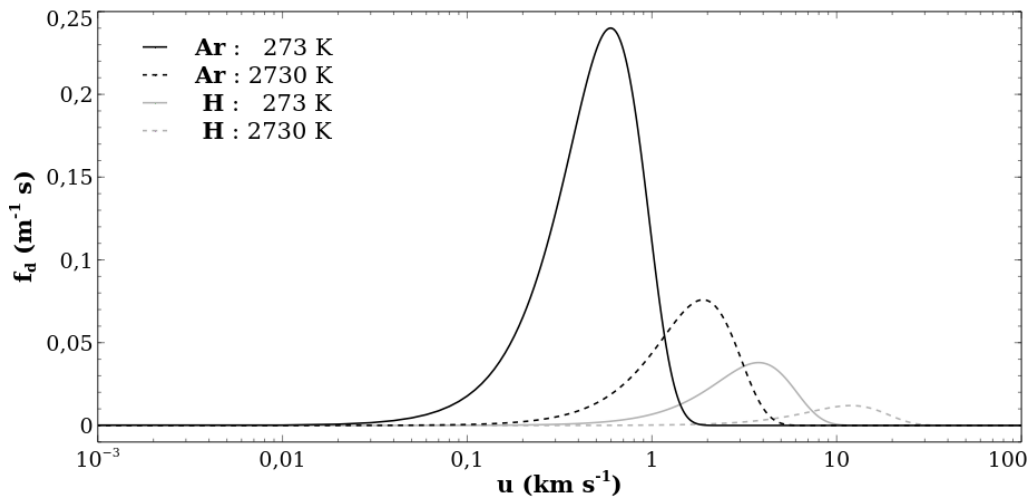
- La vitesse quadratique moyenne :

$$u^* = \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty u^2 f_d(u) du} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \qquad (\text{Eq. I.2.5.11})$$

- La vitesse la plus probable :

$$\frac{df_d(u)}{du} = 0 \Rightarrow u_+ = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (\text{Eq. I.2.5.12})$$

Nous constatons en figure I.2.6 que cette distribution est sensible à la température mais aussi à la masse du constituant considéré. D'autre part, pour un élément donné, plus sa masse atomique est faible, plus il présente une sensibilité accrue à la température. Les collisions (l'agitation thermique) modifient plus significativement la distribution des vitesses d'un élément léger. En effet, si les vitesses d'atomes ou molécules lourds sont de l'ordre de plusieurs centaines de mètres par seconde dans les conditions normales, les atomes légers sont un ordre de grandeur plus véloce. Le même calcul pour les électrons révèle des valeurs deux à quatre ordres de grandeurs plus importantes. Nous constatons par ailleurs que les distributions associées sont bien plus étalées au sein des classes de vitesse, ce qui met en avant les limites de l'approche classique pour des particules relativistes tels que les électrons.



**FIGURE I.2.6** – Distribution des normes des vitesses de Maxwell pour H et Ar à différentes températures.

Une grandeur permet de décrire de manière générale les collisions d'un corps au sein d'un ensemble de densité  $n$  de particules de diamètre atomique  $d_a$  : le libre parcours moyen  $\ell$  défini par :

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d_a^2} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_c} \quad (\text{Eq. I.2.5.13})$$

Ce dernier est la distance moyenne parcourue par ce corps entre deux collisions successives. Nous comprenons ainsi que plus le libre parcours moyen est petit plus la densité est importante. Notons que  $\sigma_c = \pi d_a^2$  est appelée section efficace de collision. Les collisions permettent le transport de différentes grandeurs physiques (énergie cinétique, quantité de mouvement ou masse) dont les coefficients de diffusion (conductivité, viscosité ou diffusion) peuvent être exprimés en fonction de  $\ell$ .

La notion de température, dans son sens courant, est une grandeur macroscopique évaluant l'agitation thermique (statistique des échanges d'énergie cinétique par collision à l'échelle microscopique) des particules au sein du volume  $V$ . Nous parlons de température cinétique ou température de translation. Néanmoins, en physique des plasmas il est possible de discerner plusieurs températures.

- Dans le cas où l'énergie cinétique moyenne par particule est suffisamment importante, les collisions permettent la dissociation de la plupart des molécules. Nous avons donc en première approximation un mélange monoatomique composé de "lourds" (ions, neutres) et d'électrons libres (résultant d'ionisations). Le système est initialement caractérisé par une faible entropie synonyme d'un mouvement globalement désordonné au sein duquel des collisions interviennent. Le transfert d'énergie cinétique dépend du rapport des masses respectives des deux

partenaires de collisions. Ainsi, le couplage lourd-lourd ou électron-électron est très rapidement assuré : des températures de translation des lourds et des électrons sont alors définies (nous parlons de plasmas à deux températures, ou plasmas  $2T$ ). Ces grandeurs sont cinétiques au sens maxwellien du terme (elles interviennent dans l'équation Eq. I.2.5.9). En laissant le système continuer d'évoluer au fur et à mesure des collisions, l'entropie continue d'augmenter. Une harmonisation de la distribution de l'énergie cinétique moyenne du système conduit alors à un équilibre thermique caractérisé par une unique température de translation. La condition d'atteinte de cet équilibre thermique est très dépendante de la pression et donc des densités mises en jeu (nous discutons ce point dans la section I.2.6). En effet, de fortes densités induisent une fréquence de collision suffisamment importante pour assurer le couplage électrons-lourds. Une autre forme de stockage au sein des mélanges monoatomiques existe. Elle concerne les électrons liés à chaque lourd. En effet, les collisions électrons libres - électrons lié au cortège d'un lourd pilotent le peuplement des orbitales électroniques synonyme d'excitation électronique du lourd. Une température d'excitation intervient dans la statistique de peuplement de Boltzmann si l'équilibre d'excitation est réalisé.

- Dans le cas inverse, le mélange contient des molécules. Ce qui est évoqué pour les particules monoatomiques reste vrai mais les molécules présentent d'autres formes de stockage en raison de leur nature polyatomique. Des températures de translation mais aussi de vibration et/ou rotation sont déterminables. Une température peut même être définie pour chaque mode de stockage précité. La spectroscopie moléculaire vibrationnelle (infrarouge, Raman) ou rotationnelle (infrarouge, diffusion Raman) ou même l'étude fine de l'émission de bandes moléculaires permet l'obtention d'informations sur ces températures.

Les masses relatives des constituants du plasma (lourds, électrons) ainsi que leur nature (monoatomique, polyatomique) conditionnent les températures d'intérêt. Il est à noter qu'en présence d'un atome particulièrement léger (hydrogène ou hélium dans l'argon ou l'air ambiant par exemple), il est possible de définir une température spécifique à chaque constituant. De manière générale, pour les PIL, l'enthalpie spécifique est telle que la concentration moléculaire est négligeable (sauf observation tardive dans la dynamique de recombinaison).

La plupart des mesures de températures reportées reposent sur le postulat que l'équilibre thermique est atteint. Une unique température rend donc compte de l'excitation des lourds et de la translation des électrons et des lourds. Nous appelons cette dernière température électronique car les électrons, de part leur faible masse et leur vitesse importante, dominent les processus collisionnels (voir chapitre II.1) et pilotent donc la thermalisation. La température post-thermalisation est imposée à tous les modes de stockage, nous parlons alors de couplage excitation-translation. Nous trouvons dans la littérature plusieurs critères généralistes permettant d'estimer une valeur limite  $n_{e,min}$  de la densité électronique pour une température  $T_e$  fixée d'un élément donné. Ce genre de critère est généralement déduit de manière empirique par comparaison avec des modèles état par état (type collisionnel-radiatif). Selon les papiers de Cilliers *et al.* [53] et Hey *et al.* [140], nous dressons dans le tableau I.2.2 une revue chronologique des critères les plus couramment reportés.

Auteur(s)	Année	Réf.
Wilson	1962	[343]
Griem	1963	[121]
McWhirter	1965	[145]
Drawin	1969	[82]
Hey	1976	[141]
Fujimoto & McWhirter	1990	[101]

**Tableau I.2.2** – Tableau synthétique des principaux critères d'ETL reportés dans la littérature.

Les domaines de validité de chacun des critères cités dans le tableau I.2.2 diffèrent. En effet, certains sont dédiés aux ions hydrogénoïdes ou niveaux d'ionisation supérieurs alors que d'autres peuvent uniquement être appliqués aux atomes neutres, nous renvoyons le lecteur aux références pour plus de détails. Ceci étant, le critère de McWhirter est aujourd'hui de loin le plus répandu, à ce titre nous explicitons sa forme analytique proportionnelle au cube de l'écart maximum entre un niveau de départ  $E_k$  et un niveau d'arrivée  $E_i$  :

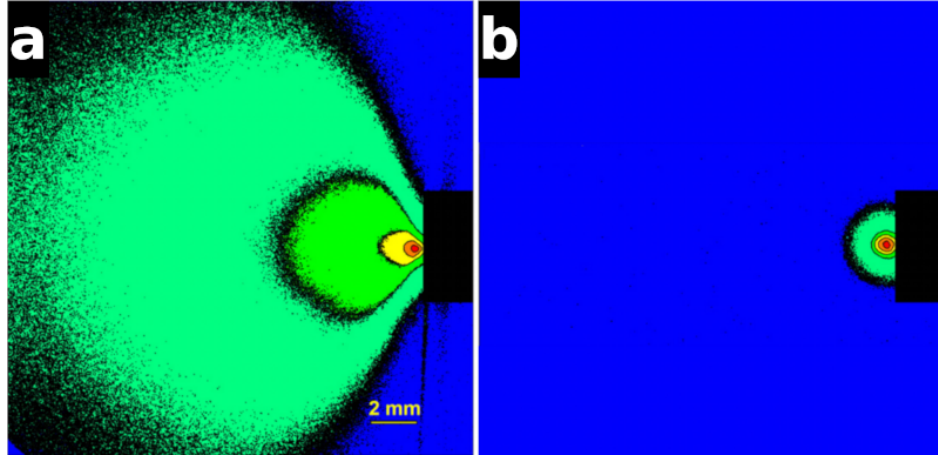
$$n_e > n_{e,min}[\text{m}^{-3}] = 1,6 \times 10^{18} \sqrt{T_e[\text{K}]}(E_k[\text{eV}] - E_i[\text{eV}])_{max}^3 \quad (\text{Eq. I.2.5.14})$$

Ce genre de critère rend compte de la validité de l'ETL. Ceci revient à considérer que l'équilibre thermochimique est vérifié. Cela signifie que nous observons un équilibre thermique : le plasma est caractérisé par une seule et unique température  $T_e$  (les lourds ionisés ou non possèdent la même température que les électrons au sein du plasma) mais aussi un équilibre chimique synonyme d'équilibre d'ionisation et de dissociation des constituants du plasma. Plus généralement, nous pouvons considérer que l'ensemble des grandeurs thermodynamiques sont à l'équilibre localement, d'où la dénomination d'équilibre thermodynamique local. Ceci revient à considérer des gradients faibles et une évolution temporelle lente. Le critère de McWhirter énonce des densités électroniques seuils pour l'atteinte de l'ETL généralement comprises entre  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  et  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour des atomes plus légers tels que H ou He. Ces conditions sont quasiment systématiquement satisfaites lors d'observation de PIL bien que les diagrammes de Boltzmann ne révèlent pas toujours un caractère linéaire synonyme d'ETL (exemple typique reporté par Gomes *et al.* [114] sur une décharge d'Ar). Il convient donc d'utiliser ce genre de critère avec précaution. La revue critique de Cristoforetti *et al.* [61] conclut d'ailleurs que ce critère ne permet aucune affirmation dans la mesure où l'ETL est un état idéal et qu'expérimentalement les conditions ne sont jamais pleinement satisfaites.

**En bref.** La température est une grandeur intensive qui rend compte d'une statistique relaxée du stockage d'énergie. Ce stockage peut être purement électronique, il s'agit alors d'une température d'excitation. L'agitation thermique des éléments constitutifs du plasma (lourds et électrons) peut aussi mener à une/des température(s) dite de translation. Dans le cas de mélanges polyatomiques, d'autres modes de stockage mènent à des températures vibrationnelles et rotationnelles. La caractérisation d'un mélange monoatomique par une unique température d'excitation et de translation suppose l'ETL. L'écart à cet équilibre thermochimique localisé, qui impose un couplage électron-lourd, peut être estimé par plusieurs critères sur la densité électronique à température fixée.

## I.2.6 Atmosphère d'interaction

L'atmosphère avec laquelle interagit le PIL conditionne son confinement. Ainsi, ceci explique les fortes valeurs de  $n_e$  reportées dans le cadre de PIL produits dans des liquides. Par exemple, Tian *et al.* [313] reportent, dans leur papier sur l'étude de claquages nanosecondes dans l'eau, des valeurs un ordre de grandeur supérieures aux valeurs courantes en phase gaz. L'influence de la pression est particulièrement bien décrite dans le papier de Freeman *et al.* [99] sur l'ablation du laiton dans l'air ambiant et à basse pression du régime femtoseconde à nanoseconde. Nous exposons en figure I.2.7 des clichés à l'ordre zéro en régime nanoseconde provenant de ce papier. À basse pression, l'expansion est libre et présente un caractère quasi balistique. Inversement, à pression atmosphérique, l'expansion adopte la géométrie hémisphérique évoquée dans la section I.1.2. Dans ce même papier, des clichés similaires en régime femtoseconde laissent apparaître une géométrie d'expansion bien plus rectiligne expliquée par la génération d'un champ magnétique induit par la polarisation en surface (expulsion rapide des ions caractéristiques du régime ultracourt). Yalçın *et al.* [349] observent d'ailleurs les mêmes caractéristiques d'expansion dans les toutes premières nanosecondes d'un plasma de Cu en régime femtoseconde. La diffusion rendue possible par l'expansion libre à basse pression permet d'observer de l'émission à plusieurs millimètres de la surface. À ce titre,



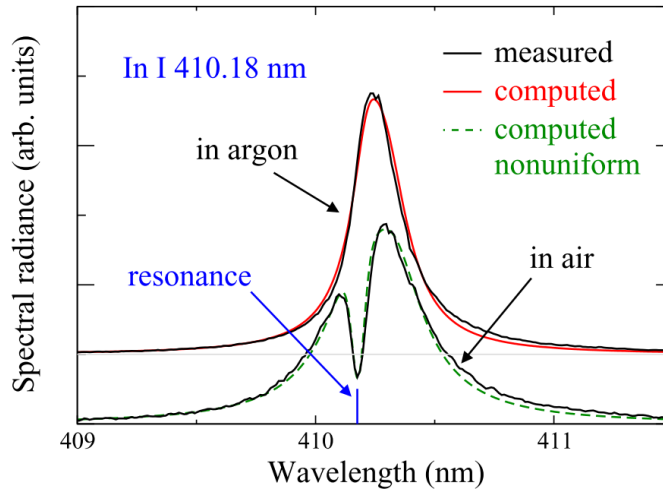
**FIGURE I.2.7** – Imagerie à l'ordre zéro (échelle logarithmique) d'un plasma de laiton intégrée sur  $2 \mu\text{s}$  d'expansion dans l'air ( $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 8 \text{ ns}$ ,  $F_{las} \sim 75 \text{ J cm}^{-2}$ ) [99]. **a** :  $p \approx 10^{-3} \text{ Pa}$ ; **b** :  $p = 10^5 \text{ Pa}$ . À basse pression une expansion balistique dans les  $2\pi \text{ sr}$  est observée, inversement à pression atmosphérique le gaz environnant contraint le plasma à une expansion hémisphérique.

Gravel *et al.* [118] proposent une étude ombroscopique de la géométrie d'expansion d'un plasma de laiton en fonction du gaz ambiant et de l'irradiance de la surface. La pression impacte de manière directe le diagnostic plasma. En effet, celui-ci laisse apparaître, lors de la phase de recombinaison, des valeurs de  $n_e$  et  $T_e$  systématiquement supérieures à plus haute pression (le confinement impose un milieu plus dense). Les dynamiques d'évolutions associées sont quant à elles bien plus rapides à basse pression (fenêtre temporelle d'observabilité plus restreinte). Le papier de Cowpe *et al.* [60] dédié à l'émission de Si à différents niveaux de pression illustre parfaitement cela. Le niveau de pression influence aussi la physique du PIL. Conformément aux propos de la section I.2.6 précédente, la pression du gaz environnant le PIL pilote son écart à l'ETL. En effet, réduire la pression mène à une diminution de la densité électronique et donc à une réduction significative des fréquences de collision. Il en résulte un moins bon couplage électrons-lourds synonyme de diminution des capacités analytiques. Fauchais *et al.* [96] expliquent ces aspects dans leur revue sur les aspects fondamentaux des plasmas thermiques. Les travaux de modélisation état par état sur Al et W de Morel *et al.* [222] mettent en avant des non linéarités sur des DB à  $p = 10 \text{ Pa}$ .

Selon Preuss *et al.* [254], les seuils d'ablation de Ni et In pour des impulsions femtosecondes dans l'UV restent inchangés en diminuant la pression jusqu'à  $10^{-3} \text{ Pa}$ . L'influence de l'atmosphère sur le taux d'ablation ne semble pas encore très bien décrite. Kononenko *et al.* [172] proposent une étude multi-paramétrique (influence de  $\lambda_{las}$ ,  $\tau_{las}$  et de la nature du gaz ambiant) sur l'ablation de l'acier, l'aluminium et d'une céramique. À longueur d'onde fixée, il apparaît difficile de dresser une tendance. Piehler *et al.* [247] présentent des mesures de densité et température électronique en atmosphère d'air, de  $\text{N}_2$ , de  $\text{O}_2$  et de He d'un plasma d'aluminium. L'hélium, de part sa structure électronique, est difficilement excitable et donc complètement inerte dans son rôle de gaz environnant. Malgré sa faible masse molaire, il semble étonnamment assurer un confinement relativement satisfaisant et permet l'obtention de températures supérieures aux autres gaz supports. Dawood *et al.* [68] montrent aussi, dans leur étude sur l'ablation nanoseconde de l'aluminium, que le type de gaz mais aussi sa nature (monoatomique ou polyatomique) conditionnent les dynamiques de  $n_e$  et  $T_e$ . Les travaux de Aguilera *et al.* [2] sur acier mènent aux mêmes conclusions. En effet, des gaz légers ou polyatomiques semblent moins favorables de part, respectivement, leur moins bon pouvoir de confinement ou leur possible dissociation lors du choc induit par le claquage. L'environnement monoatomique d'usage est l'argon car il permet d'assurer un confinement satisfaisant de par sa masse volumique et sa structure électronique. Tel qu'exposée sur la figure I.2.8 tirée des travaux de Hermann *et al.* [138], ce confinement permet de grandement améliorer les capacités analytiques. En effet, un plasma non homogène (basse pression, mauvaises conditions de focalisation, ou gaz ambiant



non adapté) présente d'importants gradients de densité et de température qui altèrent fortement son émission. Nous observons par exemple une asymétrisation de raie ou un creusement à la longueur d'onde d'émission causés par l'absorption par les bords froids du rayonnement provenant du cœur chaud du plasma pour des transitions résonnantes (les aspects théoriques associés sont développés dans le chapitre II.2). Un manque d'homogénéité est également synonyme d'instabilités, aussi le confinement à l'argon permet de gagner grandement en stabilité d'observation.



**FIGURE I.2.8** – Spectres d'émission d'un plasma d'indium induit par laser 500 ns après claquage dans un environnement d'air à  $p = 10^5$  Pa et d'argon à  $p = 5 \times 10^4$  Pa (impulsions UV nanosecondes,  $F_{las} \sim 100$  J cm<sup>-2</sup>). Aucune absorption par les bords froids n'est observée dans l'argon qui assure, de par son confinement, l'homogénéisation du PIL [138].

Si opérer en environnement d'argon est favorable, il convient néanmoins de nuancer les choses. En effet, si les conditions expérimentales permettent un contrôle satisfaisant du dépôt d'énergie laser et que la région spatiale observée est correctement choisie, des acquisitions dans l'air ambiant permettent aussi de garantir un confinement suffisant. Néanmoins, opérer dans l'air engendre des pertes d'énergie induites par la dissociation de O<sub>2</sub>. Il convient aussi de prendre en considération le régime impulsif ainsi que la longueur d'onde d'éclairement dont les rôles respectifs abordés dans les sections I.2.1 et I.2.3 peuvent aussi dépendre de l'atmosphère d'interaction.

**En bref.** L'atmosphère d'interaction est un facteur clé de la dynamique du PIL. Si l'influence sur le seuil ou taux d'ablation semble *a priori* minime, le "pouvoir" de confinement du gaz ambiant conditionne fortement la dynamique d'émission. Il apparaît qu'opérer en gaz monoatomique de masse molaire importante est favorable pour l'analyse sur bien des aspects. Le niveau de pression conditionne bien entendu aussi le confinement. Néanmoins, réduire le niveau de pression mène à des écarts à l'ETL et donc une baisse des capacités analytiques.

### I.2.7 Limites inhérentes à la spectroscopie des PIL

Nous développons, dans un premier temps, la dépendance des capacités analytiques à la rugosité. En effet, tel qu'évoqué dans la section I.1.1, la réponse spectrale observée dépend de l'absorptivité spectrale du matériau analysé. Lorsque le matériau d'intérêt ne présente pas de forts gradients de concentration, les aspérités de surface sont généralement éliminées en effectuant des irradiations laser préalables à la mesure. Kim *et al.* [165] présentent une étude du pré-polissage laser infrarouge en régime nanoseconde sur TA6V. Ils montrent qu'il existe une fluence idéale pour le traitement de surface et que le niveau de rugosité résultant conditionne l'émission majoritaire de l'oxyde en

surface ou des éléments constitutifs de la matrice. Castle *et al.* [47] présentent une étude statistique sur 100 irradiations nanosecondes dans l'infrarouge. Ils adoptent un polissage manuel de leurs cibles de cuivre et mesurent les réponses, tir à tir mais aussi entre chaque série d'irradiations, à différentes rugosités. Concernant le cuivre, ils ne parviennent pas à dresser de tendance claire. Dans le cas d'un diagnostic d'espèces déposées en couche mince dont les gradients de concentration sont importants, aucun traitement préalable n'est possible. Il convient alors de connaître la réponse du matériau en fonction de sa rugosité locale. La littérature est particulièrement pauvre sur ces aspects. Des études sur acier inoxydable sont proposées par Cabalin *et al.* [44] et Lopez-Quintas *et al.* [196]. Il apparaît qu'une rugosité idéale (pas nécessairement la plus importante) permet l'obtention d'un maximum de signal pour un élément donné sur le premier tir. De manière générale, ces deux études mettent en avant que la rugosité conditionne le niveau de signal lors des premiers tirs. Néanmoins, une rugosité plus faible permet de réduire significativement les fluctuations tir à tir sur ces premières irradiations. Certains auteurs caractérisent la réponse du matériau au flux laser par le biais de mesures de réflectivités spectrales. Mustafa *et al.* [229] proposent par exemple une étude poussée de la réponse de Zr et de différents acier en fonction de leur topologie. À rugosité voisine, le type de matériau laisse apparaître des réflectivités différentes. Dans cette même étude, le niveau d'oxydation est aussi testé et il apparaît qu'une surface oxydée mène à une réduction de la réflectivité spectrale (particulièrement à plus basse longueur d'onde). Puisqu'un oxyde est diélectrique, l'efficacité d'absorption par la cible métallique d'intérêt est en plus atténuée (perte d'énergie attribuée à la MPI pour générer l'avalanche électronique).

Dans un second temps, nous évoquons les aspects volumiques. En effet, dans le cas de l'analyse d'un élément minoritaire dans une matrice donnée, les structures électroniques respectives peuvent mener à une émission non proportionnelle à la quantité de l'élément minoritaire. Nous parlons d'effets de matrice lorsque l'émission spectrale ne correspond pas à la stœchiométrie de l'échantillon. Il convient de distinguer ces effets de l'auto-absorption de raie qui résulte d'une saturation de l'émission pour un élément donné. Trois réponses à ces effets sont décrites dans la littérature. La première consiste à limiter les effets thermiques qui favorisent le peuplement des niveaux émetteurs de l'élément constitutif de la matrice support. La solution proposée par Zhang *et al.* [356] est de préférer le régime ultracourt aux impulsions nanosecondes. Windom *et al.* [344] proposent une solution expérimentale dénommée LA-LIBS (pour *Laser-Ablation Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*). Cette méthode consiste à thermo-désorber et vaporiser le matériau cible (dont les éléments minoritaires) puis, à l'aide d'une "soufflerie", transporter cette matière vaporisée vers l'axe optique d'un laser afin de réaliser une analyse LIBS traditionnelle. La principale limite est donc de s'assurer de la représentativité des vapeurs générées par rapport au matériau solide d'intérêt. Enfin, des récentes solutions numériques basées sur le *deep learning* et sur le *machine learning* sont respectivement proposées par Shabbir *et al.* [280] et Lepore *et al.* [185].

**En bref.** Au delà de l'auto-absorption, la LIBS présente des limites analytiques liées à des effets de surface et de volume. Pour un diagnostic de couche mince, la rugosité peut s'avérer être un problème car elle favorise l'oxydation et l'adsorption de micro-gouttelettes d'eau ou même de composés carbonés tels que des poussières. La réponse au flux laser d'éléments minoritaires dans une matrice n'est pas toujours représentative de leurs concentrations. Ces effets de matrice résultent de la dynamique de peuplement des niveaux émetteurs.



---

# Chapitre I.3

## Avancées expérimentales de la mise en œuvre de la LIBS sur PFC

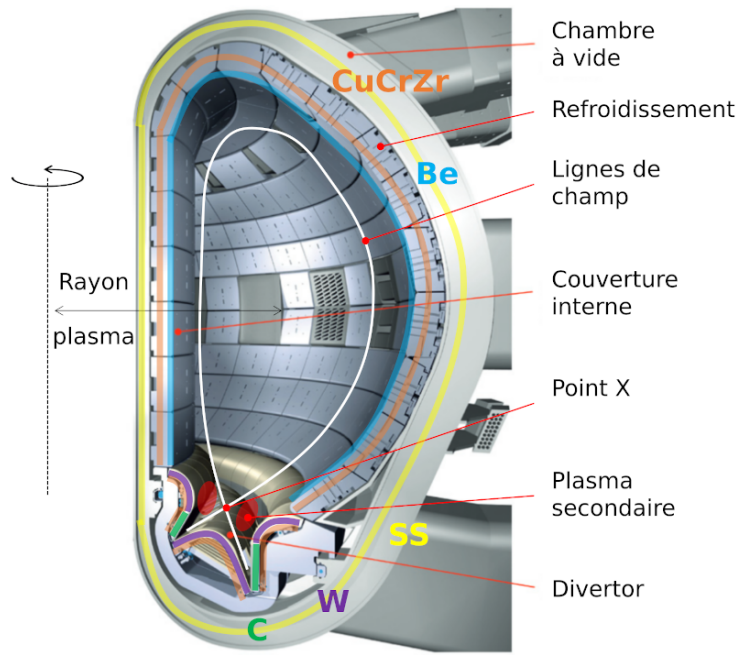
### Sommaire

<b>I.3.1</b>	<b>Matériaux de parois</b> . . . . .	<b>81</b>
<b>I.3.2</b>	<b>Limites expérimentales</b> . . . . .	<b>83</b>
I.3.2.a	Redéposition et adsorption . . . . .	83
I.3.2.b	Rétention volumique . . . . .	84
I.3.2.c	Séparation isotopique . . . . .	85
<b>I.3.3</b>	<b>État de l'art</b> . . . . .	<b>87</b>
I.3.3.a	Configuration simple impulsion . . . . .	87
I.3.3.b	Configuration double impulsion . . . . .	91

**Résumé :** Les moyens de générer et d'observer un PIL étant introduits, il convient à présent d'explicitier les motivations et de positionner dans le contexte de la fusion thermonucléaire ces travaux de thèse. Ainsi, nous faisons dans ce chapitre une revue des matériaux récurrents du domaine de la fusion et dressons l'état de l'art des principales analyses LIBS associées.

### I.3.1 Matériaux de parois

Les sections efficaces de réactions expliquent le choix de privilégier la fusion de  ${}^2_1\text{D}$  avec  ${}^2_1\text{T}$  pour former  ${}^3_2\text{He}$  et libérer  $\approx 14$  MeV. Des valeurs numériques de ces sections efficaces sont données dans l'ouvrage de Wesson [338]. Même dans le cas le plus probable de la fusion de D-T, les niveaux de température visés sont de l'ordre de  $1,5 \times 10^8$  K tout en maintenant une pression plasma d'environ 2 atm [155]. Nous exposons en figure I.3.1 une vue en coupe de la chambre toroïdale telle qu'imaginée pour ITER [155]. Cette chambre de réaction est contenue dans une enceinte étanche composée d'acier inoxydable (SS, *Stainless Steel*) appelée "chambre à vide" (haut niveau de pureté atteint via pompage à vide). Dans la mesure où aucun matériau n'est apte à résister aux conditions opératoires décrites plus haut, il est nécessaire d'éloigner le plasma de fusion des parois internes de la chambre. Cela est réalisé à l'aide d'un champ magnétique intense ( $\approx 13$  T pour ITER), nous parlons à ce titre de confinement magnétique. Les lignes de champ sont indiquées en blanc sur la figure I.3.1. Elles se croisent en un point particulier appelé "point X". Les PFC sont les matériaux constituant la "couverture interne" (barrière à neutrons) et le "divertor" (zone de fortes expositions et d'extraction d'impuretés). Tout le dispositif est activement refroidi par l'écoulement d'un fluide caloporteur dans des conduites en CuCrZr. Un matériau constitutif de parois internes de tokamak et donc en interaction avec le plasma de fusion, doit répondre à plusieurs contraintes. Il doit permettre d'entretenir la réaction (recirculation et/ou génération des combustibles) tout en assurant une évacuation du flux thermique généré par le plasma. Ses propriétés physiques doivent aussi lui permettre de tenir ce flux sur des durées économiquement raisonnables. Enfin, il ne doit pas être une source d'érosion contaminante pour le plasma ni présenter d'affinités chimiques pour le combustible. Si de nombreux tokamaks possèdent une couverture interne et un divertor (ou un limiteur pour les plus anciens modèles) principalement composés de carbone graphite, le béryllium et le tungstène sont aujourd'hui les matériaux recommandés.



**FIGURE I.3.1** – Vue en coupe de la chambre à vide et des équipements du tokamak de l’installation ITER [155]. L’ensemble des tuiles du système (couverture et divertor) sont refroidies activement. D’autre part, la machine subit des traitements chimiques préparatoires : les éléments constitutifs indiqués sont, à ce titre, informatifs mais non exhaustifs.

Comme Wilson *et al.* [342] le développent, le béryllium est aujourd’hui préféré au carbone graphite pour ce qui est des tuiles de couverture interne. En effet, bien que possédant un point de fusion et une pression de vapeur saturante inférieurs, Be présente une conductivité thermique très peu dépendante du flux neutronique à l’inverse du carbone [293]. Le béryllium massif bénéficie d’un faible niveau de porosité et d’une affinité particulière à l’oxydation, ces deux points diminuant le taux de désorption naturelle [133]. Son faible numéro atomique réduit considérablement l’influence de son érosion sur la contamination du plasma. Cette érosion est d’ailleurs naturellement inférieure à celle du graphite sous conditions de flux identiques en raison de ses propriétés mécaniques très favorables [339]. Il s’ajoute à cela que sous flux neutronique, Be permet la génération, en quantité non négligeable dans un volume plasma tel qu’ITER, de tritium [210]. Enfin, le béryllium offre une réparabilité que le graphite ne permet pas.

Concernant le divertor, le tungstène est aujourd’hui mis en avant. En effet, selon Grigore *et al.* [123] W présente une capacité de rétention en éléments et impuretés légers bien plus faible que le graphite. Il dispose par ailleurs d’excellentes propriétés mécaniques qui lui confèrent, selon Wilson *et al.* [342] un pouvoir de vaporisation réduisant la contamination du plasma. Le divertor est la zone du tokamak la moins confinée et donc la plus exposée à de fortes densités de flux. Le tungstène est, à ce titre, caractérisé par d’excellentes propriétés thermiques (dont un point de fusion particulièrement haut) favorables à ces conditions extrêmes. Comme l’illustre la figure I.3.1, le divertor présente deux zones constituées de graphite (dont le point de fusion est encore supérieur à W) pour protéger la machine des plasmas secondaires constitués d’impuretés diverses formées en périphérie du point X. Ces zones particulières sont aussi le berceau d’instabilités telles que les ELM (*Edge-Localized Modes*) et les disruptions plasma qui se propagent ensuite dans les régions confinées [288]. Ces surexpositions transitoires au flux plasma constituent un véritable enjeu dans la stabilité de fonctionnement et la longévité de la machine car elles mènent à une dégradation accélérée des parois.

Le tungstène ne présente aucune contre indication à l'étude de laboratoire. En revanche, la production de poussières de béryllium post claquage laser constitue un danger mortel par inhalation (béryliose). De part son faible coût et la quantité importante de données radiatives existantes, l'aluminium est très largement utilisé comme substitut non toxique au Be. Il s'ajoute à cela que leurs numéros atomiques diffèrent peu et que ces deux éléments se caractérisent par une conductivité thermique voisine. Les études de Kreter *et al.* [174] et de Suchoňová *et al.* [302] montrent qu'Al présente une réponse au flux laser semblable à Be malgré un pouvoir de rétention en éléments légers différents. L'aluminium est donc un substitut intéressant pour des mesures d'ablation laser mais pas pour l'étude du piégeage. Nous fournissons dans le tableau I.3.1, pour clôturer cette section, les principales propriétés thermophysiques des matériaux de parois de tokamak étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse.

Propriété	Unité	Be	Al	W	Réf.
Numéro atomique		4	13	74	[133]
Structure cristalline		hc*	cfc**	cfc	[98][342]
Masse atomique	$10^3 \text{ kg mol}^{-1}$	9,0122	26,982	183,84	[133][322]
Masse volumique	$10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$	1,848	2,699	15,630	[133][322]
Température de fusion	K	1560	933	3695	[133]
Température d'ébullition	K	2744	2792	5828	[133]
Enthalpie massique de fusion	$10^{-5} \text{ J kg}^{-1}$	8,8	3,97	1,77	[25][322][342]
Enthalpie massique de vaporisation	$10^{-5} \text{ J kg}^{-1}$	248	94,6	44,8	[133]
Conductivité thermique	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	216	211	95	[133][322]
Capacité thermique massique	$\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	1825	897	132	[133][322]
Dilatabilité isobare	$10^6 \text{ K}^{-1}$	23,7	37,4	11,6	[322]
Résistivité électrique	$10^8 \Omega \text{ m}$	4,31	10,9	5,65	[25][207][322]
Susceptibilité magnétique molaire	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	-9,0	+16,5	+53	[133]
Tension superficielle	$10^{-3} \text{ N m}^{-1}$	1390	914	2500	[322]

**Tableau I.3.1** – Tableau des propriétés thermophysiques dans les conditions normales ( $p_N, T_N$ ) des matériaux de parois étudiés (à l'état solide, \* : hexagonal compact, \*\* : cubique à faces centrées).

**En bref.** La fusion D-T, bien que plus probable que D-D ou D-He, nécessite des conditions thermodynamiques d'opération extrêmes. Les principaux matériaux face au plasma sont le carbone graphite, le béryllium et le tungstène de par leurs propriétés thermophysiques intrinsèques. De manière globale, Be est aujourd'hui préféré à C. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le béryllium, son substitut non toxique (Al) et le tungstène sont étudiés.

## I.3.2 Limites expérimentales

Nous développons, dans cette section, les enjeux et les problématiques liés au diagnostic LIBS de matériaux de parois. Les aspects surfaciques et les effets de volume (voir section I.2.7) sont expliqués pour ce type spécifique d'analyse. Nous discutons ensuite la problématique spectroscopique qui peut constituer une limite analytique additionnelle.

### I.3.2.a Redéposition et adsorption

Tel qu'indiqué dans la légende de la figure I.3.1, le tokamak peut subir différents traitements chimiques préalables aux phases plasmas. Un procédé de lithiation permet de rendre les tuiles de couverture interne tritigènes. En effet, la présence de Li permet de produire du tritium [152]. De

plus, le lithium permet de réduire la rétention des impuretés tout en augmentant le pouvoir d'évacuation du flux thermique des tuiles [188]. Un procédé de boronisation des parois est aussi appliqué. Le bore permet de réduire le dégazage des métaux sous vide et constitue une efficace barrière à neutrons rapides [150]. Enfin, des dépôts multicouches de molybdène peuvent être utilisés comme marqueur chimique pour du diagnostic de suivi mais aussi comme barrière de diffusion du graphite vers le plasma [162]. Nous comprenons dès lors, et ceci est évoqué dans la revue de Maurya *et al.* [209], que la littérature de la LIBS des PFC présente un intérêt particulier pour Li, B et Mo.

Cai *et al.* [45], Imran *et al.* [149], Maurya *et al.* [208] et Semerok *et al.* [278] reportent la détection d'une grande variété d'éléments. Certains (principalement Cu, Cr, Si, Ti, Na, Ca, Ni, Mn, Mg, Ag) proviennent de l'érosion de sondes de diagnostic. D'autres sont attribués à la redéposition de matière érodée en provenance des tuiles : Fe, W, Be, Mo, Li, B. Si la détection des métaux et métalloïdes ne présente *a priori* aucune difficulté majeure, l'analyse *post mortem* peut s'avérer très dépendante de l'historique chimique de la tuile. En effet, la détection de C (poussières), H, O et N résulte principalement des phases de maintenance et d'exposition à l'air ambiant. Concernant les constituants du plasma de fusion (D, T et He), le diagnostic est bien moins aisé pour les raisons qui suivent.

Pour la plupart des métaux exposés à l'air, une couche d'oxyde est formée sur une dizaine de nanomètres d'épaisseur en moyenne. L'exposition à l'air mène aussi à l'adsorption de l'humidité ambiante. La contamination à l'hydrogène représente une réelle limite à l'inventaire en D et T du PFC. Un polissage mécanique n'est pas envisageable dans la mesure où cela mène à l'abrasion de la couche de redéposition et la modification de la topologie *post mortem*. Désorber l'humidité résiduelle par un étuvage haute température ( $\approx 500$  K, thermodésorption) permet de s'affranchir des problèmes d'adsorption non souhaitée mais mène cependant au dégazage et à la diffusion en volume de D, T et He. La mise sous vide prolongée, quant à elle, ne permet pas de réduire suffisamment le niveau d'humidité de surface. Des techniques d'étuvage à basse température ( $\approx 100$  K) couplées à une mise sous vide, permettent de réduire drastiquement les temps de pompage mais induisent aussi une modification de la rétention en combustible. Chen *et al.* [50] développent ces aspects en détail dans leur papier sur l'aluminium. Si opérer un tel protocole est quasiment neutre pour le diagnostic des métaux, il entraîne néanmoins un biais trop important pour les éléments légers. Dès lors, la seule solution est de parvenir expérimentalement à observer simultanément H, D et T (sous-section I.3.2.c). L'étude de la rétention de He ne fait pas partie des travaux présentés dans ce document. Nous indiquons néanmoins la principale limite à sa détection : la difficulté à le faire rayonner. En effet, l'hélium présente des niveaux d'énergie de départ difficiles à exciter ( $E_k > \sim 20$  eV dans le visible).

### I.3.2.b Rétention volumique

La distinction entre surface et volume est subjective. Pour ce qui est d'une cible massive ne présentant pas de gradient de concentration à analyser, certains auteurs comme Nielsen *et al.* [40] énoncent qu'il est possible de poursuivre le diagnostic dans le même cratère d'ablation, tout en garantissant la répétabilité de l'observation, tant que la profondeur ablatée n'excède pas le diamètre endommagé (généralement de l'ordre d'une cinquantaine de micromètres). Pour l'analyse d'un échantillon présentant des forts gradients d'espèces, il est impossible d'appliquer ce genre de critère. Il est nécessaire de tenir compte du niveau de rugosité mais aussi de la résolution spatiale de profilométrie LIBS. Compte tenu du fait que le taux d'ablation moyen est de l'ordre d'une centaine de nanomètres par tir (résolution spatiale supérieure en régime ultracourt en raison des taux d'ablation inférieurs, voir section I.2.1), le diagnostic est généralement considéré comme étant surfacique sur la première dizaine de tirs et volumique au delà.

Si une quantité non nulle de D, T et He est reportée en extrême surface, les maxima de concentration sont plutôt détectés en volume compte tenu de ce qui est dit au paragraphe précédent. La quantité ainsi que la profondeur du maximum de rétention dépendent de l'exposition au flux de la tuile considérée et donc de la localisation spatiale de la tuile au sein du tokamak. Penzhorn *et al.* [245] s'intéressent dans leur papier à la rétention du deutérium et du tritium dans des tuiles carbone graphite provenant de JET. Ils montrent, par spectrométrie de masse, que le maximum de rétention est situé à  $\sim 2 \mu\text{m}$  de profondeur. Ils testent aussi la réponse à différents étuvages. Selon la température, ils constatent une diminution du maximum de concentration mais aussi une diffusion en profondeur (jusqu'à  $\sim 20 \mu\text{m}$ ). Il est intéressant de noter que D semble se comporter comme T en terme de rétention mais aussi de réponse à l'étuvage. Pajuste *et al.* [237] présentent des mesures de rétention et de thermodésorption de T dans Be. Selon la localisation de la tuile de couverture interne, un maximum de rétention est obtenu entre 2 et 6  $\mu\text{m}$ . Concernant la rétention dans le tungstène, Shimada *et al.* [284] montrent que la rétention en D est supérieure dans le cas d'une tuile dont l'état de surface est perturbé. Alimov *et al.* [7] tirent les mêmes conclusions et présentent des mesures de rétention de D et He dans W sous différentes conditions de flux. Là encore, la pénétration se fait sur plusieurs micromètres de profondeur.

L'étude de laboratoire est réalisée sur des échantillons permettant une comparaison satisfaisante. Des profils de concentration similaires à ceux obtenus après des campagnes plasma en tokamak (quelques at.% sur plusieurs  $\mu\text{m}$ ) sont générés par implantation thermique ou via irradiations par faisceaux d'ions. Ceci est décrit plus précisément dans la partie III dédiée aux résultats expérimentaux. Compte tenu des aspects développés dans le chapitre I.2, nous comprenons que l'analyse de tels échantillons impose un niveau élevé de contrôle sur le dépôt laser mais aussi sur l'environnement d'analyse. Nous ajoutons à cela que les effets de matrice peuvent être un réel frein à la détection en ce qui concerne l'excitation de faibles quantités d'éléments légers piégés en volume dans des matrices lourdes : l'utilisation de sources ultracourtes est donc tout indiquée.

### I.3.2.c Séparation isotopique

Comme nous l'évoquons plus haut, l'observation simultanée de H et de ses isotopes n'est expérimentalement pas aisée. Dans cette sous-section, nous en exposons les raisons. L'hydrogène est le premier élément du tableau périodique. Son numéro atomique  $Z_H$  est égal à l'unité. À ce titre, dans le cadre du modèle de Bohr, il est possible de prédire de manière exacte les valeurs discrètes des niveaux d'énergie du système {électron - proton}. La présence d'un (deutérium) ou de deux (tritium) neutrons supplémentaires à la structure nucléaire induit une correction synonyme d'une modification des longueurs d'onde d'émission. Les transitions caractéristiques d'un niveau  $N_k$  vers un niveau  $N_i$  ( $N_k > N_i$ ) sont données par la relation de Rydberg uniquement valable dans le cadre hydrogénoïde :

$$\lambda_{ki} = \left[ Ry_X \left( \frac{1}{N_i^2} - \frac{1}{N_k^2} \right) \right]^{-1} \quad (\text{Eq. I.3.2.1})$$

avec  $Ry_X$  la constante de Rydberg de l'élément  $X$ , définie par l'équation :

$$Ry_X = \frac{Z_X^2 R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m}} \quad (\text{Eq. I.3.2.2})$$

où  $m$  est la masse atomique de l'élément considéré. Nous rappelons ici les masses atomiques de l'hydrogène et de ses deux isotopes :  $m(H) = 1,6735 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $m(D) = 3,3445 \times 10^{-27} \text{ kg}$  et  $m(T) = 5,0083 \times 10^{-27} \text{ kg}$ . La constante infinie  $Ry_\infty$  de Rydberg est calculée via la relation :

$$Ry_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad (\text{Eq. I.3.2.3})$$

Il est alors possible de distinguer différentes séries des transitions étudiées selon leur niveau d'arrivée  $N_i$  (voir tableau I.3.2). La série qui nous intéresse dans le cadre des travaux de thèse présentés dans



ce mémoire est celle de Balmer car il s'agit de la seule qui présente des transitions dans le visible. En effet, la série de Lyman s'étale dans l'UV tandis que les autres séries ( $N_i > 2$ ) sont composées de transitions dans l'IR. Nous présentons dans le tableau I.3.3 les principales transitions connues de la série de Balmer pour l'hydrogène et ses isotopes. Si D est bien décrit dans la littérature [65], cela n'est pas le cas de T. En effet, seule la transition  $T_\alpha$  a été observée par Skinner *et al.* [289] dans un plasma de fusion et il est nécessaire de s'appuyer sur des modélisations pour obtenir une bonne estimation des longueurs d'ondes des autres transitions de la série [340].

Transition $N_k \rightarrow N_i$	Série associée
$N_k \rightarrow 1$	Lyman
$N_k \rightarrow 2$	Balmer
$N_k \rightarrow 3$	Paschen
$N_k \rightarrow 4$	Brackett
$N_k \rightarrow 5$	Pfund
$N_k \rightarrow 6$	Humphreys

**Tableau I.3.2** – Séries d'émission de l'atome d'hydrogène et de ses isotopes.

Transition $N_k \rightarrow 2$	Notation H	$\lambda_{ki}$ (nm)	Notation D	$\lambda_{ki}$ (nm)	Notation T	$\lambda_{ki}$ (nm)
$3 \rightarrow 2$	$H_\alpha$	656,280	$D_\alpha$	656,106	$T_\alpha$	656,039
$4 \rightarrow 2$	$H_\beta$	486,132	$D_\beta$	485,996	$T_\beta$	485,954
$5 \rightarrow 2$	$H_\gamma$	434,046	$D_\gamma$	433,925	$T_\gamma$	433,887
$6 \rightarrow 2$	$H_\delta$	410,173	$D_\delta$	410,059	$T_\delta$	410,023
$7 \rightarrow 2$	$H_\epsilon$	397,007	$D_\epsilon$	396,899	$T_\epsilon$	396,862
$\dots \rightarrow 2$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
$\infty \rightarrow 2$	$H_\infty$	$\approx 364,7$	$D_\infty$	$\approx 364,6$	$T_\infty$	$\approx 364,6$

**Tableau I.3.3** – Tableau des transitions de la série de Balmer de H, D et T [340].

Nous constatons que la différence de masse atomique entre H et ses isotopes induit respectivement des décalages isotopiques de 0,174 nm et de 0,247 nm pour  $H_\alpha/D_\alpha$  et  $H_\alpha/T_\alpha$ . Le décalage est donc d'autant plus grand que la différence de masse nucléaire est importante. Cette différence de longueur d'onde a tendance à diminuer avec l'augmentation de  $N_k$  (à longueur d'onde décroissante). Ceci signifie qu'il est d'autant moins aisé de résoudre H, D et T que nous observons une transition de basse longueur d'onde. L'hydrogène est une espèce sensible à la présence d'électrons, il en résulte un élargissement Stark considérable à fortes valeurs de  $n_e$ . Sans même évoquer le décalage Stark (qui peut atteindre plusieurs nanomètres), pour  $n_e = 10^{23} \text{ m}^{-3}$  l'élargissement complet à mi-hauteur de la raie  $H_\alpha$  est supérieur à 1 nm et supérieur à 4 nm pour les raies  $H_\beta$  et  $H_\delta$ . Des spectres caractéristiques de nos travaux sur des mélanges Ar-H<sub>2</sub> sont reproduits dans le papier de Mijatović *et al.* [217]. Aucune donnée concernant l'élargissement ou le décalage Stark n'est reporté dans la littérature pour D et *a fortiori* pour T. À ce titre, nous supposons que D et T présentent la même réponse spectrale à la densité électronique que H. Dès lors, discerner simultanément H et ses isotopes nécessite de minimiser au maximum l'élargissement et donc, d'opérer un diagnostic à basse pression et/ou d'observer l'émission d'un PIL fortement recombinaison à des instants tardifs de sa dynamique. Ces contraintes engendrent une faible quantité de signal et éventuellement un écart à l'ETL (réduisant le pouvoir analytique du diagnostic) à basse pression. À cela s'ajoute le contrôle de l'ablation laser pour effectuer une profilométrie, les faibles quantités de rétention et les effets de matrice.

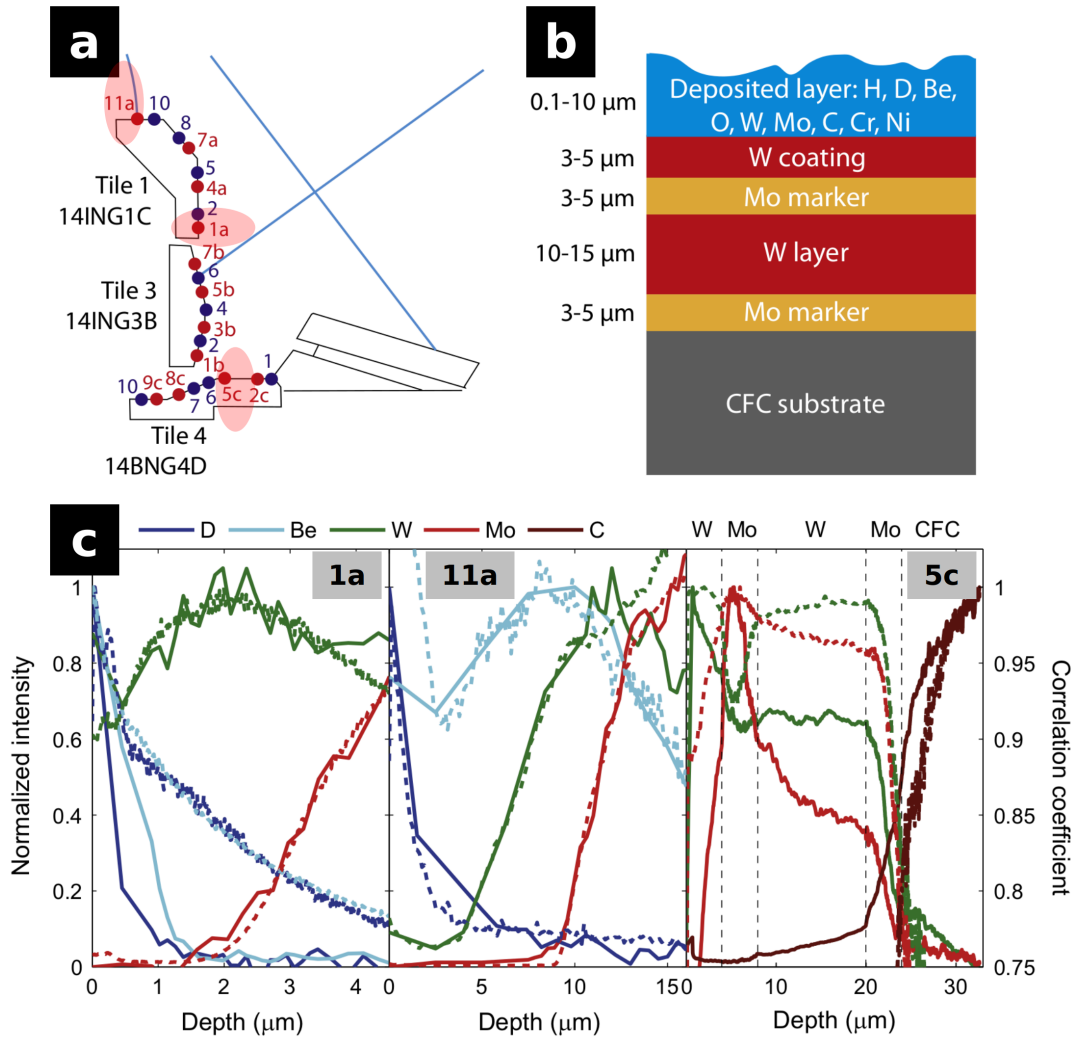
**En bref.** Les tuiles *post mortem* présentent une modification surfacique et volumique. L'érosion et le dégazage des parois internes induit la redéposition d'une couche d'épaisseur et de composition variable selon la localisation spatiale de la tuile. L'exposition au flux provoque l'implantation et la diffusion en volume des combustibles et des produits de la réaction de fusion. Si le diagnostic des métaux et métalloïdes redéposés ne présente pas de difficulté majeure (à relativiser selon la fraction molaire à détecter), la mesure de la rétention en D et T n'est pas aisée. En effet, les profils typiques de quelques at.% sur plusieurs  $\mu\text{m}$  de profondeur requièrent un niveau de contrôle particulièrement élevé sur le dépôt laser et les effets de matrice sont un frein à l'analyse. Il s'ajoute à tout cela, que d'un point de vue spectroscopique, les décalages isotopiques entre H (humidité résiduelle), D et T sont dans les cas les plus favorables de l'ordre de quelques angströms.

### I.3.3 État de l'art

Cette dernière section vise à dresser un bilan des travaux expérimentaux réalisés sur PFC compte tenu de toutes les informations fournies dans les deux premières sections de ce chapitre. Deux principales approches d'excitation laser prédominent dans la littérature : le dépôt mono impulsion traditionnel (SP pour *Single Pulse*, exposé en figure I.0.1) et le dépôt double impulsion (DP pour *Double Pulse*) qui consiste à exciter le PIL avec un second apport d'énergie laser décalé temporellement (voir chapitre III.6).

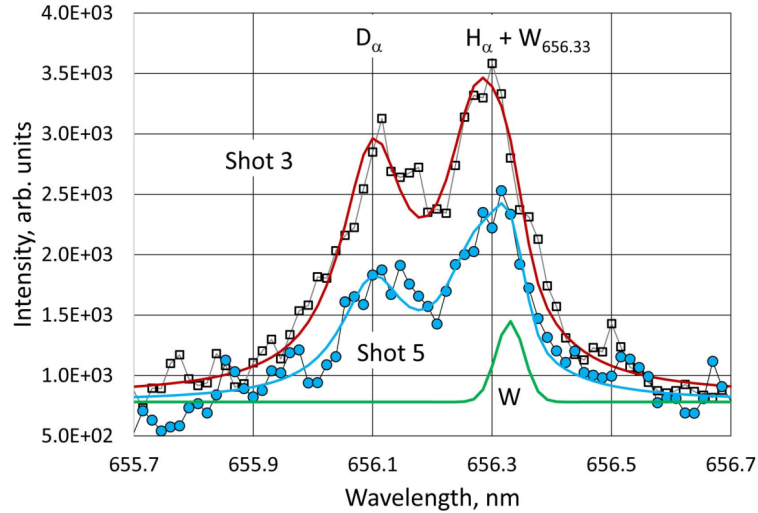
#### I.3.3.a Configuration simple impulsion

Les aspects de redéposition et de caractérisation volumique sont généralement traités par du suivi d'émission au fur et à mesure des impulsions laser dans le même cratère. Il s'agit d'effectuer une analyse spectroscopique pour chaque couche ablatée afin d'obtenir un profil d'émission en fonction de la profondeur. Naturellement, plus le taux d'ablation est faible, meilleure est la résolution spatiale. La répartition spatiale de l'énergie dans le faisceau conditionne aussi le pouvoir analytique (ablation au tir suivant de la couronne de redéposition du tir précédent). Il est ensuite possible de déterminer une fraction molaire (nous détaillons le traitement associé dans le chapitre III.4). La mise en œuvre de cette technique d'analyse LIBS est courante pour le traitement d'échantillons multicouches et permet de détecter et de suivre des interfaces. À ce titre, ce genre d'approche est particulièrement adaptée à l'analyse de tuiles de tokamak. Nous illustrons les capacités d'une telle approche en figure I.3.2 avec les résultats de Karhunen *et al.* [162] sur l'analyse de tuiles *post mortem* provenant de JET. Le diagnostic est validé par une analyse SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) en accord avec les signaux LIBS. Nous laissons le soin au lecteur d'apporter une attention toute particulière aux abscisses. En effet, le schéma **b** fournit une stratification globale dont seule la partie bleue (redéposition) varie selon la localisation. Des informations sur cette partie bleue sont uniquement accessibles sur les descriptions de la tuile 1 (sites 1a et 11a). La tuile 4 (site 5c) est analysée à plus basse fluence dans le but de décrire ses différentes couches constitutives. Les mêmes auteurs proposent aussi une étude profilométrique de Be, W et Fe accompagnée d'une comparaison avec des profils SIMS et RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) [163]. Li *et al.* [189] fournissent une profilométrie de D, C et Li sur une tuile du tokamak EAST (*Experimental Advanced Superconducting Tokamak*). Sur la même installation, Liu *et al.* [193] présentent des mesures de richesse en D dans des matrices W et Mo. Piip *et al.* [248] étudient l'influence des ELM sur des profils W/Mo. Mercadier *et al.* [215] exposent des profils de C, W, Ti et Mo comparés à des profils GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*). Almaguer *et al.* [10] fournissent une profilométrie de H et D dans une matrice W. Paris *et al.* [241][242] donnent des comparaisons NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) de profil H, D, Mo et W. Pour plus de détails, le lecteur peut se référer aux revues de Li *et al.* [187], Wu *et al.* [347] et Maurya *et al.* [209].



**FIGURE I.3.2** – Profilométrie élémentaire *post mortem* de tuiles de JET [162]. **a** : Schéma de la localisation spatiale au sein du tore des tuiles analysées ; **b** : Schéma en coupe de la configuration multicouche attendue avec un ordre de grandeur de leur épaisseur respective ; **c** : Profils mesurés par LIBS (traits pleins) et SIMS (pointillés) sur les sites 1a, 11a et 5c.

Tel que développé plus haut, la séparation isotopique n'est pas une observation spectroscopique aisée. Nous exposons en figure I.3.3 les résultats d'un papier de Paris *et al.* [240] traitant de la réponse spectrale, en régime nanoseconde, d'un alliage Al/B implanté en D sur 2  $\mu\text{m}$  de profondeur à différents niveaux de pression d'argon contenant des impuretés de H. Comme nous l'évoquions dans la sous-section I.3.2.b, nous constatons que l'observation de D est uniquement possible sur les premiers tirs. Il convient de noter la présence d'un épaulement sur la  $H_\alpha$ . Ce dernier résulte de la présence d'une transition de W I à 656,33 nm. Cette transition constitue une difficulté expérimentale supplémentaire dans la mesure où un mauvais contrôle du dépôt laser peut mener à une émission majoritaire de W devant H et D. Notons, au passage, que le béryllium présente aussi une raie d'émission Be I 656,45 nm qui peut interférer avec le diagnostic isotopique. L'influence de la pression en argon avec impuretés d'hydrogène est aussi traitée par Lie *et al.* [190] en régime picoseconde pour des alliages Al poreux à forts pouvoir de rétention. Des spectres exposant la séparation isotopique de H et D sont aussi consultables dans les papiers de Mercadier *et al.* [214] dans un dépôt W/Mo sur substrat de Ti, de Piip *et al.* [249] dans des couches déposées W/Y sur un substrat de Mo, de Suchoňová *et al.* [302] dans des alliages Al/W et Be/W, de Fantoni *et al.* [94] et Colao *et al.* [57] dans des alliages W/Al et de Almaguer *et al.* [10] dans W/Ta. Enfin, ce type d'observation est aussi accessible dans les papiers de Paris *et al.* [241][242] et Almaguer *et al.* [10] déjà cités pour la profilométrie.



**FIGURE I.3.3** – Spectres d’émission autour de 656 nm d’un alliage Al/B implanté en deutérium à pression atmosphérique d’argon contenant de l’hydrogène ( $\lambda_{las} = 532$  nm,  $\tau_{las} = 8$  ns,  $F_{las} \sim 10$  J cm $^{-2}$ ) [240]. Les points représentent les mesures expérimentales et les lignes continues sont des interpolations de Voigt. La séparation isotopique est nette sur les premiers tirs et l’émission de W (contribution verte) émerge après 4 irradiations laser.

Au delà de la profilométrie et de la séparation isotopique, certains auteurs s’intéressent à l’ablation et à l’émission du tungstène. Suchoňová *et al.* [302] reportent des taux d’ablation en régime ns dans l’IR d’alliages Al/W et Be/W implantés en éléments légers plus de 5 fois supérieurs aux alliages massifs. Nishijima *et al.* [230] effectuent les diagnostics de PIL sur W et WC à partir de transitions de W I autour de 430 nm en utilisant des impulsions IR nanosecondes. Pribula *et al.* [255] s’intéressent quant à eux à l’émission VUV de W I, W II et W III et proposent des DSB reposant sur un grand nombre de transitions. Farid *et al.* [95] étudient l’influence de  $\lambda_{las}$  sur un PIL de W en régime ns. Enfin, Zhao *et al.* [359] proposent une étude détaillée de l’ablation de W avec des impulsions picoseconde à 355 nm. Ils montrent que la dynamique d’ablation présente plusieurs régimes distincts et mesurent un taux d’ablation minimum de 40 nm/tir. De telles études sur Be, Mo ou même Li ne sont, à notre connaissance, pas encore disponibles dans la littérature.

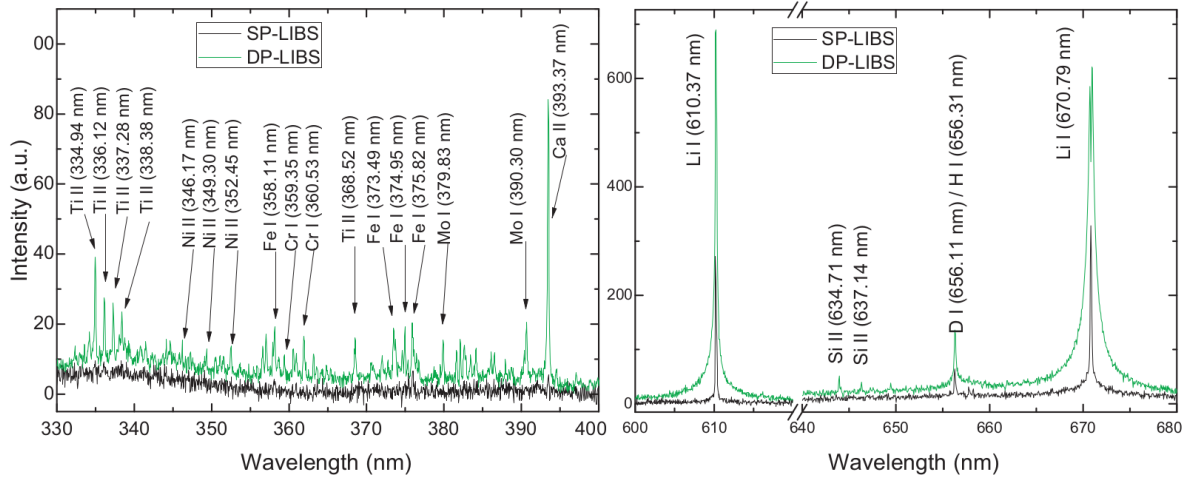
Si une estimation de LOD obtenue par extrapolation est fournie en figure I.3.4 pour la majorité des éléments du tableau périodique, nous donnons dans le tableau I.3.4 des valeurs mesurées de la littérature pour quelques uns des éléments détectés sur tuiles de tokamak. Certains des éléments d’intérêt ne présentent aucune donnée reportée. Les valeurs sont indicatives et visent à fournir une tendance à l’observabilité de l’élément concerné. En effet, la détectabilité de traces ou d’éléments minoritaires dépend fortement de la transition observée mais aussi de la matrice support et très peu de données sont reportées pour des matrices Be ou W. Il convient de noter que les seuils de détectabilité d’éléments légers en matrices métalliques sont bien supérieurs aux traces métalliques. Par ailleurs, peu de données sont accessibles concernant le régime ultracourt.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$\tau_{las}$ (ns)	$\lambda_{las}$ (nm)	LOD (ppm)	Année	Réf.
Ag	430,3	8	1064	102,6	2009	[285]
Be	313,05	7	1064	0,22	2008	[219]
Ca	393,36	8	1064	14	2008	[115]
	422,67	8	1064	11,84	2018	[304]
Cr	425,44	5	532	1,3	2010	[257]
	427,48	5	532	2,16	2010	[257]
	428,97	5	532	1,84	2010	[257]
	425,43	8	1064	1,6	2011	[116]
	520,45	1	532	17	2011	[71]
	357,87	8	1064	62,86	2018	[304]
Cu	324,75	7	1064	23,8	2004	[153]
	324,75	7	1064	6,31	2004	[153]
	230,3	8	1064	3,5	2008	[115]
	324,75	7	1064	17,49	2008	[219]
	282,43	1	532	61	2011	[71]
	327,39	8	1064	6,46	2018	[304]
Fe	404,58	7	1064	9,71	2008	[219]
	259,96	8	1064	10,78	2011	[116]
	358,11	8	1064	261,82	2018	[304]
Mg	285,21	7	1064	28,16	2004	[153]
	285,21	7	1064	76,78	2004	[153]
	279,55	5	532	0,23	2010	[257]
	285,21	5	532	0,97	2010	[257]
	516,7	8	1064	9,17	2011	[116]
	518,36	7	1064	3,19	2008	[219]
	285,21	8	1064	7,86	2018	[304]
Mn	403,30	7	1064	15,28	2004	[153]
	403,30	7	1064	4,99	2004	[153]
	403,30	7	1064	6,81	2008	[219]
	257,55	8	1064	0,08	2011	[116]
	403,30	8	1064	152,09	2018	[304]
Mo	553,56	8	1064	2	2008	[115]
Na	589,59	8	1064	39,56	2011	[116]
Ni	480,66	8	1064	11	2008	[115]
	341,47	8	1064	72,94	2018	[304]
Si	288,16	7	1064	283,9	2004	[153]
	288,16	7	1064	6,64	2004	[153]
	288,16	7	1064	68,74	2008	[219]
	288,16	8	1064	10	2013	[146]
	288,16	10	1064	90	2014	[90]
Ti	334,19	8	1064	1,01	2011	[116]
	399,86	8	1064	8,98	2018	[304]
D	656,10	0,02	1064	8,9	2017	[190]
BeO	470,92	7	1064	500	2021	[104]
H	656,28	10	1064	20000	2017	[94]
D	656,10	10	1064	20000	2017	[94]
H	656,28	8	532	< 5000	2021	[242]
D	656,10	8	532	< 5000	2021	[242]
He	447,15	4	532	10000	2018	[283]

**Tableau I.3.4** – Tableau des limites de détection par LIBS en simple impulsion des principaux matériaux d'intérêt pour la fusion.

### I.3.3.b Configuration double impulsion

De nombreux paramètres expérimentaux peuvent être ajustés afin d'optimiser le pouvoir analytique de la LIBS. Au delà des ces ajustements, l'utilisation conjointe de plusieurs impulsions laser est fréquemment reportée dans la littérature. À titre d'exemple, Prochazka *et al.* [256] proposent une approche triple impulsion laser (préchauffage, ablation et chauffage du PIL). De par les difficultés d'implantation hors laboratoire mais aussi les faibles bénéfices du préchauffage, ce type d'analyse reste peu répandu. En revanche, l'approche DP est plus documentée et présente de réels atouts par rapport à la configuration SP standard. Elle constitue en l'occurrence une vraie perspective d'analyse *in situ* des PFC. Le PIL est généré par focalisation de l'impulsion  $N^{\circ} 1$  caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda_{las,1}$ , sa durée d'impulsion  $\tau_{las,1}$  et son énergie moyenne  $E_{las,1}$ . L'impulsion  $N^{\circ} 2$  ( $\lambda_{las,2}$ ,  $\tau_{las,2}$  et  $E_{las,2}$ ) permet d'effectuer une seconde excitation décalée temporellement de  $\Delta t_{1-2}$ . Il en résulte des niveaux de température plus importants généralement synonymes d'abaissement du seuil d'observabilité. Selon les caractéristiques respectives des impulsions  $N^{\circ} 1$  et  $N^{\circ} 2$ , les gains constatés en terme de signal varient significativement. Une multitude de combinaisons paramétriques sont reportées dans les revues de Babushok *et al.* [21], De Giacomo *et al.* [69] et Tognoni *et al.* [315]. En plus des caractéristiques propres à chacune des deux impulsions, la configuration géométrique présente aussi une importance. Trois principaux arrangements géométriques se démarquent : faisceaux croisés aléatoirement, faisceaux orthogonaux et faisceaux colinéaires. Ces aspects géométriques sont développés dans le chapitre chapitre III.6.



**FIGURE I.3.4** – Comparaisons SP/DP sur une tuile de divertor de EAST [126]. Les spectres exposés sont obtenus en configuration colinéaire avec  $\lambda_{las,1} = \lambda_{las,2} = 1064$  nm et  $\tau_{las,1} = \tau_{las,2} = 5$  ns. Le décalage temporel entre les deux impulsions est  $\Delta t_{1-2} = 1,5$   $\mu$ s. Les acquisitions sont réalisées dans une chambre à vide à  $p = 3,5 \times 10^{-3}$  Pa, ceci explique les faibles élargissements. La configuration DP permet d'abaisser la LOD de Si, Ti, Li, Ni, Fe, Cr, Mo et Ca tout en augmentant la densité électronique (plus forts élargissements Stark en DP clairement visibles sur les raies du lithium).

Les seuils de détection de traces et *a fortiori* d'éléments légers dans des métaux massifs sont généralement élevés. À ce titre, la littérature d'analyses LIBS de PFC présente plusieurs papiers en configuration DP. Nous montrons en figure I.3.4 les résultats de l'analyse d'une tuile du divertor de EAST tirés du papier de Hai *et al.* [126]. Ces mesures sont réalisées à basse pression dans une configuration colinéaire où  $\Delta t_{1-2} = 1,5$   $\mu$ s ;  $\lambda_{las,1} = \lambda_{las,2} = 1064$  nm et  $\tau_{las,1} = \tau_{las,2} = 5$  ns. Nous constatons une nette diminution des LOD de Ca, Cr, Fe, Mo, Ni et Ti en plus d'un élargissement significatif, synonyme d'une densité électronique plus importante, des lignes à fort  $A_{ki}$  telle que la transition résonnante Li I 670,79. Enfin, concernant la rétention, les auteurs relèvent une augmentation d'un facteur 2,3 de l'émission de D et d'impuretés H (résolution spectrale insuffisante pour discriminer  $H_{\alpha}$  et  $D_{\alpha}$ ). Ceci étant, Sobral *et al.* [290] étudient la réponse d'un alliage Al dans une configuration DP ps/ns en configuration orthogonale. Ils observent des évolutions non

monotones des dynamiques de  $n_e$  et  $T_e$  suite à l'absorption de la seconde impulsion. Le saut en densité et température est fortement dépendant de  $\Delta t_{1-2}$ . Almaviva *et al.* [9] proposent une étude DP ns/ns colinéaire sur un substrat de W revêtu d'une couche mince de C/Al/W. Ce dispositif permet de multiplier par deux l'émission du doublet résonnant de l'aluminium (Al I 394,40 nm et Al I 396,15 nm). Sont aussi reportées les détection et séparation de H et D (LOD autour de 1 at.%). Fantoni *et al.* utilisent ce même dispositif expérimental sur une couche mince Al/W dopée en D. À partir d'une mesure de  $T_e$  via un DSB sur des transitions de W I et W II, ils fournissent une mesure de la concentration en D estimée à  $1,5 \pm 1$  at.% (l'erreur est liée au diagnostic plasma). Enfin, Colao *et al.* [57] quantifient D à partir de l'émission de  $D_\alpha$  à  $1,3 \pm 0,2$  at.% en tenant compte de la propagation des erreurs.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	Config.	$\Delta t_{1-2}$ ( $\mu$ s)	$(\tau_{las,1}; \tau_{las,2})$ (ns)	$(\lambda_{las,1}; \lambda_{las,2})$ (nm)	LOD (ppm)	Année	Réf.
Ca	422,67		2	(8;8)	(1064;1064)	1,27	2018	[304]
Cr	425,44		3	(5;5)	(532;532)	0,12	2010	[257]
	427,48		3	(5;5)	(532;532)	0,16	2010	[257]
	428,97		3	(5;5)	(532;532)	0,18	2010	[257]
Cu	357,87		2	(8;8)	(1064;1064)	3,69	2018	[304]
	327,39	⊥	0,2	(9;9)	(532;1064)	3	2004	[109]
	327,39		0,5	(10;10)	(1064;1064)	2	2014	[355]
Fe	327,39		2	(8;8)	(1064;1064)	4,23	2018	[304]
	259,94	⊥	0,2	(9;9)	(532;1064)	3	2004	[109]
	358,11		2	(8;8)	(1064;1064)	27,21	2018	[304]
Mg	280,27	⊥	0,2	(9;9)	(532;1064)	0,2	2004	[109]
	279,55		3	(5;5)	(532;532)	0,06	2010	[257]
	285,21		3	(5;5)	(532;532)	0,57	2010	[257]
	285,21		2	(8;8)	(1064;1064)	1,21	2018	[304]
Mn	294,91	⊥	0,2	(9;9)	(532;1064)	3	2004	[109]
	403,30		2	(8;8)	(1064;1064)	8,76	2018	[304]
Mo	281,61	×	1	(7;7)	(1064;1064)	25	2005	[353]
Ni	341,47		2	(8;8)	(1064;1064)	11,27	2018	[304]
Si	288,16		1	(200;5)	(1064;1064)	40	2014	[90]
Ti	323,45	⊥	0,2	(9;9)	(532;1064)	3	2004	[109]
	399,86		2	(8;8)	(1064;1064)	8,11	2018	[304]
BeO	470,92		1	(7;7)	(1064;1064)	100	2021	[104]

**Tableau I.3.5** – Tableau des limites de détection en double impulsion des principaux matériaux d'intérêt pour la fusion (|| : colinéaire, ⊥ : perpendiculaire, × : croisé).

Nous donnons dans le tableau I.3.5 des valeurs de LOD mesurées en configuration DP. La littérature s'avère moins fournie en DP qu'en SP. La comparaison avec le tableau I.3.4 permet néanmoins de constater une diminution générale des LOD d'un ordre de grandeur en moyenne. Nous remarquons par ailleurs que la configuration colinéaire est bien plus répandue pour deux raisons majeures : des sources double impulsion sont vendues dans le commerce et ce genre de dispositif ne nécessite qu'un unique axe optique d'excitation laser. Les configurations croisées et perpendiculaires sont plus rares car elles engendrent des difficultés d'alignements optiques et l'exclusion du fibrage. Enfin, la littérature ne relate que très peu de travaux en DP ultracourt : le développement de tels dispositifs fait partie intégrante des travaux de thèse décrits dans ce mémoire.

**En bref.** Plusieurs travaux en SP exposent les capacités analytiques de la LIBS sur PFC. Néanmoins, l'utilisation du régime ultracourt pour la profilométrie reste rare et les limites de détection peuvent être limitantes. Un moyen efficace pour réduire la LOD est d'adopter une configuration DP afin de réchauffer le plasma SP et ainsi augmenter son émission.

---

## Deuxième partie

# Modélisation de l'émission et de l'absorption d'un plasma froid





# Processus élémentaires

## Sommaire

<b>II.1.1</b>	<b>Processus collisionnels</b>	<b>95</b>
II.1.1.a	Ionisation par impact et recombinaison à trois corps	96
II.1.1.b	Excitation et désexcitation par impact	96
<b>II.1.2</b>	<b>Processus radiatifs</b>	<b>96</b>
II.1.2.a	Libre-libre : Rayonnement de freinage	97
II.1.2.b	Libre-lié : Recombinaison radiative et photoionisation	97
II.1.2.c	Lié-lié : Émission spontanée, stimulée et absorption	98

**Résumé :** Nous décrivons, en quelques pages, dans ce chapitre l'ensemble des principaux processus d'interaction internes à la cinétique chimique et radiative d'un PIL. Si l'interaction fait intervenir un partenaire de collision, nous parlons de processus collisionnel. Dans le cas où un photon fait partie de l'équation bilan, nous parlons de processus radiatif. Le couplage de tous les processus mène à la thermalisation du plasma mais aussi à l'émission de rayonnement continu et discret abordé succinctement dans la partie I et développé dans le chapitre II.2.

## II.1.1 Processus collisionnels

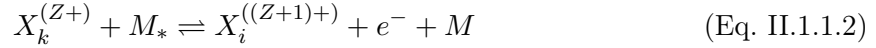
Nous donnons dans cette section quelques éléments relatifs au rôle des collisions au sein d'un PIL. Une collision peut être définie comme un transfert de quantité de mouvement entre un collisionneur  $M_*$  et un collisionné  $X$  tous deux caractérisés par une classe de vitesse décrite par l'équation Eq. I.2.5.9 et donc une énergie cinétique propre (voir section I.2.5). Le symbole  $*$  en indice signifie qu'il s'agit d'un collisionneur rapide. Dans la mesure où  $M_*$  cède, lors de la collision, une partie de son énergie cinétique à  $X$ , il apparaît sans indice en produit de l'équation bilan Eq. II.1.1.1. Ce qui suit est valable quelle que soit la nature de ces deux corps (atome, ion, molécule ou électron).

$$X\left(\frac{1}{2}m_X u_X^2\right) + M_*\left(\frac{1}{2}m_M u_M^2\right) \rightarrow X\left(\frac{1}{2}m_X u_X'^2\right) + M\left(\frac{1}{2}m_M u_M'^2\right) \quad (\text{Eq. II.1.1.1})$$

Les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie mettent en évidence que l'efficacité du transfert d'énergie cinétique résultant de cette collision est conditionnée par les valeurs respectives de  $m_X$  et  $m_M$ . En effet, lorsque qu'il s'agit d'une collision entre un lourd et un électron, le transfert de quantité de mouvement est faible. Ceci explique le grand nombre de collisions nécessaires pour assurer le couplage de translation électrons-lourds. Dans la mesure où l'ETL est conditionné par ce couplage, nous comprenons, dès lors, l'importance du confinement du PIL pour assurer un libre parcours moyen relativement faible (voir sections I.2.5 et I.2.6). Ce type de collision assurant la thermalisation fait intervenir une conservation de l'énergie cinétique globale. En effet, aucune modification de l'état interne des particules (ionisation ou peuplement des orbitales électroniques) n'a lieu. Nous parlons, dans ce cas, de collisions élastiques. Ce type d'impact est beaucoup plus courant que les collisions inélastiques nécessitant le franchissement d'une barrière énergétique. Ces interactions à seuil sont décrites dans les paragraphes qui suivent. Chaque processus est présenté dans ses deux sens de réaction (direct et inverse). Nous donnons une description de la chimie ainsi que quelques éléments de sa cinétique.

### II.1.1.a Ionisation par impact et recombinaison à trois corps

L'ionisation d'un corps  $X$  d'état d'excitation  $N_k$  et de charge  $Z$  par impact avec un collisionneur  $M_*$  rapide est possible. Si l'élément  $M_*$  est un électron libre, nous parlons alors d'ionisation par impact électronique ou *Electron Ionization* (EI).



Le transfert d'énergie cinétique observé lors de cette collision engendre l'extraction d'un électron de la couche périphérique du cortège électronique pour former  $X^{((Z+1)+)}$  et une modification de son niveau d'excitation vers le niveau  $N_i$  de l'ion produit. L'EI engendre la présence de deux électrons en produits. Ceci rend le traitement théorique de l'ionisation difficile (double *continuum* électronique, nous y revenons plus loin). Il existe néanmoins plusieurs approximations de la section efficace du sens direct. Nous renvoyons le lecteur vers l'ouvrage de Drawin *et al.* [81] dans lequel une approche semi-classique est développée afin de proposer une section efficace hydrogénoïde. Une forme simple généralisée qui est basée sur une approche semi empirique est par ailleurs proposée par Lotz *et al.* [197]. Le taux direct de cette réaction est obtenu par intégration du produit (section efficace  $\times$  vitesse) sur la fonction de distribution des vitesses. Beaucoup de détails concernant les aspects analytiques sont donnés dans la thèse de V. Morel [220]. Le sens inverse est connu sous le nom de recombinaison à trois corps, recombinaison collisionnelle ou *Three Body Recombination* (TBR). Le transfert d'énergie cinétique permet à l'électron d'être suffisamment peu énergétique pour regagner l'attraction du lourd  $X$ . L'obtention du taux inverse est, quant à elle, déduite d'un équilibre d'ionisation (équilibre de Saha, nous y revenons dans le chapitre II.2).

### II.1.1.b Excitation et désexcitation par impact

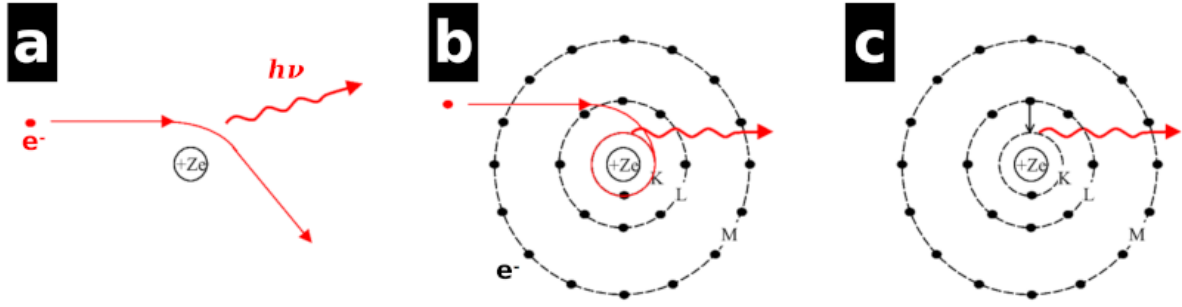
À l'image de l'ionisation par impact, un partenaire de collision  $M_*$  entre en collision avec une particule lourde  $X$  d'état d'excitation  $N_i$  et de charge  $Z$ . Néanmoins le transfert d'énergie cinétique n'est pas suffisant pour accélérer un électron de la couche périphérique à tel point qu'il sorte de l'attraction de  $X$  (ce qui correspondrait à l'ionisation). Il s'agit de l'excitation par impact. Dans le cas où  $M_*$  est un électron, ce processus est appelé excitation par impact électronique ou *Electron Excitation* (EE).



Comme décrit dans le processus Eq. II.1.1.3, nous obtenons dans le sens direct les produits suivants : un collisionneur  $M$  dont la vitesse post collision est plus faible (transfert d'énergie cinétique) et un lourd dont l'état d'excitation  $N_k$  est plus important que  $N_i$ . Un électron de valence dans le cortège du lourd est donc caractérisé par un niveau plus haut en énergie. Il convient de considérer différents cas de figure (transition autorisée ou non, cause de l'interdiction de transition) pour définir une section efficace [220]. Notons par ailleurs que certains auteurs préfèrent travailler avec un paramètre adimensionnel appelé "force de collision" [176]. Le taux direct est à nouveau obtenu par intégration du produit (section efficace  $\times$  vitesse) sur la fonction de distribution des vitesses. Enfin, le taux inverse de désexcitation (processus appelé *Electron Deexcitation*, ED) est déduit d'un équilibre de peuplement de Boltzmann (voir chapitre II.2).

## II.1.2 Processus radiatifs

Les aspects radiatifs font état de l'émission de photons d'énergie  $h\nu$  où  $\nu$  est la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon considéré. La nature de l'émission dépend de l'attraction du lourd. Plus précisément, un électron assujéti aux orbitales du lourd est dit électron lié. Dans une approche corpusculaire, il s'agit d'un électron se situant à l'intérieur de la sphère d'attraction du lourd. Concernant les électrons non orbitaux, nous parlons d'électrons libres.



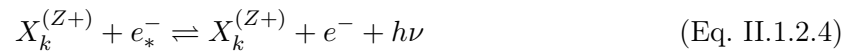
**FIGURE II.1.1** – Schéma des catégories de processus radiatifs. **a** : Libre-libre ; **b** : Libre-lié ; **c** : Lié-lié.

Ceci est schématisé en figure II.1.1. Nous discernons les deux types de rayonnement suivants.

- L'émission continue (*continuum*) est d'origine électronique. Les électrons libres émettent par le biais de différents mécanismes à des longueurs d'onde non discrètes. Ces processus d'émission sont libre-libre (*free-free* : **a**, sous-section II.1.2.a) ou libre-lié (*free-bound* : **b**, sous-section II.1.2.b).
- L'émission spectrale est associée à l'observation de raies aux longueurs d'ondes tabulées pour des atomes, ions ou molécules donnés. Ces radiations sont le fruit d'une désexcitation d'un niveau énergétique haut  $N_k$  vers un niveau plus bas en énergie  $N_i$ . Il s'agit dans ce cas de figure d'émission dite lié-lié (**c**, sous-section II.1.2.c).

### II.1.2.a Libre-libre : Rayonnement de freinage

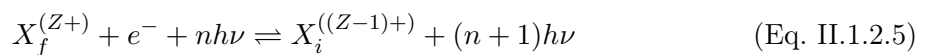
Lorsqu'un électron connaît une modification de sa vitesse il est susceptible d'émettre du rayonnement afin de respecter la conservation de l'énergie (effet photoélectrique inverse ou électroluminescence). Le Bremsstrahlung est une expression composée des mots allemands *strahlung* et *bremsen* qui signifient respectivement "rayonnement" et "freinage". Le rayonnement de freinage résulte de la modification de la vitesse d'un électron libre par le champ d'une particule lourde. L'interaction entre un neutre et un électron engendre un Bremsstrahlung dont les sections efficaces sont bien inférieures à celles de l'interaction ions-électrons. Nous nous intéressons donc ici à ce phénomène dans le champ d'une particule lourde chargée. Le mécanisme peut être schématisé par



Dans le sens direct, un électron libre rapide est ralenti par le champ du lourd ce qui induit l'émission d'un photon de longueur d'onde non discrète. Le sens direct est appelé "Bremsstrahlung thermique" (*Thermal Bremsstrahlung*, TB) puisque l'agitation thermique de l'électron freiné par le lourd engendre du rayonnement. Le sens inverse résulte de l'absorption par les électrons d'un photon incident. Ceci engendre l'accélération de l'électron libre dans le champ du lourd. Ce phénomène est appelé "Bremsstrahlung inverse" (IB, déjà introduit dans le chapitre I.1), il s'agit d'un phénomène crucial lorsqu'un plasma absorbe par exemple une impulsion laser (voir chapitres II.3 et III.6). Notons que dans le cadre de ce type de mécanisme, la particule lourde est ici un réactif spectateur (aucune modification en terme de charge ou d'excitation dans le sens direct comme inverse).

### II.1.2.b Libre-lié : Recombinaison radiative et photoionisation

La recombinaison radiative (*Radiative Recombination*, RR) décrite dans le sens direct du bilan Eq. II.1.2.5 est qualifiée de "libre-lié" dans la mesure où un électron libre est capturé par l'attraction du lourd. Ceci engendre une baisse de la charge du lourd  $X$  et l'émission d'une multitude de photons entraînant de l'émission continue (notons que  $f$  désigne ici l'état fondamental qui est nécessairement le plus peuplé).

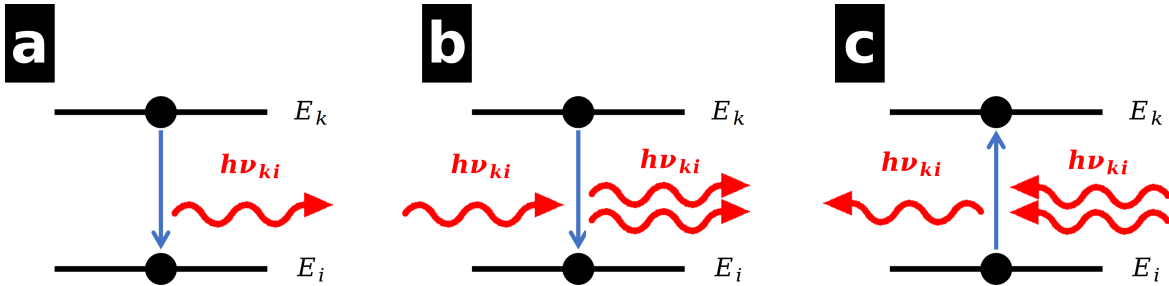


Le processus inverse est appelé "photoionisation" (PI). Notons que le processus de photoionisation peut faire intervenir plusieurs photons (nécessaires à l'ionisation de  $X$ ) : nous parlons d'ionisation multiphotonique (MPI, déjà introduit dans le chapitre I.2). La section efficace du sens direct est généralement obtenue à partir du cas analytique de l'hydrogène (section efficace de Kramers décrite en détail par Seaton *et al.* [275] et Kim *et al.* [166]). Un facteur correctif appelé facteur de Gaunt permet d'estimer une section efficace pour les atomes hydrogénéoïdes. Le bilan détaillé de ce mécanisme permet d'exprimer une relation entre les sections efficaces direct et inverse : la relation de Milne.

Certains atomes ou molécules peuvent, de par leur électronégativité, capturer un électron pour former un anion ou un ion moléculaire négatif ( $O^-$ ,  $O_2^-$  par exemple). Ce genre d'espèce est notamment à prendre en compte pour l'étude de plasmas stellaires de faible température ou de décharges basse pression. Ce mécanisme d'attachement est similaire à la recombinaison radiative. Nous ne donnons pas plus de détails dans le sens où les PIL ne sont que très peu concernés puisque le potentiel de détachement est très inférieur au potentiel d'ionisation et que la dissociation est quasi complète dans les premières nanosecondes d'expansion (voir chapitre II.2).

### II.1.2.c Lié-lié : Émission spontanée, stimulée et absorption

Il existe trois formes de transition lié-lié. Celles-ci sont brièvement schématisées en figure II.1.2.



**FIGURE II.1.2** – Schéma des processus lié-lié possibles. **a** : Émission spontanée ; **b** : Émission stimulée ; **c** : Absorption.

La désexcitation spontanée d'un élément  $X$  entraîne l'émission d'un photon à une longueur d'onde discrète (voir figure II.1.2, **a**). Ce processus est appelé émission spontanée (*Spontaneous Emission*, SE). Ceci se traduit par le dépeuplement électronique d'un niveau excité  $N_k$  vers un niveau  $N_i$  plus bas en énergie ( $E_i < E_k$ ).

$$X_k \rightarrow X_i + h\nu_{ki} \quad (\text{Eq. II.1.2.6})$$

La conservation de l'énergie permet d'exprimer la longueur d'onde du photon émis par :

$$\lambda_{ki} = \frac{hc}{E_k - E_i} \quad (\text{Eq. II.1.2.7})$$

Ce processus étant spontané, l'évolution de la densité de population  $[N_k]$  du niveau émetteur  $N_k$  est proportionnelle à  $A_{ki}$  selon l'équation :

$$\frac{d[N_k]}{dt} = -A_{ki}[N_k] \quad (\text{Eq. II.1.2.8})$$

Ainsi, nous comprenons que le pouvoir analytique de la LIBS est fortement conditionné par la richesse des bases de données spectrales en probabilités d'émission spontanée (voir chapitre II.2).

Un processus analogue est l'émission stimulée (*STimulated Emission*, STE) sur lequel repose notamment le fonctionnement des cavités lasers. Ce terme est employé à de nombreuses reprises

depuis les premières pages de ce mémoire, néanmoins il convient de rappeler qu'il s'agit d'un anglicisme (LASER, *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). En présence d'un photon d'énergie  $h\nu_{ki}$ , la désexcitation  $k \rightarrow i$  permet l'émission d'un photon cohérent (de même phase, polarisation et direction de propagation) avec le rayonnement incident. Ce phénomène schématisé en **b** de la figure II.1.2 est décrit par la loi de dépeuplement suivante :

$$\frac{d[N_k]}{dt} = -B_{ki}[N_k]j_\lambda \quad (\text{Eq. II.1.2.9})$$

où  $B_{ki}$  est le second coefficient d'Einstein et  $j_\lambda$  est la densité de puissance spectrale du rayonnement incident.

Enfin, tel qu'indiqué en **c** de la figure II.1.2, il est aussi possible d'exprimer le processus inverse de la STE qui est l'absorption par le niveau bas  $N_i$  d'un photon incident pour peupler un niveau  $N_k$  plus haut en énergie. L'équation de peuplement du niveau haut est la suivante :

$$\frac{d[N_k]}{dt} = B_{ik}[N_i]j_\lambda \quad (\text{Eq. II.1.2.10})$$

où  $B_{ik}$  est le troisième coefficient d'Einstein rendant compte de l'absorption.

Nous donnons brièvement les relations de conjugaison entre coefficients d'Einstein obtenues à partir d'un simple bilan de population à l'équilibre sur un niveau émetteur ou récepteur et en considérant  $j_\lambda$  comme étant le corps noir.

$$\begin{aligned} g_k B_{ki} &= g_i B_{ik} \\ A_{ki} &= \frac{8\pi h \nu_{ki}^3}{c^3} B_{ki} \end{aligned} \quad (\text{Eq. II.1.2.11})$$

**En bref.** La dynamique d'un PIL est régie par des processus collisionnels et radiatifs. Si le couplage de translation électrons-lourds est assuré par un très grand nombre de collisions élastiques, la cinétique chimique est pilotée par les collisions inélastiques regroupant l'EI, le TBR, l'EE et l'ED. Les processus radiatifs peuvent mener à de l'émission continue ou spectrale selon l'interaction électron-lourd mise en jeu. De manière générale, si un électron libre intervient dans le processus, du rayonnement continu est généré (TB, RR). Concernant les électrons orbitaux, ils induisent quant à eux, du rayonnement spectral (principalement SE, la STE restant marginale).



---

# Chapitre II.2

## Émission à l'ETL de mélanges complexes : MERLIN

### Sommaire

---

<b>II.2.1</b>	<b>Cadre et objectifs</b> . . . . .	<b>101</b>
<b>II.2.2</b>	<b>Calcul de la composition à l'ETL d'un mélange quelconque</b> . . . . .	<b>102</b>
II.2.2.a	Génération d'un système couplé . . . . .	102
II.2.2.b	Abaissement du potentiel d'ionisation et lois d'action de masse . . . . .	104
II.2.2.c	Résolutions à $(T, p)$ ou $(T, n_i)$ constants . . . . .	105
II.2.2.d	Convergence et exclusion de réactions limitantes . . . . .	106
<b>II.2.3</b>	<b>Calcul du transfert radiatif à l'ETL</b> . . . . .	<b>108</b>
II.2.3.a	Géométrie et non uniformité du plasma émetteur . . . . .	109
II.2.3.b	Émission libre-lié / libre-libre . . . . .	110
II.2.3.c	Émission lié-lié . . . . .	112
II.2.3.d	Morphologie de raie . . . . .	113
II.2.3.e	Émission de second ordre . . . . .	117
II.2.3.f	Influence des paramètres sur les sorties du code . . . . .	119
<b>II.2.4</b>	<b>Validation multisourcée</b> . . . . .	<b>123</b>
II.2.4.a	Composition de l'air à $p$ fixée en fonction de $T$ . . . . .	123
II.2.4.b	Composition d'un mélange Ar-H <sub>2</sub> à $p$ fixée en fonction de $T$ . . . . .	124
II.2.4.c	Émission homogène d'un mélange de Si-O <sub>2</sub> . . . . .	126
II.2.4.d	Émission homogène par morceau d'un alliage Al-Si-Mg-Ti . . . . .	127

**Résumé :** Ce chapitre est dédié à la description du code MERLIN qui permet de modéliser le transfert radiatif des sorties d'une subroutine appelée CompoEq. Cette dernière permet de calculer la composition à l'ETL de mélanges complexes (multi-espèces avec prise en charge de certains systèmes moléculaires). Nous commençons par donner un cadre et les motivations du développement d'un tel outil. Ensuite le socle théorique et l'architecture du code sont décrits. Enfin, nous donnons des éléments de validation en résonance avec les travaux de thèse présentés dans ce mémoire.

### II.2.1 Cadre et objectifs

Le sous programme CompoEq est basé sur une approche dite de cinétique fictive ou pseudo-cinétique qui ne résout pas les dynamiques d'évolutions des espèces vers l'atteinte de l'ETL. Pour des détails additionnels relatifs à cette approche, le lecteur peut se référer à la thèse de J. Annaloro [14] ou au papier de Rat *et al.* [260] traitant de la comparaison des compositions d'un plasma de SF<sub>6</sub> obtenues de différentes manières (cinétique complète, schéma réduit et pseudo-cinétique).

L'étude de cibles multi élémentaires métalliques rend particulièrement complexes les interprétations et identifications spectrales. À titre d'exemple, et ceci est abordé dans le chapitre III.4, lorsque l'on s'intéresse à l'émission d'une couche mince dont la littérature reporte plus d'une dizaine d'éléments possibles sur un substrat de tungstène, les spectres résultants sont particulièrement riches. Il en résulte une exploitation difficile qui nécessite des outils poussés d'analyse. C'est en ce sens



que le développement de MERLIN intervient. Les objectifs sont d'offrir une aide au diagnostic et d'effectuer une quantification par reconstruction numérique du signal expérimental observé si les données spectrales le permettent.

Le développement de MERLIN (dont CompoEq est une subroutine) vise à disposer d'un outil polyvalent, autonome, modulaire mais aussi souple dans son utilisation. La polyvalence réside dans la large gamme de mélanges couverts : tout mélange monoatomique, sans limite du nombre d'espèces, est possible. La prise en compte d'espèces diatomiques ou plus généralement polyatomiques est conditionnée par les données de base disponibles. L'autonomie du code réside dans son aptitude à interroger plusieurs bases de données libres d'accès par le biais de requêtes automatiques en ligne et d'effectuer des calculs multi-bases. Si de l'archivage est effectué, les données sont périodiquement mises à jour afin de garantir que le résultat est issu de l'exploitation des données les plus récentes. L'aspect modulaire a trait à la structure du code dans son ensemble. En effet, un effort particulier est porté sur une construction du code en objets et par conséquent une segmentation en classes est adoptée. Ceci permet de grandement faciliter le développement actuel et futur. Enfin, la portabilité et la simplicité d'exécution font aussi partie des lignes directrices du développement. En effet, la souplesse d'utilisation apportée par la parallélisation et l'optimisation par vectorisation permet d'effectuer une simulation sur des machines à faibles capacités de calcul.

## II.2.2 Calcul de la composition à l'ETL d'un mélange quelconque

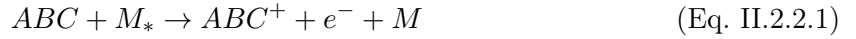
L'équilibre thermodynamique complet n'est jamais satisfait dans un plasma : en effet, il impose la microréversibilité de chaque processus élémentaire (collisionnel et radiatif) alors que certains de ces processus sont fondamentalement irréversibles. Il nécessite, de plus, qu'aucune perte d'énergie n'intervienne en périphérie du plasma. Le concept d'ETL (voir section I.2.5) requiert des gradients locaux faibles et impose la prédominance des processus collisionnels dans la cinétique du plasma. La relaxation de la composition du système au fur et à mesure des collisions en négligeant les pertes radiatives mène à un état stationnaire : il s'agit de l'équilibre. Celui-ci est de nature thermochimique : thermique pour l'uniformisation de la distribution des vitesses de chaque constituant, et chimique pour la stabilisation des degrés d'ionisation et de dissociation. Ce point d'équilibre (synonyme de composition à l'équilibre) est unique pour un mélange donné à conditions thermodynamiques fixées. Dans cette section, nous présentons CompoEq qui permet de prédire cette composition à l'ETL.

### II.2.2.a Génération d'un système couplé

La composition initiale avant relaxation vers l'ETL peut être monoatomique ou polyatomique. Elle est exprimée à l'aide de fractions molaires ou massiques respectivement notées  $x_X$  ou  $y_X$ . La composition initiale n'est jamais identique à la composition finale dans la mesure où des espèces sont créées par ionisation ou dissociation. La polyvalence du code provient d'une approche basée sur les expressions régulières (*regex* et *pattern matching*) sensibles à la casse. En effet, selon les espèces initiales, un large catalogue de l'ensemble des espèces possibles (neutres et positivement chargées) est généré. Bien entendu, ce catalogue est contraint par deux paramètres qui sont : l'état d'ionisation maximum et la longueur maximale (en chaîne de caractères) des espèces créées. Ce catalogue peut rapidement devenir conséquent au delà du cas triatomique. Il peut donc être intéressant de restreindre préalablement le catalogue des espèces possibles afin d'orienter raisonnablement le calcul. À titre d'exemple, pour des températures  $T > 10^4$  K, le facteur de Boltzmann  $\exp(-\frac{E_{di}}{k_B T})$  (avec  $E_{di}$  une énergie de dissociation) s'approche de l'unité, cela implique des fractions molaires moléculaires à l'ETL minimales voire négligeables devant celles des espèces monoatomiques. De même que pour  $T < 10^4$  K, considérer des ionisations multiples peut s'avérer inutile dans la mesure où  $\exp(-\frac{E_{io}}{k_B T})$  (avec  $E_{io}$  une énergie d'ionisation) est très faible.

Une phase de sélection des espèces à inclure dans le calcul est ensuite opérée. Celle-ci intervient, dans un premier temps, localement (sur la machine de compilation). Une arborescence adéquate permet de localiser des données atomiques (neutres et/ou ions positifs) et/ou moléculaires (polyatomiques neutres et/ou positivement chargés). Les données concernées sont la fonction de partition  $Q_X(T)$  de l'élément  $X$  et les énergies d'ionisation  $E_{io}$  et/ou de dissociation  $E_{di}$ . Dans un second temps, si aucune donnée locale n'est trouvée (pour les espèces monoatomiques uniquement), une requête en ligne portant sur  $Q_X(T)$  et  $E_{io}$  est réalisée sur le site du *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [173]. Les informations collectées sont stockées localement afin de permettre une lecture locale directe lors de la prochaine compilation où ces données sont requises.

Le catalogue des espèces possibles étant filtré, nous obtenons un catalogue des espèces constitutives de notre mélange. Il convient à présent de générer de manière procédurale les réactions possibles. Il s'agit donc d'identifier pour chaque espèce si elle fait partie des réactifs ou des produits et ce pour chaque réaction. Bien entendu, certaines espèces font partie des réactifs pour une réaction et des produits pour une autre réaction. Il en découle un couplage abordé dans la sous-section II.2.2.c. Les réactions générées automatiquement (exemples pour une espèce triatomique  $ABC$  avec un partenaire de collision  $M$ ) sont des réactions d'ionisation et de dissociation du type :



Concernant l'équation Eq. II.2.2.1, tout corps peut être ionisé jusqu'à  $Z$  fois (dans la limite des contraintes imposées par l'utilisateur). Il convient de préciser une ambiguïté pour l'équation Eq. II.2.2.2. En effet, aucune dissociation ne peut engendrer plus de deux produits et ces derniers sont générés de telle sorte que le premier soit toujours diatomique. Enfin, la dissociation d'ions moléculaires n'est pas prise en compte pour les raisons suivantes. De manière pratique, cela évite de faire un choix arbitraire sur la charge des produits ( $AB^+ \rightarrow A^+ + B$  ou  $AB^+ \rightarrow A + B^+$ ). Il s'ajoute à cela que le couplage des espèces générées en produits est déjà assuré par les réactions d'ionisation.

De manière générale, nous pouvons considérer que les réactions Eq. II.2.2.1 et Eq. II.2.2.2 sont analogues. Il est dès lors possible de construire une équation de réaction généralisée du type :



où  $R$ ,  $M$ ,  $P_1$  et  $P_2$  sont respectivement un réactif, un partenaire de collision et des produits quelconques. Nous définissons  $k_d$  et  $k_i$  comme étant les taux de réaction dans les sens direct et indirect. Ceci nous permet d'introduire la constante d'équilibre de la réaction  $K_{eq}$  définie par :

$$K_{eq} = \frac{k_d}{k_i} \quad (\text{Eq. II.2.2.4})$$

De l'équation Eq. II.2.2.3, il est possible de dresser un bilan des réactifs et des produits sous forme de système d'équations différentielles couplées :

$$\begin{cases} \frac{dN_R}{dt} = -k_d N_R [M] + k_i N_{P_1} [P_2] [M] & (\text{Eq. II.2.2.5}) \\ \frac{dN_{P_1}}{dt} = -\frac{dN_R}{dt} & (\text{Eq. II.2.2.6}) \\ \frac{dN_{P_2}}{dt} = -\frac{dN_R}{dt} & (\text{Eq. II.2.2.7}) \end{cases}$$

Selon la nature de  $R$ ,  $P_1$  et  $P_2$ , plusieurs centaines d'équations différentielles couplées peuvent être générées pour le calcul de la composition à l'ETL. Naturellement, plus le système est complexe plus il peut présenter des rigidités numériques pour le *solver* (voir sous-section II.2.2.d).

### II.2.2.b Abaissement du potentiel d'ionisation et lois d'action de masse

Le champ électrique généré par les particules chargées ainsi que les collisions avec les électrons libres mènent à une modification des niveaux d'énergie des particules constitutives du plasma. Ceci se traduit par une modification de la fonction de partition à haute température. L'approche courante est d'approximer cette modification de structure et de peuplement électronique par un abaissement de l'énergie d'ionisation des électrons liés. Cet effet est appelé abaissement du potentiel d'ionisation ou *Ionization Potential Lowering* (IPL). La prise en compte de cet effet est opérée via une correction sur l'énergie d'ionisation de l'espèce considérée. Cette correction peut être déterminée de manière très précise par le biais de modèles détaillés portant sur la structure atomique. L'approche la plus répandue est celle de Stewart et Pyatt [300]. Plusieurs formes analytiques simplifiées sont proposées dans la littérature. Celle de Unsöld *et al.* [319] fait intervenir le potentiel d'ionisation de H et le rayon de Bohr pour ne tenir compte que de l'ion le plus proche. Ecker et Kröll [87] proposent quant à eux une forme plus générale en fonction de la longueur de Debye. Dans le cadre de nos calculs de composition à l'ETL, nous adoptons la forme proposée par Griem [120] qui fournit une estimation pour des plasmas faiblement ionisés :

$$\Delta E_{io}[\text{eV}] = 2,95 \times 10^{-11} \sqrt{\frac{n_e[\text{m}^{-3}]}{T[\text{K}]}} \quad (\text{Eq. II.2.2.8})$$

Cette équation permet de calculer la correction exprimée en eV à partir de  $n_e$  et  $T = T_e$  (ETL) dans les unités de la liste des symboles. Dans le cadre des PIL, les corrections sont de l'ordre de quelques  $10^{-2}$  eV.

L'équation de Saha, aussi connue sous le nom de Saha-Langmuir, régit l'équilibre d'ionisation d'une espèce donnée. Elle n'est valable que pour des gaz faiblement ionisés à forte longueur de Debye. En considérant la réaction Eq. II.2.2.1, elle s'exprime de la manière suivante :

$$K_{io} = \frac{n_{ABC^+} n_e}{n_{ABC}} = \frac{Q_{ABC^+} Q_e}{Q_{ABC}} \left( \frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{io}^c(ABC)}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. II.2.2.9})$$

où  $K_{io}$  est la constante d'équilibre d'ionisation,  $\mu$  la masse réduite des éléments de la réaction et  $E_{io}^c$  l'énergie d'ionisation corrigée par l'abaissement de potentiel définie par :

$$E_{io}^c = E_{io} - \Delta E_{io} \quad (\text{Eq. II.2.2.10})$$

La prédissociation (qui s'apparente à un abaissement du potentiel de dissociation) semble négligeable. En effet, la forme analytique corrective proposée par Toegel *et al.* [314] impose des densités totales très importantes pour que le phénomène devienne notable. Aussi dans l'équilibre de Guldberg et Waage qui caractérise l'équilibre de dissociation (de type Eq. II.2.2.2), nous considérons  $E_{di}$  sans correction :

$$K_{di} = \frac{n_{AB} n_C}{n_{ABC}} = \frac{Q_{AB} Q_C}{Q_{ABC}} \left( \frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{di}(ABC)}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. II.2.2.11})$$

Dans la mesure où les équations de réaction sont de la même forme, il est possible de généraliser une loi d'action de masse valable pour la réaction Eq. II.2.2.3 :

$$K_{eq} = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[P_1][P_2]}{[R]} = \frac{Q_{P_1} Q_{P_2}}{Q_R} \left( \frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\delta_{b,io} E_{io}^c(R) + \delta_{b,di} E_{di}(R)}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. II.2.2.12})$$

Chaque réaction générée par le code est dotée d'une balise précisant s'il s'agit d'une ionisation (io) ou d'une dissociation (di). Les symboles de Kronecker  $\delta_{b,io}$  et  $\delta_{b,di}$  permettent d'associer les potentiels adéquats à chaque réaction considérée à l'aide de la balise. En effet, si  $b = io$  :  $\delta_{b,io} = 1$  et  $\delta_{b,di} = 0$  alors que si  $b = di$ , nous obtenons à l'inverse  $\delta_{b,io} = 0$  et  $\delta_{b,di} = 1$ .

### II.2.2.c Résolutions à $(T, p)$ ou $(T, n_i)$ constants

Afin de calculer la composition à l'équilibre, deux approches sont possibles. L'une consiste à considérer  $(T, p)$  fixées et l'autre  $(T, n_i)$  fixées. Dans le cadre de ces deux résolutions, une valeur arbitraire de  $k_d$  est adoptée. La valeur de  $K_{eq}$  déduite de l'équation Eq. II.2.2.12 pilote ensuite le résultat final. Nous présentons ici les hypothèses de résolution associées aux deux approches. La fermeture du système est réalisée à l'aide d'une équation d'état. Nous adoptons dans notre cas le modèle le plus simple qui soit : celui des GP. Les conditions thermodynamiques des PIL ne justifient pas de modéliser un gaz réel (type gaz de Clausius, Dieterici ou encore Van Der Waals). En effet, Prenzel *et al.* [253] mettent en évidence une limite de l'approche GP pour  $T = 1,74 \times 10^5$  K et  $n_e = 10^{27}$  m<sup>-3</sup>. Les ordres de grandeurs associés à l'observation spectrale de l'émission d'un PIL sont bien inférieurs à ces valeurs.

#### Approche à $(T, p)$ constantes

Dans la mesure où la cinétique est fictive, nous considérons que la réaction est indépendante du partenaire de collision. Cela signifie que l'ensemble des partenaires de collision sont identiques. Nous écrivons alors que la densité totale du plasma  $n_{tot}$  est égale à la concentration en  $M$  :

$$[M] = n_{tot} \quad (\text{Eq. II.2.2.13})$$

Selon l'équation Eq. I.2.5.7 des GP, nous exprimons  $n_{tot}$  en fonction de  $p$  et  $T$  fixées par l'utilisateur :

$$n_{tot} = \frac{p}{k_B T} \quad (\text{Eq. II.2.2.14})$$

Nous définissons le taux direct à l'aide d'un temps caractéristique de résolution (fixé à  $\tau_{res} = 1$  s) :

$$k_d = (\tau_{res} n_{tot})^{-1} \quad (\text{Eq. II.2.2.15})$$

En tenant compte des équations Eq. II.2.2.13, Eq. II.2.2.15 et Eq. II.2.2.4, nous obtenons une nouvelle forme de l'équation bilan Eq. II.2.2.5 :

$$\frac{dN_R(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{res}} \left( N_R(t) - \frac{1}{K_{eq}} \frac{N_{P_1}(t)N_{P_2}(t)}{V(t)} \right) \quad (\text{Eq. II.2.2.16})$$

où  $V(t)$  est le volume du plasma en cours de relaxation vers l'ETL défini par :

$$V(t) = \frac{1}{n_{tot}} \sum_X N_X(t) \quad (\text{Eq. II.2.2.17})$$

Puisque  $n_{tot}$  est constant (car  $T$  et  $p$  sont fixées, voir équation Eq. II.2.2.14), la somme des évolutions du nombre de particules de chaque espèce  $X$  du mélange entraîne une évolution du volume  $V$ .

#### Approche à $(T, n_X)$ constants

Si la pression n'est pas la grandeur souhaitée pour effectuer le calcul de composition, il est possible de fixer la densité d'une espèce  $X$  constitutive du mélange. Il convient d'être prudent concernant les raideurs numériques. En effet, si le résultat final est identique, fournir en entrée une espèce monoatomique multichargée pour un calcul à  $T < 3000$  K n'est pas équivalent à donner une espèce diatomique neutre concernant la résolution. Ceci s'explique par l'approche à pas de temps adaptatif du *solver* (voir sous-section II.2.2.d). La méthodologie repose sur le même principe qu'à  $p$  fixée à l'exception que nous considérons ici :

$$[M] = n_X \quad (\text{Eq. II.2.2.18})$$

Et nous fixons le taux direct de telle sorte que :

$$k_d = (\tau_{res} n_X)^{-1} \quad (\text{Eq. II.2.2.19})$$

L'écriture de l'équation bilan Eq. II.2.2.5 est identique à celle présentée en équation Eq. II.2.2.16 mais l'expression du volume est modifiée :

$$V(t) = \frac{N_X}{n_X} \quad (\text{Eq. II.2.2.20})$$

Dans le cadre de l'étude des PIL, ce type d'approche est particulièrement adapté. Si l'espèce  $X$  est un électron, cela permet d'effectuer un calcul à  $T$  et  $n_e$  fixées.

#### II.2.2.d Convergence et exclusion de réactions limitantes

La convergence peut présenter des raideurs numériques selon les entrées mais aussi selon le nombre d'espèces pilotant le dimensionnement du système d'équations différentielles couplées à résoudre. Un processus itératif permet de prédire si l'ETL est atteint ou si le calcul a échoué. Au cours du développement, les versions les plus anciennes du module de calcul de composition intégraient le *solver odeint* du package *integrate* de la bibliothèque *scipy*. À l'heure où ces lignes sont rédigées, la version la plus récente du code embarque le *solver solve\_ivp* du même package. Plusieurs raisons expliquent ce changement. Premièrement, les développeurs de *scipy* indiquent eux-mêmes sur la documentation que *odeint* est à présent obsolète. Il s'ajoute à cela que *solve\_ivp* repose sur un schéma numérique de type BDF (*Backward Differentiation Formula*) allant jusqu'au cinquième ordre pour le calcul des dérivées. Ce schéma offre un pas variable synonyme d'un gain de temps considérable et est réputé pour sa robustesse et sa stabilité. Nous renvoyons le lecteur vers [34] pour plus de détails sur ces aspects. Enfin, ce *solver* offre les possibilités de fournir le Jacobien du système à résoudre (ce qui évite d'effectuer une approximation numérique) et de préciser une fonction de pistage permettant d'orienter la résolution dans la bonne direction.

Sans entrer dans les détails techniques, nous décrivons brièvement dans les quelques lignes suivantes la procédure généralisée de résolution afin de garantir la convergence. Nous définissons dans le code un paramètre noté  $K_{eq_{min}}$  qui permet de limiter le nombre de réactions considérées. En effet, si l'ensemble des réactions satisfait à la condition

$$K_{eq} < K_{eq_{min}} \quad (\text{Eq. II.2.2.21})$$

aucune réaction n'est retenue, aucune résolution n'intervient et les solutions sont considérées comme étant les entrées. Pour la suite de l'explication, cette situation est appelée situation N° 1.

Dans le cas contraire, au moins une réaction est retenue et la résolution intervient. Nous précisons de manière systématique la matrice jacobienne au *solver*. Une fonction permettant d'effectuer un test sur la/les constantes d'équilibre obtenues à mesure des pas de temps de la résolution est aussi fournie au *solver*. Cette fonction évalue l'écart entre la/les valeurs de  $K_{eq}$  obtenues depuis les densités fournies par le *solver* et la/les valeurs de  $K_{io}$  et/ou  $K_{di}$  résultant des équations Eq. II.2.2.9 et Eq. II.2.2.11. Ceci permet de grandement faciliter la résolution : si l'écart est important, le pas de temps de résolution augmente. À l'inverse, si l'écart est petit, le pas de temps diminue afin d'affiner le résultat. Enfin, nous fournissons à *solve\_ivp* des tolérances absolues et relatives qui permettent de borner le calcul. En effet, nous manipulons ici des variables dont les ordres de grandeurs s'étalent sur un grand nombre de décades. Numériquement, cela nécessite de tenir compte de la précision machine. Tous ces paramètres fournis au *solver* permettent déjà d'aboutir à un comportement quasi binaire de réponse aux entrées. En effet, soit il y a convergence, soit un nombre d'itérations maximum est atteint. Dans ce cas de figure, les résultats de la dernière itération sont considérés comme étant les résultats finaux. Tout ceci relève de la situation N° 2.

À ce stade et ce, quelle que soit la situation, un résultat est obtenu. Une ultime vérification est opérée. Nous réitérons l'évaluation de l'écart entre les rapports de densités fournies par le *solver* et  $K_{io}$  et/ou  $K_{di}$  pour chaque réaction. Si l'écart est supérieur à une valeur seuil fournie par l'utilisateur, l'équilibre est considéré comme non vérifié. Ce cas de figure est quasi systématique dans la situation N° 1. À l'inverse, si l'écart est inférieur au seuil, l'atteinte de l'ETL est validée et les résultats sont considérés comme étant satisfaisants.

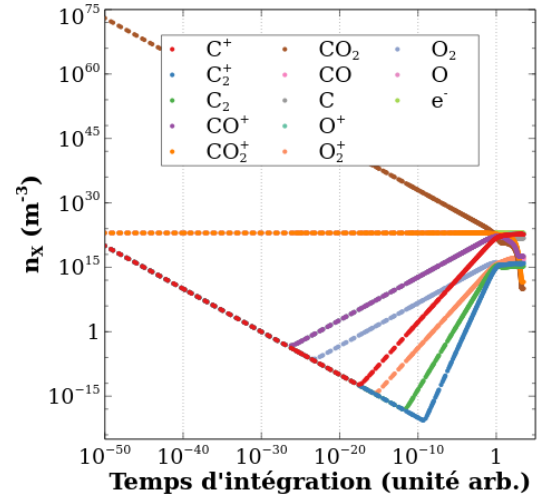
Afin d'illustrer les propos des paragraphes précédents, nous présentons deux compilations convergentes réalisées à  $(T, n_e)$  fixées pour un mélange de  $\text{CO}_2$ . Nous précisons que les données moléculaires nécessaires au calcul proviennent des travaux de Capitelli *et al.* [46]. Dans les conditions adoptées ( $15000 \text{ K}$ ,  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ), la pression totale est égale à  $5,6 \times 10^4 \text{ Pa}$ . Nous ne présentons pas ici ces résultats, mais le calcul réalisé à  $(T, p)$  mène bien évidemment aux mêmes sorties. Les réactions générées de manière automatique par le code sont indiquées dans le tableau II.2.1. Il est à noter que le calcul ici présenté est réalisé en fixant  $K_{eq_{min}} = 0$  (aucune réaction n'est donc exclue).

R	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Balise	$K_{eq} \text{ (m}^{-3}\text{)}$
C	C <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	io	$7,676902 \times 10^{23}$
O	O <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	io	$1,138497 \times 10^{23}$
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	io	$4,279909 \times 10^{23}$
CO	CO <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	io	$4,284627 \times 10^{23}$
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	io	$6,159984 \times 10^{23}$
CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	io	$3,424456 \times 10^{24}$
C <sub>2</sub>	C	C	di	$1,950527 \times 10^{28}$
CO	C	O	di	$3,357668 \times 10^{27}$
O <sub>2</sub>	O	O	di	$1,037402 \times 10^{29}$
CO <sub>2</sub>	CO	O	di	$3,558491 \times 10^{29}$

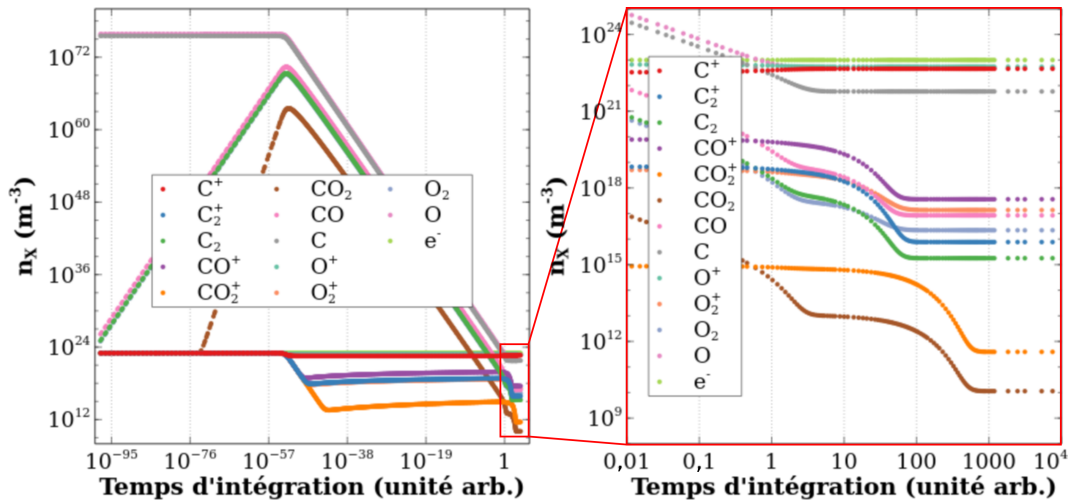
**Tableau II.2.1** – Tableau des réactions générées accompagnées des  $K_{eq}$  associés pour un plasma de  $\text{CO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 1$ ) à  $(15000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3})$ .

La différence entre les figures II.2.1 et II.2.2 réside dans les conditions initiales. En effet, pour la figure II.2.1 nous fournissons un mélange de départ purement triatomique ( $x_{\text{CO}_2} = 1$ ) alors que pour la figure II.2.2 un mélange mixte monoatomique est donné ( $x_C = \frac{1}{3}$ ;  $x_O = \frac{2}{3}$ ). La comparaison entre les deux conditions initiales montre que le chemin de résolution diffère significativement. En effet, compte tenu des conditions thermodynamiques, nous remarquons que le *solver* travaille majoritairement sur les espèces polyatomiques lorsqu'elles sont données en entrées. La dissociation régit donc le chemin vers l'ETL. Pour des entrées monoatomiques, un régime hybride où l'ensemble des espèces évoluent fortement intervient. Néanmoins, le temps d'exécution du calcul est diminué d'un facteur 5 pour des entrées monoatomiques dans ces conditions thermodynamiques. Ceci s'explique par le fait que la composition finale est très majoritairement monoatomique.

Pour les deux conditions initiales, les sorties sont identiques à la précision machine près. Nous donnons, à titre indicatif, en tableau II.2.2 les valeurs numériques des fractions molaires de chaque constituant du mélange pour la condition initiale  $x_{\text{CO}_2} = 1$ . Les concentrations absolues associées sont visibles sur la partie droite de la figure II.2.2. Nous présentons dans la section II.2.4 ce type de résultats itérés sur différentes valeurs de la température à pression fixée pour d'autres mélanges.



**FIGURE II.2.1** – Évolutions temporelles vers l'ETL des densités d'un mélange de  $\text{CO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 1$ ) à  $(T, n_e) = (15000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3})$ .



**FIGURE II.2.2** – Évolutions temporelles vers l'ETL des densités des espèces d'un mélange de  $\text{CO}_2$  ( $x_C = \frac{1}{3}$ ;  $x_O = \frac{2}{3}$ ) à  $(T, n_e) = (15000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3})$ .

Espèce $X$	$x_X(\text{eq.})$
C	$2,328476 \times 10^{-2}$
O	$1,889543 \times 10^{-1}$
$\text{C}^+$	$1,787548 \times 10^{-1}$
$\text{O}^+$	$2,151239 \times 10^{-1}$
$\text{C}_2$	$7,057126 \times 10^{-9}$
CO	$3,326804 \times 10^{-7}$
$\text{O}_2$	$8,737815 \times 10^{-8}$
$\text{CO}_2$	$4,484916 \times 10^{-14}$
$\text{C}_2^+$	$3,020386 \times 10^{-8}$
$\text{CO}^+$	$1,425411 \times 10^{-6}$
$\text{O}_2^+$	$5,382480 \times 10^{-7}$
$\text{CO}_2^+$	$1,535840 \times 10^{-12}$
$e^-$	$3,938798 \times 10^{-1}$

**Tableau II.2.2** – Tableau des fractions molaires d'un plasma de  $\text{CO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 1$ ) à l'ETL (15000 K,  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ).

**En bref.** Le module présenté dans cette section permet de calculer la composition à l'ETL de n'importe quel mélange. Les seules limites d'opérabilités sont bibliographiques (pour les molécules) et numériques (selon les entrées). La génération automatique de l'ensemble des espèces possibles ainsi que des réactions associées permet, via une cinétique fictive couplée à un système itératif de convergence, l'obtention du vecteur  $x_X(\text{eq.})$ .

### II.2.3 Calcul du transfert radiatif à l'ETL

Les  $n_X(\text{eq.})$ , dont l'obtention est décrite dans la section II.2.2 précédente, font partie des entrées de MERLIN. Bien que les relations de cette section soient présentées spectralement (en fonction de  $\lambda$ ), les calculs sont effectués selon une approche spectrique (en fonction du nombre d'onde). En plus d'une dispersion plus réaliste en large bande, cela permet une représentation à pas d'énergie constant. Dans cette section, nous présentons la modélisation de l'émission et son socle théorique. Dans un premier temps, nous explicitons les hypothèses simplificatrices mises en place. Nous présentons ensuite l'émission continue et l'émission spectrale. Enfin, nous dressons un bilan de l'influence des paramètres du calcul après une discussion sur "l'émission de second ordre".

### II.2.3.a Géométrie et non uniformité du plasma émetteur

L'équation du transfert radiatif (ou *Radiative Transfer*, RT) s'écrit :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial L_\lambda}{\partial t} + \frac{\vec{c}}{c} \cdot \vec{\nabla} L_\lambda = \epsilon_\lambda - (\alpha_\lambda + \delta_\lambda) L_\lambda + \frac{\delta_\lambda}{4\pi} \int_{\omega_1} \Psi_\lambda(\vec{o}_1, \vec{o}_2) L_\lambda d\omega_1 \quad (\text{Eq. II.2.3.22})$$

où  $\epsilon_\lambda$ ,  $\alpha_\lambda$  et  $\delta_\lambda$  sont respectivement des coefficients volumiques spectraux d'émission, d'absorption et de diffusion.  $\Psi_\lambda(\vec{o}_1, \vec{o}_2)$  est une fonction de phase (probabilité qu'un photon provenant de la direction  $\vec{o}_1$  soit diffusé dans la direction d'émission  $\vec{o}_2$ ). L'équation Eq. II.2.3.22 est complexe dans le sens où il s'agit d'une équation bilan sur la luminance spectrale qui est directionnelle (voir sous-section I.1.3.c). Comme le montrent Tarvainen *et al.* [309], la prise en compte des phénomènes diffusifs peut s'avérer lourde à mettre en place. Moyennant certaines hypothèses, il est possible de simplifier raisonnablement l'équation afin de permettre une résolution analytique. En effet, si l'on considère le cas 1D, stationnaire et sans diffusion, l'équation Eq. II.2.3.22 se réduit à :

$$\frac{dL_\lambda}{dx} = \epsilon_\lambda - \alpha_\lambda L_\lambda \quad (\text{Eq. II.2.3.23})$$

L'ETL permet de supposer un équilibre de rayonnement. Dans ce cas, la luminance spectrale est uniforme ( $\frac{dL_\lambda}{dx} = 0$  dans l'équation Eq. II.2.3.23) et nous pouvons écrire  $L_\lambda = L_{\lambda,T}^0$ . Par conséquent, les coefficients d'émission et d'absorption sont directement reliés selon la loi de Kirchhoff :

$$\epsilon_\lambda = \alpha_\lambda L_{\lambda,T}^0 \quad (\text{Eq. II.2.3.24})$$

Revenant à l'équation Eq. II.2.3.23, ceci mène à l'équation différentielle :

$$\frac{dL_\lambda}{dx} = \alpha_\lambda (L_{\lambda,T}^0 - L_\lambda) \quad (\text{Eq. II.2.3.25})$$

avec  $L_{\lambda,T}^0$  la luminance du corps noir à la température  $T$  :

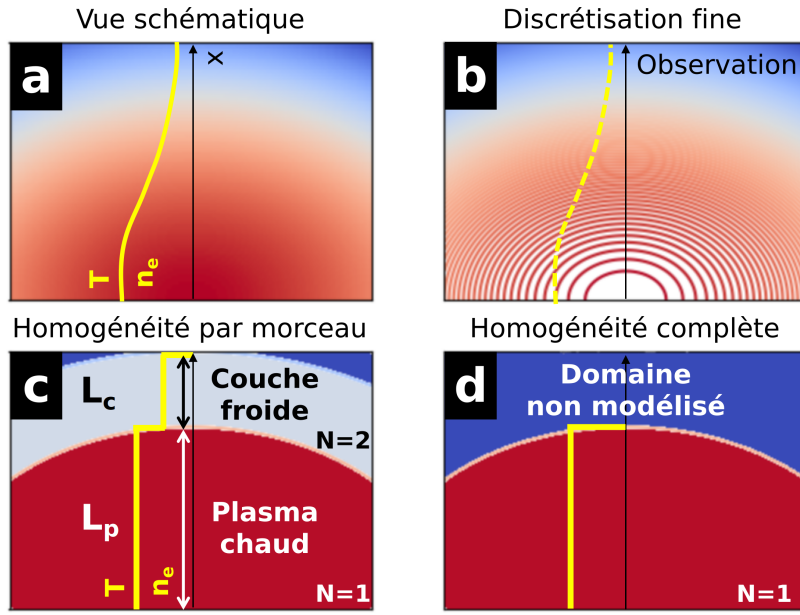
$$L_{\lambda,T}^0 = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (\text{Eq. II.2.3.26})$$

Nous donnons un visuel indicatif de la situation physique générale des PIL étudiées dans le cadre **a** de la figure II.2.3. La résolution de l'équation Eq. II.2.3.25 en considérant  $N$  couches de numéro courant  $k$  et d'épaisseur  $\Delta x_k$  (vue schématique du cadre **b** de la figure II.2.3) mène à :

$$L_{\lambda N} = L_{\lambda,T_N}^0 \left(1 - e^{-\alpha_{\lambda N} \Delta x_N}\right) + \sum_{k=1}^{N-1} L_{\lambda,T_k}^0 \left(1 - e^{-\alpha_{\lambda k} \Delta x_k}\right) e^{-\sum_{i=k+1}^N \alpha_{\lambda i} \Delta x_i} \quad (\text{Eq. II.2.3.27})$$

La validité de cette somme est conditionnée par les trois hypothèses suivantes : la luminance en provenance de l'extérieur est considérée comme étant nulle, l'émission intervient de manière unidirectionnelle du cœur  $k = 1$  jusqu'à la couche périphérique  $N$ , nous considérons  $\alpha_{\lambda k}$  comme étant uniforme au sein d'une même couche. Nous pouvons interpréter l'équation Eq. II.2.3.27 de la manière suivante. L'émission "sortante" de la  $N^{\text{ième}}$  couche résulte de l'émission de cette couche ainsi que de la transmission de l'émission résultante des  $N - 1$  couches intermédiaires. L'injection des profils de  $(T, p)$  ou  $(T, n_e)$  permettraient d'effectuer un tel calcul. Néanmoins, plusieurs raisons s'opposent à cette démarche. Premièrement, cela nécessite d'itérer et donc d'effectuer des convolutions pour chaque tranche (voir sous-section II.2.3.d), ce qui est particulièrement lourd en terme de temps de calcul. Deuxièmement, le caractère fortement instationnaire des PIL ne permet pas de mesurer aisément des profils résolus de  $(T, p)$  ou  $(T, n_e)$ . Enfin, l'aspect final du spectre ne serait pas fondamentalement modifié (ce point est précisé en sous-section II.2.3.f).





**FIGURE II.2.3** – Schémas de la géométrie et de l'homogénéité considérées pour la modélisation de l'émission d'un PIL dans MERLIN. **a** : Visuel indicatif de la situation physique; **b** : Visuel de concept d'une discrétisation infinitésimale; **c** : Géométrie adoptée pour l'homogénéité par morceau; **d** : Condition limite de plasma homogène (couche froide non modélisée).

Nous simplifions grandement l'approche en ne considérant que  $N = 2$  couches (cadre **c** de la figure II.2.3). Si les propriétés du PIL présentent une uniformité par morceau, nous parlons alors de plasma homogène par morceau. Dans notre cas de figure,  $N = 1$  représente le cœur chaud d'épaisseur  $L_p$  (longueur caractéristique du plasma) et  $N = 2$  la couche froide périphérique d'épaisseur  $L_c$ . L'équation Eq. II.2.3.27 se réduit alors à :

$$L_{\lambda N=2} = L_{\lambda, T N=2}^0 \left(1 - e^{-\alpha_{\lambda N=2} L_c}\right) + L_{\lambda, T N=1}^0 \left(1 - e^{-\alpha_{\lambda N=1} L_p}\right) e^{-\alpha_{\lambda N=2} L_c} \quad (\text{Eq. II.2.3.28})$$

Le passage à un plasma uniforme (cadre **d** de la figure II.2.3) se fait par l'une ou les deux conditions limites suivantes : l'épaisseur de la couche froide est nulle ( $L_c = 0$ ) ou la couche froide est non absorbante ( $\alpha_{\lambda N=2} = 0$ ). Nous obtenons alors l'expression de la luminance spectrale d'un plasma homogène (indiqué par l'indice  $T$ ) de longueur  $L_p$  ne présentant aucun gradient en  $T$ ,  $p$  ou  $n_e$  :

$$L_{\lambda, T}(L_p) = L_{\lambda, T N=1}^0 \left(1 - e^{-\alpha_{\lambda N=1} L_p}\right) = \frac{\epsilon_{\lambda N=1}}{\alpha_{\lambda N=1}} \left(1 - e^{-\alpha_{\lambda N=1} L_p}\right) \quad (\text{Eq. II.2.3.29})$$

Si la taille caractéristique du plasma est faible (autrement dit, si le plasma est optiquement mince), nous pouvons simplifier l'équation Eq. II.2.3.29 à l'aide d'un développement limité en :

$$L_{\lambda, T}(L_p)[\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-1}] = \epsilon_{\lambda N=1}[\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-1}] \times L_p[\text{m}] \quad (\text{Eq. II.2.3.30})$$

### II.2.3.b Émission libre-lié / libre-libre

Les expressions analytiques de la luminance spectrale font systématiquement intervenir un/des coefficient(s) d'émission volumique selon le nombre de couches considéré. Nous précisons dans cette section la contribution continue du rayonnement à ce/ces coefficient(s) d'émission. Tel qu'expliqué dans le chapitre II.1, le rayonnement continu est d'origine électronique et plus particulièrement associé à des électrons libres. Nous développons ici les contributions à l'émission des processus libre-lié (RR) mais aussi libre-libre (TB). Dans un souci de clarté et puisque les appellations francophones ne permettent pas de faire la distinction, nous adoptons en exposants  $fb$  et  $ff$ . Le lecteur peut se

référer à sous-section II.1.2 pour plus d'explications. Les formes analytiques présentées dans cette sous-section proviennent du papier de Wilbers *et al.* [341].

Le coefficient d'émission volumique spectral pour la recombinaison radiative est défini par :

$$\epsilon_{\lambda, X^{(Z+)}}^{fb} = Z^2 \frac{C_1}{\lambda^2} \frac{g_{X^{(Z+)}}^0}{Q_{X^{(Z+)}}} \frac{n_e n_{X^{(Z+)}}}{\sqrt{T}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \right] \xi^{fb}(\lambda, T, Z) \quad (\text{Eq. II.2.3.31})$$

Les coefficients d'émission volumique spectraux pour le Bremsstrahlung thermique sont :

- pour les interactions électrons - ions (exposant  $ei$ ) :

$$\epsilon_{\lambda, X^{(Z+)}}^{ff,ei} = Z^2 \frac{C_1}{\lambda^2} \frac{n_e n_{X^{(Z+)}}}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \xi^{ff}(\lambda, T, Z) \quad (\text{Eq. II.2.3.32})$$

- pour les interactions électrons - atomes neutres (exposant  $ea$ ) :

$$\epsilon_{\lambda, X}^{ff,ea} = \frac{C_2}{\lambda^2} n_e n_X \sigma_{ea}(T) \sqrt{T^3} \left[ \left(1 + \frac{hc}{\lambda k_B T}\right)^2 + 1 \right] \exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \quad (\text{Eq. II.2.3.33})$$

Dans les équations Eq. II.2.3.31, Eq. II.2.3.32 et Eq. II.2.3.33, nous définissons  $C_1 = 1,63 \times 10^{-43} \text{ W m}^4 \text{ K}^{0,5} \text{ sr}^{-1}$  et  $C_2 = 1,03 \times 10^{-34} \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1,5} \text{ sr}^{-1}$  qui sont respectivement les constantes de continuum électrons-ions et électrons-neutres. Le lecteur peut se référer à la thèse de R. Hannahchi [127] pour les expressions analytiques de ces deux constantes. Les valeurs numériques indiquées proviennent des travaux de Cabannes et Chapelle [326]. La grandeur  $g_{X^{(Z+)}}^0$  est la dégénérescence du niveau fondamental de l'ion  $X^{(Z+)}$ . Nous notons  $\xi^{fb}(\lambda, T, Z)$  et  $\xi^{ff}(\lambda, T, Z)$  les facteurs de Bibermann (extension du facteur de Gaunt aux atomes hydrogénoïdes) respectivement pour les interactions libre-lié et libre-libre. Enfin,  $\sigma_{ea}(T)$  est une section efficace d'interaction électrons-neutres.

La contribution totale du rayonnement continu pour une espèce  $X$  ionisée  $Z$  fois est la somme des émissions libre-lié et libre-libre. Dans le cas d'un mélange multi-espèces chacune multi-ionisée, il est nécessaire d'itérer ce calcul sur le nombre d'espèces présentes dans le plasma. Nous définissons un coefficient d'émission dédié au rayonnement continu pour l'espèce  $X$  ionisée  $Z$  fois :

$$\epsilon_{\lambda, X}^{cont} = \epsilon_{\lambda, X^{(Z+)}}^{fb} + \epsilon_{\lambda, X^{(Z+)}}^{ff,ei} + \epsilon_{\lambda, X}^{ff,ea} \quad (\text{Eq. II.2.3.34})$$

Afin d'illustrer les propos, nous exposons en figure II.2.4 un graphe synthétique des contributions relatives de  $\epsilon_{\lambda, X^{(Z+)}}^{fb}$ ,  $\epsilon_{\lambda, X^{(Z+)}}^{ff,ei}$  et  $\epsilon_{\lambda, X}^{ff,ea}$  pour Ar, Ar<sup>+</sup> et Ar<sup>2+</sup> par rapport au coefficient d'émission continue complet défini selon l'équation Eq. II.2.3.34. Ce graphe repose sur un calcul à l'ETL d'un mélange monoatomique d'argon à  $(T, p) = (13500 \text{ K}, 4 \times 10^5 \text{ Pa})$ . Dans ces conditions typiques des PIL, nous remarquons que la contribution de RR Ar<sup>+</sup>/Ar est prédominante. Il vient ensuite la contribution de TB d'Ar<sup>+</sup> et d'Ar. Les contributions résultant d'ion multi-chargé sont 3 à 5 ordres de grandeur inférieures. Malgré cela, aucune contribution n'est négligée pour le calcul du fond continu par MERLIN. La littérature ne permet pas de renseigner les valeurs de  $\xi^{fb}(\lambda, T, Z)$  et  $\sigma_{ea}(T)$  pour chaque espèce. Aussi, nous adoptons dans MERLIN des valeurs moyennes considérées pour un mélange d'argon pur (mélange idéal hydrogénoïde). Ce choix s'avère cependant limitant en ce qui concerne l'analyse du rayonnement continu d'espèces non hydrogénoïdes. Les études bibliographiques exposées en figures II.2.5 et II.2.6 permettent d'évaluer une valeur représentative indiquée par une ligne horizontale rouge. En effet, nous fixons dans le code  $\xi^{fb}(\lambda, T, Z) = 1,75$  et  $\sigma_{ea}(T) = 3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ . Le facteur de Bibermann pour le BT est quant à lui fixé à l'unité conformément aux abaques donnés par Sutherland [306] :  $\xi^{ff}(\lambda, T, Z) = 1$ .

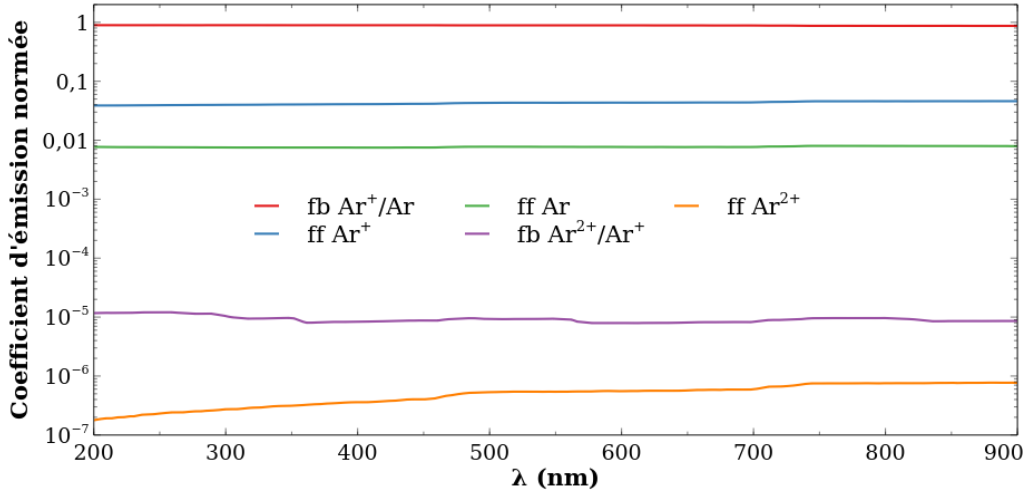


FIGURE II.2.4 – Contributions relatives de RR et TB pour un mélange monoatomique (Ar, Ar<sup>+</sup>, Ar<sup>2+</sup>, e<sup>-</sup>) à l'ETL à  $(T, p) = (13500 \text{ K}, 4 \times 10^5 \text{ Pa})$  [341].

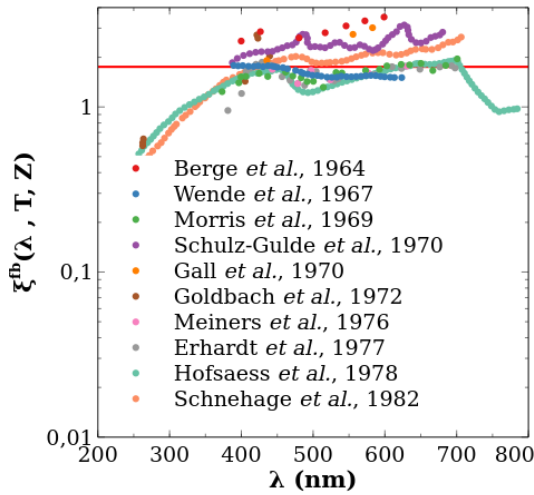


FIGURE II.2.5 – Facteurs de Bibermann librelié expérimentaux et théoriques pour un plasma d'argon. Ce graphe est tiré des travaux de Wilbers *et al.*, aussi nous renvoyons le lecteur vers leur papier pour les références associées [341].

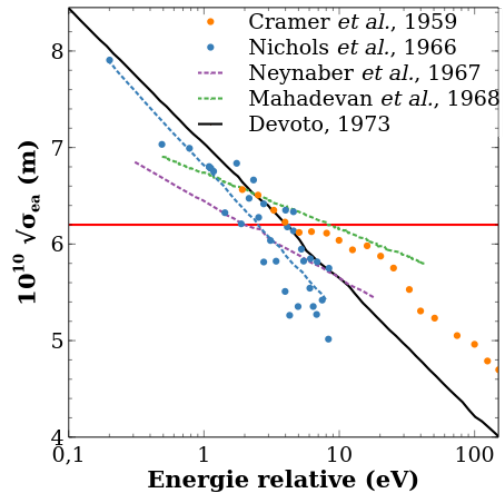


FIGURE II.2.6 – Sections efficaces d'interaction électron-neutre pour un plasma d'argon. Ce graphe est tiré des travaux de Devoto, aussi nous renvoyons le lecteur vers son papier pour les références associées [73].

### II.2.3.c Émission lié-lié

Le peuplement des états excités à l'ETL obéit à une statistique boltzmannienne. Ainsi, la densité de population du niveau de départ est reliée à la densité en espèce  $X$  à l'équilibre par :

$$[N_k] = \frac{g_k}{Q_X} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) n_X(\text{eq.}) \quad (\text{Eq. II.2.3.35})$$

La contribution d'une transition  $k \rightarrow i$  au coefficient d'émission de désexcitation spontanée (voir sous-section II.1.2.c) de l'espèce  $X$  est alors régie par l'équation :

$$\epsilon_{\lambda, X}^{ki} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ki}} A_{ki} [N_k] \quad (\text{Eq. II.2.3.36})$$

Là encore, pour chaque transition et pour chaque espèce du mélange, le calcul de  $\epsilon_{\lambda, X}^{ki}$  est réalisé. Selon les données radiatives considérées, les transitions prises en compte sont plus ou moins nombreuses et leur intensité peut aussi être affectée (voir sous-section II.2.3.f).

### II.2.3.d Morphologie de raie

À ce stade, l'émission continue et l'émission spectrale de chaque espèce est prise en compte conformément à l'équation :

$$\epsilon_{\lambda,X} = \epsilon_{\lambda,X}^{cont} + \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda,X}^{ki} \quad (\text{Eq. II.2.3.37})$$

L'émissivité spectrale de l'intégralité des espèces constitutives du plasma qui intervient dans les équations du RT de la sous-section II.2.3.a est alors la somme de toutes les contributions (continues et discrètes) dues à chaque espèce :

$$\epsilon_{\lambda} = \sum_X \epsilon_{\lambda,X} \quad (\text{Eq. II.2.3.38})$$

Néanmoins, l'émission spectrale n'est, pour l'instant, représentée que par des "pics" infiniment fins proportionnels dont le maximum dépend  $A_{ki}$  et  $[N_k]$  (voir équation Eq. II.2.3.36). L'observation expérimentale est différente. En effet, un certain nombre de phénomènes physiques et optiques entraînent l'élargissement de ces raies infiniment fines. Cette sous-section est dédiée à leur description.

Nous commençons par définir le produit de convolution  $*$  par :

$$(f * g)(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\lambda)g(\lambda' - \lambda)d\lambda' \quad (\text{Eq. II.2.3.39})$$

où  $f$  et  $g$  sont des fonctions quelconques non indiquées dans la liste des symboles. Le processus d'élargissement de raie est opéré par une convolution de ces "pics" avec des profils d'élargissement qui peuvent être gaussien ou lorentzien selon le phénomène physique qui en est la source. Le profil gaussien s'exprime selon :

$$f_G(\lambda, \sigma_G, \mu_G) = \frac{1}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \mu_G)^2}{2\sigma_G^2}\right) \quad (\text{Eq. II.2.3.40})$$

Pour une distribution gaussienne d'espérance  $\mu_G$ , nous pouvons relier son écart type  $\sigma_G$  à sa largeur totale à mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum*)  $\Delta\lambda_{1/2,G}$  par :

$$\Delta\lambda_{1/2,G} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma_G \quad (\text{Eq. II.2.3.41})$$

Le produit de convolution de deux gaussiennes  $f_{G_1}(\lambda; \sigma_{G_1}, \mu_{G_1})$  et  $f_{G_2}(\lambda; \sigma_{G_2}, \mu_{G_2})$  est encore une gaussienne dont l'écart type (exposant  $*$ ) résulte de la somme quadratique :

$$\sigma_{G_1,G_2}^* = \sqrt{\sigma_{G_1}^2 + \sigma_{G_2}^2} \quad (\text{Eq. II.2.3.42})$$

Le profil lorentzien en fonction du FWHM  $\Delta\lambda_{1/2,L}$  et de l'abscisse centrale  $\mu_L$  est défini par :

$$f_L(\lambda, \Delta\lambda_{1/2,L}, \mu_L) = \frac{2}{\pi \Delta\lambda_{1/2,L}} \left[ 1 + \left( \frac{2(\lambda - \mu_L)}{\Delta\lambda_{1/2,L}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{Eq. II.2.3.43})$$

Le produit de convolution de deux lorentziennes  $f_{L_1}(\lambda, \Delta\lambda_{1/2,L_1}, \mu_{L_1})$  et  $f_{L_2}(\lambda, \Delta\lambda_{1/2,L_2}, \mu_{L_2})$  est encore une lorentzienne dont l'élargissement total (exposant  $*$ ) est :

$$\Delta\lambda_{1/2,L_1,L_2}^* = \Delta\lambda_{1/2,L_1} + \Delta\lambda_{1/2,L_2} \quad (\text{Eq. II.2.3.44})$$

Dans le cas où une convolution hybride (gaussien et lorentzien) est effectuée, un profil communément appelé profil de Voigt et noté  $f_V$  est produit :

$$f_V(\lambda, \sigma_G, \mu_G, \Delta\lambda_{1/2,L}, \mu_L) = f_G(\lambda, \sigma_G, \mu_G) * f_L(\lambda, \Delta\lambda_{1/2,L}, \mu_L) \quad (\text{Eq. II.2.3.45})$$

D'un point de vue mathématique, certains auteurs le définissent comme étant la partie réelle de la fonction erreur complexe de Abramowitz et Stegun [336]. Le lecteur peut se référer à la revue critique proposée par Schreier *et al.* [272] qui discute de la bonne définition et de la bonne utilisation de ce profil hybride où des pondérations gaussienne et lorentzienne peuvent intervenir. Dans la mesure où nous tâchons d'être exhaustifs en ce qui concerne les origines des élargissements de raies afin de modéliser le plus fidèlement possible l'émission, nous sommes systématiquement dans ce cas de figure de convolutions hybrides.

L'approche numérique d'élargissement implémentée dans les premières versions de MERLIN était réalisée tel qu'indiqué en équation Eq. II.2.3.45. Une convolution pour chaque origine d'élargissement, pour chaque transition et ce pour chaque espèce était effectuée. Une convolution est équivalente à une boucle sur un tableau, ce qui s'avère être particulièrement lourd en terme de coût de calcul lorsque cela est itéré. Dans le cadre de calculs à faible nombre d'espèces et faible nombre total de raies à calculer, cela était suffisant. Néanmoins, pour une modélisation large bande multi-espèces (intégrant des métaux à fort numéro atomique plusieurs fois ionisés) ou une modélisation de bandes moléculaires, cette approche était particulièrement lourde et générait des temps de calcul conséquents. Un travail d'optimisation basé sur une approximation du profil de Voigt évite d'effectuer la moindre convolution dans la version actuelle de MERLIN. Cette approximation, aussi appelée profil pseudo-Voigt, est définie de la manière suivante [148] :

$$f_V(\lambda, \sigma_G^*, \mu_G^*, \Delta\lambda_{1/2,L}^*, \mu_L^*) = \eta_V f_L(\lambda, \Delta\lambda_{1/2,L}^*, \mu_L^*) + (1 - \eta_V) f_G(\lambda, \sigma_G^*, \mu_G^*) \quad (\text{Eq. II.2.3.46})$$

où  $f_G(\lambda, \sigma_G^*, \mu_G^*)$  et  $f_L(\lambda, \Delta\lambda_{1/2,L}^*, \mu_L^*)$  sont respectivement les profils gaussien et lorentzien tenant compte de plusieurs contributions d'élargissement par les relations Eq. II.2.3.42 et Eq. II.2.3.44. La fonction  $\eta_V$  est un paramètre de largeur totale à mi-hauteur du profil de Voigt. Plusieurs formes analytiques de  $\eta_V$  sont proposées dans la littérature [194][269][337]. Celle qui est adoptée dans MERLIN présente une précision proche de 1% par rapport au profil de Voigt réel [148]. Elle est définie par :

$$\eta_V = 1,3660 \left( \frac{f_L}{f_{\eta_V}} \right) - 0,47719 \left( \frac{f_L}{f_{\eta_V}} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{f_L}{f_{\eta_V}} \right)^3 \quad (\text{Eq. II.2.3.47})$$

avec

$$f_{\eta_V} = [f_G^5 + 2,69269 f_G^4 f_L + 2,42843 f_G^3 f_L^2 + 4,47163 f_G^2 f_L^3 + 0,07842 f_G f_L^4 + f_L^5]^{1/5} \quad (\text{Eq. II.2.3.48})$$

Le calcul étant parallélisé, il n'est pas aisé d'évaluer précisément le gain de temps d'exécution obtenu par l'application de l'approche pseudo-Voigt exprimée en équation Eq. II.2.3.46. Afin de fournir un ordre d'idée, sur une machine de 12 *threads*, un calcul (W, W<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>) sur [300, 800] nm à  $d\lambda = 10^{-2}$  nm ( $\approx 65000$  points) représentant 4244 transitions où toutes les causes d'élargissement de cette sous-section sont prises en compte, met aujourd'hui  $\approx 10$  s à aboutir. Ce même calcul, sur la même machine, durait  $\approx 60$  min dans le cadre de l'ancienne approche multi-convolutionnelle. Il convient d'être prudent concernant ces durées dans la mesure où le temps d'exécution est fortement non linéaire par rapport au nombre de transitions.

À présent, passons aux causes d'élargissement de raies. En premier lieu, un élargissement lié au matériel d'observation intervient : nous parlons de fonction d'appareil (ou *apparatus function*). En effet, l'observation à l'ordre 0 d'une source monochromatique (par exemple un laser continu) révèle une image plus ou moins élargie selon la largeur  $f_e$  d'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre (voir section I.1.3). Notre matériel (voir chapitre III.1) engendre un élargissement lorentzien qui devient prépondérant sur les réseaux les moins résolvents à fortes valeurs de  $f_e$ . Nous le notons  $\Delta\lambda_{1/2,L}^A$ . Bien qu'elle ne soit jamais négligée dans le code, cette source d'élargissement joue un rôle mineur dans la mesure où nous travaillons la plupart du temps à faibles valeurs de  $f_e$ .

Un certain nombre de phénomènes physiques peuvent participer à l'élargissement de raies. Nous en proposons un catalogue non exhaustif ci-dessous.

- L'élargissement naturel est provoqué par la distribution de peuplement des états excités qui n'est pas infiniment fine. Cet élargissement est lorentzien et dépend des probabilités d'émission spontanée. Pour la transition Lyman- $\alpha$  de l'hydrogène, sa contribution est estimée à  $10^{-8}$  nm [176]. Cet élargissement est estimé à  $5,4 \times 10^{-6}$  nm pour le triplet O I 777,3 nm [181]. Une forme analytique est donnée par Kelleher [164] pour le rayonnement visible de He.
- Les effet collectifs, aussi appelés *high frequency Stark effect* dus aux oscillations du champ électrique au sein du plasma peuvent entraîner un élargissement lorentzien attribuable à la turbulence. Cet effet devient notable pour des plasmas particulièrement denses. Quelques détails supplémentaires sont fournis dans l'ouvrage de Kunze [176].
- L'effet d'un champ magnétique (aussi appelé élargissement Zeeman) extérieur entraîne une modification des moments angulaires et donc des dipôles magnétiques attribuables à chaque ion. Ceci perturbe la cohésion électrique du plasma, l'observation s'en trouve donc modifiée (élargissement et dédoublement de raie).
- L'élargissement d'absorption (ou élargissement d'opacité) est attribuable à plusieurs phénomènes pouvant engendrer une modification du profil. L'absorption par bords froids pour laquelle une partie de l'émission est perdue par transfert radiatif (voir sous-section II.2.3.a) ou la surpopulation d'un niveau (transition de résonance, nous parlons aussi d'élargissement de résonance). Konjević [171] donne une forme analytique dans sa revue sur l'élargissement et le décalage Stark. Une interpolation ainsi qu'une valeur estimée à  $4,8 \times 10^{-8}$  nm pour O I 777,3 nm est donnée dans la thèse de C.O. Laux [181].
- L'élargissement Doppler est un élargissement gaussien de translation des émetteurs. En effet, la vitesse relative des atomes émetteurs ne permet pas une observation infiniment fine des transitions. La forme analytique est la suivante [171] :

$$\Delta\lambda_{1/2,G}^D = \lambda_{ki} \sqrt{8 \ln 2 \frac{k_B T}{m_X c^2}} \quad (\text{Eq. II.2.3.49})$$

- L'élargissement de pression des neutres (ou Van Der Waals, VDW) est attribuable aux particules ambiantes qui viennent perturber le milieu émetteur et son observation. Nous comprenons dès lors que l'appellation "élargissement de pression" fait référence à la perturbation d'autant plus importante que la pression sur le milieu observé est grande. Une forme analytique détaillée est reprise par Konjević [171] des travaux de Griem [122]. Une approximation de la largeur à mi-hauteur lorentzienne dédiée aux espèces constitutives de l'air (O, N, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>) est aussi fournie par C.O. Laux [181] :

$$\Delta\lambda_{1/2,L}^V [\text{nm}] \approx T[\text{K}]^{-0,7} \frac{p[\text{Pa}]}{10^5} \quad (\text{Eq. II.2.3.50})$$

- L'élargissement de pression des particules chargées (ou Stark) est généralement prédominant dans les plasmas selon leur densité électronique. Plusieurs ouvrages offrent une description particulièrement pointue de l'élargissement Stark (voir sous-section I.1.3.d). La théorie sous-jacente est particulièrement complexe puisqu'elle découle de la résolution de l'équation de Schrödinger en tenant compte de l'ensemble de la structure atomique de l'élément émetteur perturbé par des interactions coulombiennes avec un grand nombre de voisins chargés. Si des solutions analytiques sont connues pour l'atome d'hydrogène, il est indispensable d'avoir recours à des approximations pour les cas hydrogénoïdes ou non-hydrogénoïdes. La première est appelée approximation d'impact et consiste à considérer que la durée d'interaction est négligeable (les électrons libres se déplacent en ligne droite en présence de neutres, et leur trajectoire est courbée en présence d'ions). La seconde est appelée approximation quasi statique, la vitesse relative entre émetteur et perturbateur est négligeable ce qui rend le champ électrique

des ions constant pendant l'émission (distribution du champ des ions décrit par Holtmark [176][234]). Griem [122] a contribué à théoriser cette approche et propose des approximations pour les transitions isolées sans recouvrement. L'élargissement Stark lorentzien  $\Delta\lambda_{1/2,L}^S$  est fonction des grandeurs plasma  $n_e$  et  $T = T_e$  (ETL) à travers les paramètres suivants :

- facteur d'impact électronique  $\omega_{ki}$  (demi élargissement à mi-hauteur),
- paramètre d'élargissement d'origine ionique  $A_S$ ,
- nombre de particules dans la sphère de Debye  $N_D$ .

$$N_D = 1,72 \times 10^9 \frac{T[\text{eV}]^{3/2}}{n_e[\text{cm}^{-3}]^{1/2}} \quad (\text{Eq. II.2.3.51})$$

$$\Delta\lambda_{1/2,L}^S(n_e, T) = 2\omega_{ki}(T) \frac{n_e}{n_{e0}} \left[ 1 + 1,75A_S(T) \left( \frac{n_e}{n_{e0}} \right)^{-\frac{3}{4}} \left[ 1 - \frac{3}{4}N_D^{-\frac{1}{3}} \right] \right] \quad (\text{Eq. II.2.3.52})$$

Les valeurs de  $\omega_{ki}$  et  $A_S$  sont tabulées en fonction de la température pour des densités électroniques de référence  $n_{e0}$  pour plusieurs transitions de différents éléments. La corrélation par défaut suivante est proposée par Fantoni *et al.* [94] ou Farid *et al.* [95] :

$$\omega_{ki}(T) = 4,8767 \times 10^{-4} + 1,6385 \times 10^{-8}T - 1,8473 \times 10^{-13}T^2 \quad (\text{Eq. II.2.3.53})$$

$$A_S(T) = 0,03983 - 7,0226 \times 10^{-7}T + 9,5699 \times 10^{-12}T^2 \quad (\text{Eq. II.2.3.54})$$

Les intervalles d'application de ces polynômes sont estimés à  $(10^{21} \lesssim n_e \lesssim 10^{25}) \text{ m}^{-3}$  et  $(5 \times 10^3 \lesssim T \lesssim 3,5 \times 10^4) \text{ K}$ . Notons que les écarts aux valeurs de Griem [122] peuvent s'avérer importants notamment pour des éléments à faible numéro atomique. À ce titre, les corrélations données en équations Eq. II.2.3.53 et Eq. II.2.3.54 ne sont utilisées qu'en l'absence de donnée bibliographique ciblée. Nous donnons, dans la suite du mémoire, les données utiles ainsi que les références associées lorsque des calculs ou des mesures faisant intervenir l'élargissement Stark sont présentés. Les grandeurs sont exprimées dans les unités de la liste des symboles. La densité électronique de référence est fixée à  $n_{e0} = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  pour des espèces neutres et  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour des espèces ioniques. Les interpolations polynomiales de  $\omega_{ki}(T)$  et  $A_S(T)$  sont très peu dépendantes de la valeur de  $T$ . En revanche, pour une température importante, l'influence de celle-ci devient non négligeable. Dans le cadre de densités supérieures à  $5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ , il est courant de négliger la contribution ionique portée par  $A_S(T)$ . Nous obtenons alors l'expression simplifiée suivante :

$$\Delta\lambda_{1/2,L}^S(n_e, T) = 2 \omega_{ki}(T) \left( \frac{n_e}{n_{e0}} \right) \quad (\text{Eq. II.2.3.55})$$

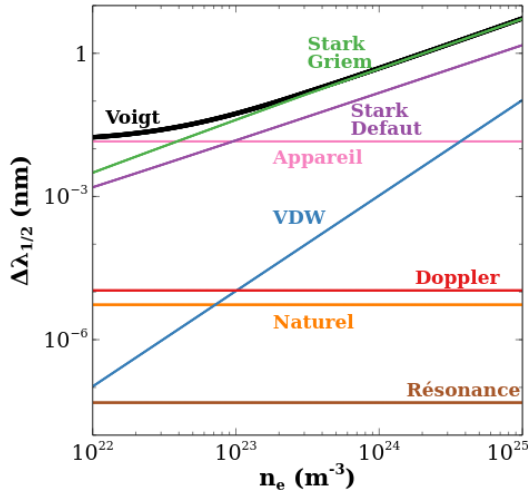
La mesure de densité est parfois faite à partir du décalage spectral du maximum d'émission d'une raie par rapport à sa longueur d'onde tabulée. Ce décalage peut intervenir vers les longueurs d'onde croissantes ou décroissantes selon l'espèce et la transition.

$$\delta_{\lambda_{ki}} = |\lambda - \lambda_{ki}| \quad (\text{Eq. II.2.3.56})$$

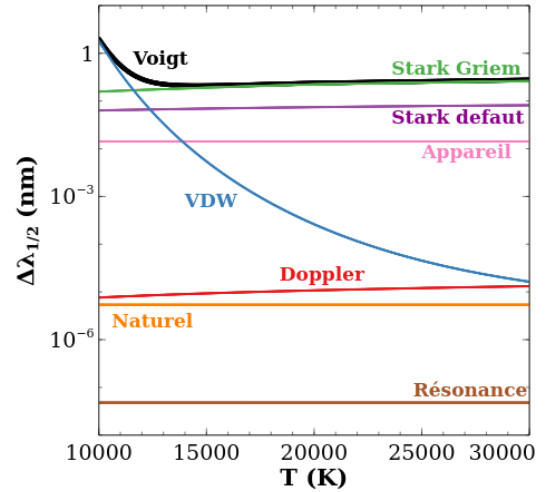
Cette mesure nécessite une grande sensibilité à la densité et une calibration en longueur d'onde (notamment la dispersion) fine. MERLIN offre la possibilité de prendre en compte ce décalage. La dépendance de ce décalage avec  $n_e$  est exprimée par :

$$\delta_{\lambda_{ki}} = \omega_{ki}(T) \left[ 1,4 + 2A_S(T) \left( \frac{n_e}{n_{e0}} \right)^{\frac{1}{4}} \left( 1 - \frac{3}{4}N_D^{-\frac{1}{3}} \right) \right] \quad (\text{Eq. II.2.3.57})$$

En plus de la fonction d'appareil, seules les causes d'élargissement où une forme analytique du FWHM est précisée (équations Eq. II.2.3.49, Eq. II.2.3.50 et Eq. II.2.3.52) sont prises en compte dans MERLIN. Les figures II.2.7 et II.2.8 illustrent les contributions de la majorité des sources d'élargissement évoquées dans cette sous-section pour un mélange monoatomique (O, O<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>) respectivement à  $T = 2 \times 10^4$  K et  $n_e = 5 \times 10^{23}$  m<sup>-3</sup> fixées. La transition d'intérêt est le triplet O I 777,3 nm observé avec un dispositif qui est caractérisé par  $\Delta\lambda_{1/2,L}^A = 1,44 \times 10^{-2}$  nm. Nous comparons l'élargissement Stark obtenu à l'aide des valeurs de Griem [122] (en vert) avec celui résultant de la corrélation par défaut (équation Eq. II.2.3.53, en violet). Pour l'oxygène, des disparités allant de  $\approx 50\%$  à  $\approx 70\%$  respectivement pour les valeurs minimales et maximales de  $n_e$  de la figure II.2.7 sont constatées. Cela s'explique par le fait que la corrélation par défaut est proposée pour le tungstène qui est un élément métallique dont le numéro atomique élevé mène à un grand nombre de transitions faiblement élargies. Ceci signifie que l'effet Stark est sous évalué en utilisant la corrélation par défaut pour cette transition de l'oxygène. De manière transversale, nous remarquons que l'effet Stark (de Griem) conditionne majoritairement le profil de Voigt pour  $n_e \gtrsim 2 \times 10^{22}$  m<sup>-3</sup> et  $T \gtrsim 1,1 \times 10^4$  K. Il convient néanmoins de rester prudent concernant ces valeurs seuils dans la mesure où présenter deux graphes distincts suppose que nous découplions la double dépendance à ( $n_e, T$ ). Puisque  $\Delta\lambda_{1/2,L}^S$  est faiblement dépendant de  $T$  et que  $\Delta\lambda_{1/2,L}^V$  est proportionnel à  $p$  qui diminue avec  $T$ , ceci peut mener à un biais d'analyse.



**FIGURE II.2.7** – Élargissements totaux à mi-hauteur de O I 777,3 nm pour un mélange monoatomique (O, O<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>) à l'ETL ( $T = 2 \times 10^4$  K) en fonction de  $n_e$ . La contribution Stark devient majoritaire pour  $n_e \gtrsim 2 \times 10^{22}$  m<sup>-3</sup>.



**FIGURE II.2.8** – Identique à la figure II.2.7 en fixant  $n_e = 5 \times 10^{23}$  m<sup>-3</sup> et en fonction de  $T$ . La contribution Stark devient majoritaire pour  $T \gtrsim 1,1 \times 10^4$  K. La dépendance en  $T^{0,5}$  de la contribution Doppler est notable.

Tel qu'évoqué dans la sous-section I.1.3.d, l'auto-absorption peut s'avérer être une limite à l'analyse spectrale. En effet, la raie peut présenter un profil moins piqué que la théorie ne le prévoit. Nous observons alors un sur-élargissement et une modification de l'intensité totale de la raie. Une correction est possible dans le cas où  $\omega_{ki}$  est connu pour la transition étudiée [88]. Yang *et al.* [352] proposent une méthode itérative permettant de systématiser cette correction à plusieurs raies et donc à des spectres complexes.

### II.2.3.e Émission de second ordre

Nous consacrons quelques lignes à une fonctionnalité mise en œuvre dans MERLIN : la modélisation de l'émission de second ordre. Certains photons résultant du second ordre de diffraction en sortie de réseau (voir sous-section I.1.3.a) parviennent à illuminer le capteur et donc à générer du signal si le capteur est sensible à une large bande spectrale. Néanmoins, l'émission observée n'est



pas modélisable comme l'émission de premier ordre décrite dans le reste de cette section. Nous notons  $\lambda_{ki}^{(1)}$  et  $\lambda_{ki}^{(2)}$  les longueurs d'ondes associées à une transition  $k \rightarrow i$  respectivement observée au premier et au second ordre. En plus de présenter une sensibilité au décalage Stark, nous constatons expérimentalement que :

$$\lambda_{ki}^{(2)} = 2\lambda_{ki}^{(1)} \quad (\text{Eq. II.2.3.58})$$

Il s'ajoute à cela que la dispersion spectrale de l'émission de second ordre est aussi, en première approximation, doublée. En effet, et cela est évoqué en introduction de section, l'ensemble des calculs sont réalisés en nombre d'onde (et donc à pas d'énergie constant) afin de gagner en précision sur la dispersion spectrale. Notons  $\sigma_{ki}^{(1)}$  et  $\sigma_{ki}^{(2)}$  les nombres d'onde associés aux longueurs d'onde  $\lambda_{ki}^{(1)}$  et  $\lambda_{ki}^{(2)}$ . Nous avons par définition :

$$\frac{d\sigma_{ki}^{(1)}}{\sigma_{ki}^{(1)}} = -\frac{d\lambda_{ki}^{(1)}}{\lambda_{ki}^{(1)}} \quad \text{et} \quad \frac{d\sigma_{ki}^{(2)}}{\sigma_{ki}^{(2)}} = -\frac{d\lambda_{ki}^{(2)}}{\lambda_{ki}^{(2)}} \quad (\text{Eq. II.2.3.59})$$

Expérimentalement, la modification dispersive se traduit par :

$$d\sigma_{ki}^{(1)} = 2d\sigma_{ki}^{(2)} \quad (\text{Eq. II.2.3.60})$$

Ceci revient à écrire :

$$d\lambda_{ki}^{(1)} = \frac{1}{2}d\lambda_{ki}^{(2)} \quad (\text{Eq. II.2.3.61})$$

L'observation de transitions de second ordre n'est généralement pas souhaitée car elle diminue fortement l'interprétabilité du spectre. Il est courant d'utiliser un filtre passe haut afin de couper l'émission aux basses longueurs d'onde. À l'inverse, il est aussi possible d'utiliser le second ordre comme outil d'observation large bande si la modélisation permet d'interpréter de manière satisfaisante le signal expérimental. Le développement de cette fonctionnalité repose sur ce principe : exploiter au maximum l'ensemble des photons collectés.

À titre démonstratif, la figure II.2.9 expose un spectre large bande d'un mélange ( $\text{H}, \text{H}^+, \text{e}^-$ ) à  $(T, n_e) = (15000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3})$ . Les données spectroscopiques sont tirées du NIST [173]. Les élargissements des transitions Balmer 6,  $\infty \rightarrow 2$  et Paschen 5,  $\infty \rightarrow 3$  ne sont pas réalistes. En effet, faute de donnée bibliographique, nous les modélisons ici à l'aide de la corrélation par défaut de l'équation Eq. II.2.3.53. En ce qui concerne les transitions 3,  $5 \rightarrow 2$  de la série de Balmer ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  et  $H_\gamma$ , voir tableaux I.3.2 et I.3.3), nous nous appuyons sur les corrélations de Konjević *et al.* [169] et Mijatović *et al.* [217]. Il convient de garder à l'esprit que ce type de corrélation est généralement donné en fonction de l'élargissement à mi-intensité (FWHA, *Full Width at Half Area*). Konjević *et al.* précisent qu'une mesure de l'élargissement sans déconvolution ( $FWHA \approx FWHM$ ) peut raisonnablement être réalisée sur  $H_\alpha$  et  $H_\beta$ . En revanche, tel n'est pas le cas pour  $H_\gamma$  (d'où l'approximation de l'équation Eq. II.2.3.64).

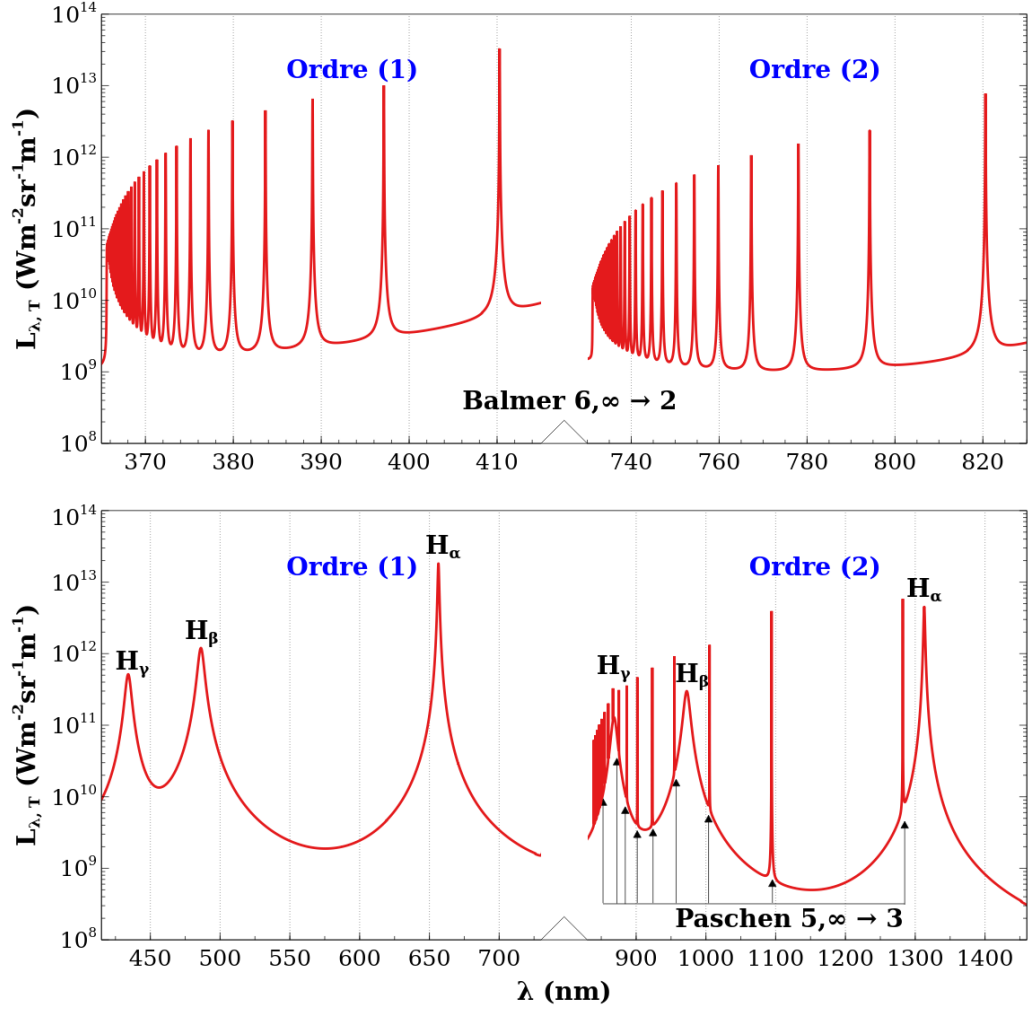
$$\Delta\lambda_{1/2,L}^S(H_\alpha) = 1,098 \left( \frac{n_e}{10^{23}} \right)^{0,6796} \quad (\text{Eq. II.2.3.62})$$

$$\Delta\lambda_{1/2,L}^S(H_\beta) = 4,8 \left( \frac{n_e}{10^{23}} \right)^{0,6812} \quad (\text{Eq. II.2.3.63})$$

$$\Delta\lambda_{1/2,L}^S(H_\gamma) \approx 4,668 \left( \frac{n_e}{10^{23}} \right)^{0,6857} \quad (\text{Eq. II.2.3.64})$$

Nous ajoutons un dernier point d'analyse concernant la luminance spectrale maximum de l'émission de second ordre. L'intensité de la transition  $k \rightarrow i$  est définie par :

$$I_{ki} = \int_{-\infty}^{+\infty} L_{\lambda_{ki},T} d\lambda \quad (\text{Eq. II.2.3.65})$$



**FIGURE II.2.9** – Spectres d'émission d'un mélange ( $H, H^+, e^-$ ) à  $(T, n_e, L_p) = (15000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3}, 5 \times 10^{-4} \text{ m})$  sur  $[365, 1460]$  nm en considérant des contributions de second ordre. Seuls les élargissements de  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  et  $H_\gamma$  sont réalistes.

Pour un profil lorentzien (principalement élargi par de l'effet Stark, voir figure II.2.7), l'intensité présente la forme analytique suivante :

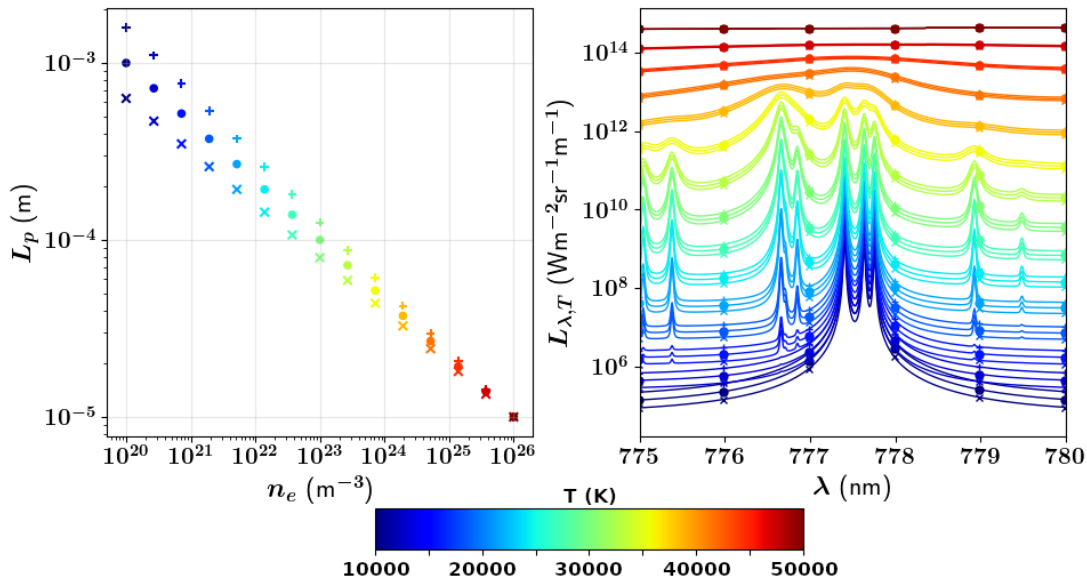
$$I_{ki} = \max(L_{\lambda_{ki}}) \frac{\pi}{2} \Delta\lambda_{1/2,L}^S \quad (\text{Eq. II.2.3.66})$$

Dans la mesure où l'émission de second ordre intervient à  $I_{ki}$  constant et puisque l'élargissement est doublé selon l'équation Eq. II.2.3.61, cela entraîne une luminance maximum de la raie diminuée d'un facteur 2. Sur la figure II.2.9, cela n'est pas rigoureusement vérifié car la contribution gaussienne par effet Doppler n'est pas négligeable pour les éléments de faible masse atomique comme l'hydrogène (voir équation Eq. II.2.3.49).

### II.2.3.f Influence des paramètres sur les sorties du code

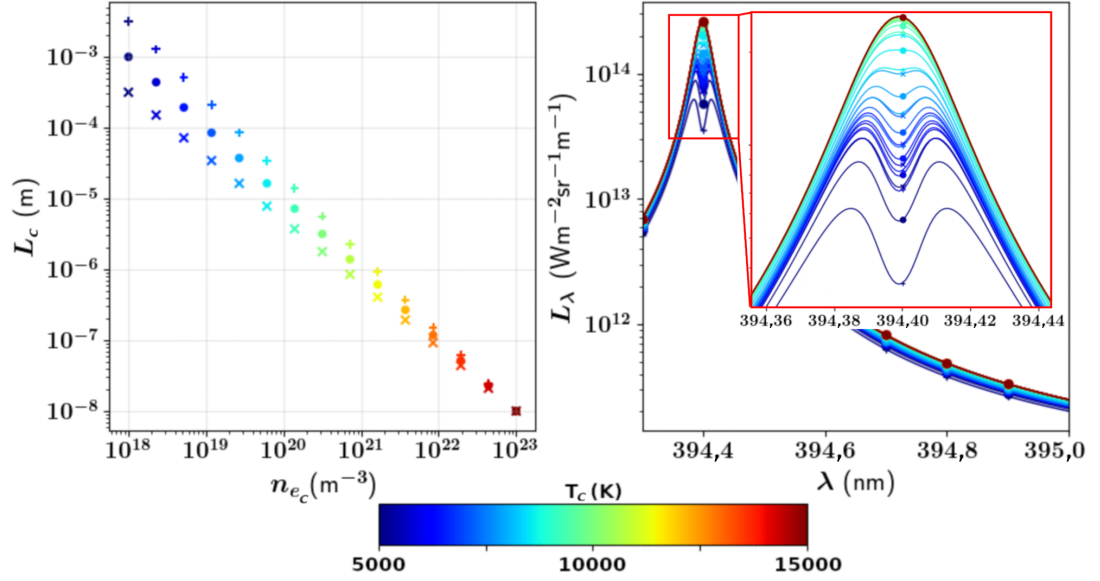
Nous clôturons cette section explicative vouée au code MERLIN par une sous-section dédiée à une présentation des sorties et de la réponse du code aux principales entrées d'intérêt pour l'étude des PIL. Nous exposons les modélisations de plasmas d'oxygène et d'aluminium respectivement homogène et homogène par morceau (voir figure II.2.3).

À ce titre, la figure II.2.10 dresse une tendance transversale de la modélisation de l'émission d'un PIL homogène d'oxygène pur ( $O$ ,  $O^+$ ,  $e^-$ ) à l'ETL en fonction de  $n_e$ ,  $T$  et  $L_p$ . Conformément à la dynamique de recombinaison détaillée dans le chapitre I.1 et notamment illustrée sur les figures I.1.18 et I.1.19, nous retrouvons ici un continuum, puis de l'émission ionique pour enfin aboutir à de l'émission purement atomique. La dynamique en terme de paramètres plasma peut être lue selon l'échelle de couleur du rouge ( $T = 5 \times 10^4$  K) jusqu'au bleu ( $T = 10^4$  K) et dans le sens des  $n_e$  décroissants. Le PIL, dense, chaud et compact au départ, subit une détente synonyme de décroissance en  $n_e$  et  $T$  et une augmentation de sa dimension caractéristique. Le calcul est réalisé selon les données du NIST [173]. Les élargissements sont modélisés à l'aide de la corrélation par défaut de l'équation Eq. II.2.3.53. La fenêtre spectrale est ici centrée sur le triplet O I 777,3 nm. Les transitions périphériques au triplet sont toutes d'origine ionique et résultent d'émission de second ordre (voir sous-section II.2.3.e). Dans la mesure où cette figure n'a pas vocation à effectuer un diagnostic, nous renvoyons le lecteur vers les tableaux du NIST [173] sur l'intervalle [387,390] nm pour l'identification de ces transitions d'ordre (2). Notons que l'émission de début de dynamique (en rouge) est très peu dépendante de la dimension du plasma. En effet, à ces niveaux de densité et de température, la condition limite du corps noir est atteinte (saturation du rayonnement émis, voir équation Eq. II.2.3.26). Nous constatons aussi que l'émission s'étale sur quasiment neuf ordres de grandeur en luminance spectrale. À titre indicatif, la limite de détectabilité expérimentale est située, selon le matériel utilisé, entre  $10^8$  et  $10^{10}$   $W m^{-2} sr^{-1} m^{-1}$ .



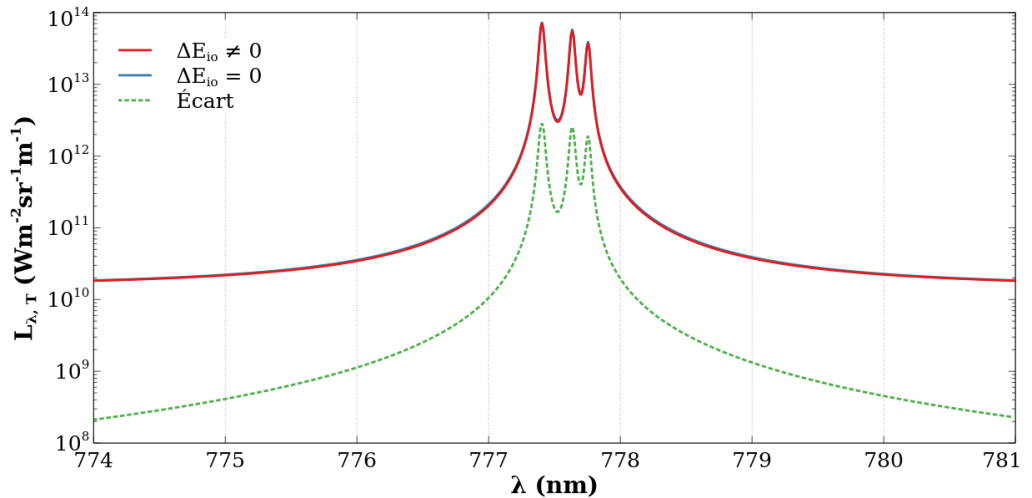
**FIGURE II.2.10** – Spectres synthétiques d'un PIL ( $O$ ,  $O^+$ ,  $e^-$ ) homogène incluant de l'émission d'ordre (1) et (2) en fonction de  $n_e$ ,  $T$  et  $L_p$ .

La modélisation d'un PIL homogène par morceau nécessite de calculer le coefficient volumique d'absorption spectrale pour la couche périphérique froide (voir équation Eq. II.2.3.28). Ce coefficient dépend, en plus de sa dimension  $L_c$ , des paramètres plasma  $n_{e_c}$  et  $T_c$  associés à cette couche. Les calculs exposés en figure II.2.11 représentent la modélisation d'un plasma d'aluminium pur ( $Al$ ,  $Al^+$ ,  $e^-$ ) à l'ETL en fonction de  $n_{e_c}$ ,  $T_c$  et  $L_c$  avec des valeurs de  $n_e$ ,  $T$  et  $L_p$  fixées respectivement à  $10^{23} m^{-3}$ ,  $1,5 \times 10^3$  K et  $5 \times 10^{-4}$  m. Les données radiatives sont celles du NIST [173] et l'élargissement de l'unique raie Al I 394,40 nm provient des données de Griem [122] pour la transition isolée Al I 395,6 nm. Le choix de modéliser cette raie est motivé par le fait qu'il s'agit d'une transition résonnante ( $E_i = 0$  eV). Nous parlons souvent du doublet de résonance dans la mesure où une raie voisine (Al I 396,15 nm) présente un niveau d'arrivée très proche du niveau fondamental. Les raies résonnantes présentent la particularité d'être très densément peuplées sur leur niveau bas. Ceci induit une très forte sensibilité à l'absorption du rayonnement de cœur chaud par la couche froide périphérique du plasma. Nous parlons de réabsorption par les bords froids.



**FIGURE II.2.11** – Spectres synthétiques d'un PIL ( $\text{Al}$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $e^-$ ) homogène par morceau en fonction de  $n_{e_c}$ ,  $T_c$  et  $L_c$  avec  $n_e$ ,  $T$  et  $L_p$  fixées respectivement à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $1,5 \times 10^3 \text{ K}$  et  $5 \times 10^{-4} \text{ m}$ .

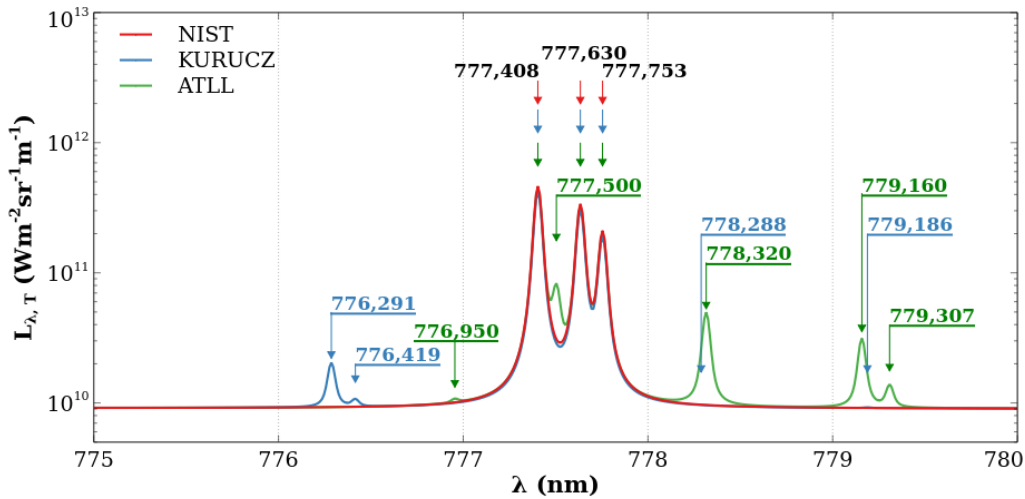
Celle-ci est caractérisée par un creusement de la raie à la longueur d'émission. Si le décalage Stark n'est pas pris en compte sur les spectres de la figure II.2.11, il convient de préciser qu'expérimentalement la réabsorption par les bords froids permet d'identifier très précisément la position spectrale des raies d'émission dans la mesure où elle intervient à longueur d'onde fixe (non sensible au décalage Stark). Sur l'encadré rouge de la figure II.2.11, nous remarquons que le creusement est d'autant plus fort que les densité et température de la couche froide périphérique sont faibles. En revanche, plus la dimension caractéristique est importante plus le creusement est fort. L'épaisseur de la couche absorbante conditionne donc fortement la morphologie du spectre résultant. Selon le même raisonnement, une épaisseur de couche périphérique très faible n'engendre aucun creusement visible. Il en va de même avec des paramètres plasma voisins des conditions de cœur chaud. En effet, si  $n_{e_c} \approx n_e$  et  $T_c \approx T$ , nous sommes très proches des conditions d'un plasma homogène.



**FIGURE II.2.12** – Émission à l'ordre (1) de O I sur  $[774, 781] \text{ nm}$  pour un mélange monoatomique ( $\text{O}$ ,  $\text{O}^+$ ,  $e^-$ ) à l'ETL dans les conditions  $(T, n_e, L_p) = (15000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3}, 5 \times 10^{-4} \text{ m})$  avec et sans abaissement de potentiel d'ionisation.

La figure II.2.12 établit une comparaison de l'émission à l'ETL d'un plasma homogène d'oxygène dans les conditions  $(T, n_e, L_p) = (15000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3}, 5 \times 10^{-4} \text{ m})$  avec et sans abaissement de potentiel d'ionisation. Ces calculs reposent sur les données du NIST [173] et les élargissements sont modélisés à l'aide de la corrélation par défaut de l'équation Eq. II.2.3.53. Conformément à l'équation Eq. II.2.2.8 et dans les conditions ici testées, la correction apportée sur l'énergie d'ionisation est  $\Delta E_{io} \approx 0,076 \text{ eV}$ . Le maximum de luminance spectrale sans correction (en bleu) est diminué d'environ 4% par rapport à celui avec correction (en rouge). La différence résultante est indiquée en vert. La correction induit une baisse de l'émission atomique puisqu'il est ainsi plus facile d'ioniser O pour former  $O^+$ . Il en résulte, à conditions thermodynamiques fixées, une densité en oxygène atomique plus faible avec correction, et donc une émission légèrement diminuée.

Les spectres d'oxygène et d'aluminium des figures II.2.10, II.2.12 et II.2.11 sont obtenus à l'aide des données radiatives du NIST. Si cette base de données est particulièrement riche en termes d'espèces, d'autres bases de données permettent parfois d'améliorer la fidélité de modélisation des observations expérimentales. Nous exposons en figure II.2.13 l'émission d'ordre (1) centrée sur le triplet O I 777,3 nm d'un plasma homogène d'oxygène pur ( $O, O^+, O^{2+}, e^-$ ) à l'ETL dans les conditions  $(T, n_e, L_p) = (35000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3}, 5 \times 10^{-4} \text{ m})$ . Les élargissements Stark sont régis par la corrélation par défaut de l'équation Eq. II.2.3.53. Le choix d'une température importante met visuellement en évidence le fait que certaines transitions de O II (légendes soulignées) sont tabulées dans des bases comme KURUCZ [263] ou *ATomic Line List* (ATLL) [323] mais absentes du NIST. Il convient néanmoins de rester prudent : ceci est très dépendant de l'élément considéré et les données de ces deux bases ne sont pas uniquement expérimentales mais aussi théoriques. Au delà du nombre différent de transitions tabulées, des disparités (de quelques %) concernant notamment les probabilités d'émission spontanée sont constatées. De manière plus générale, une vision transversale des données spectroscopiques est nécessaire afin d'éviter une réduction des capacités analytiques.



**FIGURE II.2.13** – Émission à l'ordre (1) de O I et de O II sur [775, 780] nm pour un mélange monoatomique ( $O, O^+, O^{2+}, e^-$ ) à l'ETL dans les conditions  $(T, n_e, L_p) = (35000 \text{ K}, 10^{23} \text{ m}^{-3}, 5 \times 10^{-4} \text{ m})$  en fonction de la base de donnée radiative utilisée.

Concernant les matériaux d'intérêt de ce travail de thèse, à savoir Be, Al et W, les disparités concernant les données radiatives sont bien plus prononcées que pour des éléments bien décrits comme l'oxygène exposé en figure II.2.13. En effet, nous répertorions dans le tableau II.2.3 l'ensemble des transitions modélisables (*a minima*  $E_k, E_i$  donc  $\lambda_{ki}$  et  $A_{ki}$  ainsi que  $g_k$  renseignés, voir équations Eq. II.2.3.35 et Eq. II.2.3.36) pour le neutre et le premier ionisé sur l'intervalle [200, 800] nm. Ce chiffrage repose sur des requêtes réalisées à l'heure où ce mémoire est rédigé. Les données collectées par MERLIN lors de ces requêtes sont des transitions tabulées pour une émission dans le vide. La conversion des longueurs d'onde d'émission dans l'air est réalisée via une option utilisateur. Si

l'ensemble des transitions du NIST n'ont pas nécessairement une probabilité d'émission (le nombre de transitions avec  $A_{ki}$  n'est pas égal au nombre total de transitions consultables), les autres bases interrogées (KURUCZ, ATLL et *Database on Sixth Row Elements*, DESIRE [236]) ne proposent que des transitions avec  $A_{ki}$ . Nous constatons que pour modéliser l'émission de Be, Al ou W il est préférable de s'orienter respectivement vers ATLL, KURUCZ ou DESIRE.

Élément	NIST		KURUCZ	ATLL	DESIRE
	Nb. avec $A_{ki}$	Nb. total	Nb. avec $A_{ki}$	Nb. avec $A_{ki}$	Nb. avec $A_{ki}$
Be I	111	211	30	522	0
Be II	68	370	100	213	0
Al I	59	193	479	247	0
Al II	232	421	948	520	0
W I	497	6676	1043	0	2180
W II	211	2661	220	0	5283

**Tableau II.2.3** – Tableau récapitulatif du nombre de transitions modélisables dans le vide pour Be, Al et W (neutre et ion une fois ionisé) en fonction de la base de données utilisée sur [200, 800] nm.

**En bref.** Cette section donne une vision panoramique des capacités analytiques de MERLIN. Le code offre les possibilités, en prenant en entrées la composition à l'ETL de CompoEq obtenue par la procédure décrite dans la section II.2.2, de modéliser des plasmas homogène et homogène par morceau. L'émission continue est généralisée à partir du cas de l'argon. L'émission spectrale présente un profil de Voigt induit par la prise en charge de différentes sources d'élargissement. En plus d'offrir la possibilité de modéliser l'émission de second ordre, MERLIN permet de réaliser des calculs multibases élément par élément.

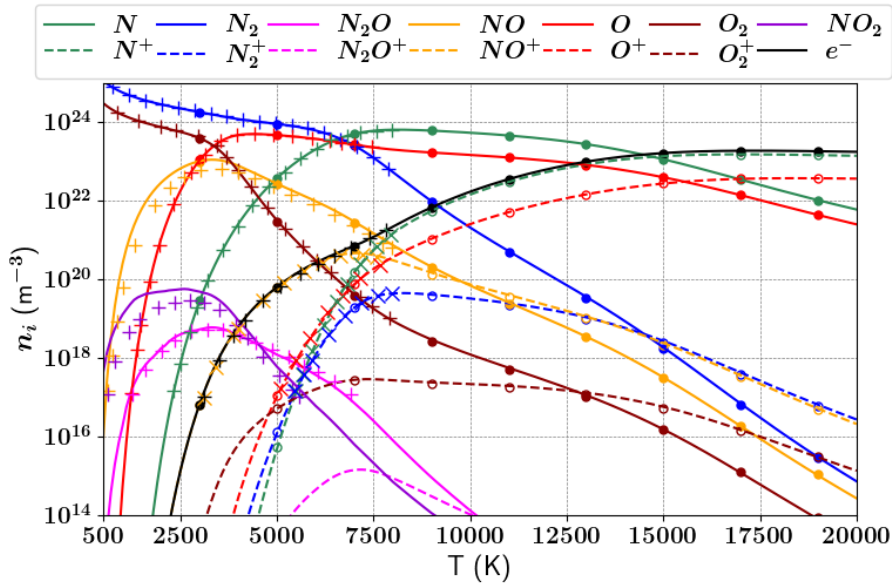
## II.2.4 Validation multisourcée

La dernière section de ce chapitre vise à comparer nos résultats avec des calculs publiés. Concernant les compositions à l'ETL, nous nous intéressons à deux mélanges bien décrits : l'air et Ar-H<sub>2</sub>. En ce qui concerne l'émission, peu d'auteurs fournissent assez de détails pour établir une comparaison solide. Nous nous appuyons sur des spectres synthétiques homogène et homogène par morceau de SiO<sub>2</sub> et d'un alliage d'aluminium.

### II.2.4.a Composition de l'air à $p$ fixée en fonction de $T$

La figure II.2.14 montre l'évolution à pression atmosphérique fixée de la composition d'un mélange de composition  $\mathcal{C}_{Air} = (0,2115\text{O}_2, 0,7885\text{N}_2)$  en fonction de la température. Il s'agit donc d'un mélange simplifié (les espèces minoritaires comme Ar, Ne, He, Kr et Xe sont négligées) d'air sec (la présence de H est négligée et nous sous estimons la fraction molaire de O) considéré comme étant parfaitement pur (aucune pollution carbonée telles que CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ou azotée comme les NO<sub>x</sub> n'est considérée). Les énergies d'ionisation et les fonctions de partition des espèces monoatomiques sont tirées des niveaux du NIST [173]. Les énergies d'ionisation et de dissociation ainsi que les fonctions de partitions polyatomiques proviennent des travaux de Capitelli *et al.* [46]. Nous comparons les sorties de CompoEq (en traits pleins pour les espèces neutres et pointillés pour les espèces chargées) avec les valeurs tirées de la thèse de J. Annaloro [14] (symbolisés par des cercles) elles-mêmes en très bon accord avec le code de calcul de composition CEAc (*Chemical Equilibrium with Applications code*) élaboré par la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) [42]. Nous comparons aussi notre calcul avec les valeurs du papier de Gleizes *et al.* [113] qui proposent des points à plus basses températures (symbolisés par des croix). Aucune des deux sources ne permet de valider notre

densité en  $N_2O^+$ . Cette espèce reste très largement minoritaire sur une plage de température restreinte. Nous remarquons des disparités légères pour  $T < 3000$  K avec les valeurs de Gleizes *et al.* Le léger écart constaté pour NO provient très probablement de la fonction de partition utilisée pour  $NO_2$ . En effet, une densité supérieure en  $NO_2$  constitue un réservoir plus important en NO et O par dissociation. En ce qui concerne le reste de la dynamique ( $T > 3000$  K) nous constatons un très bon accord avec les résultats des deux auteurs de référence.

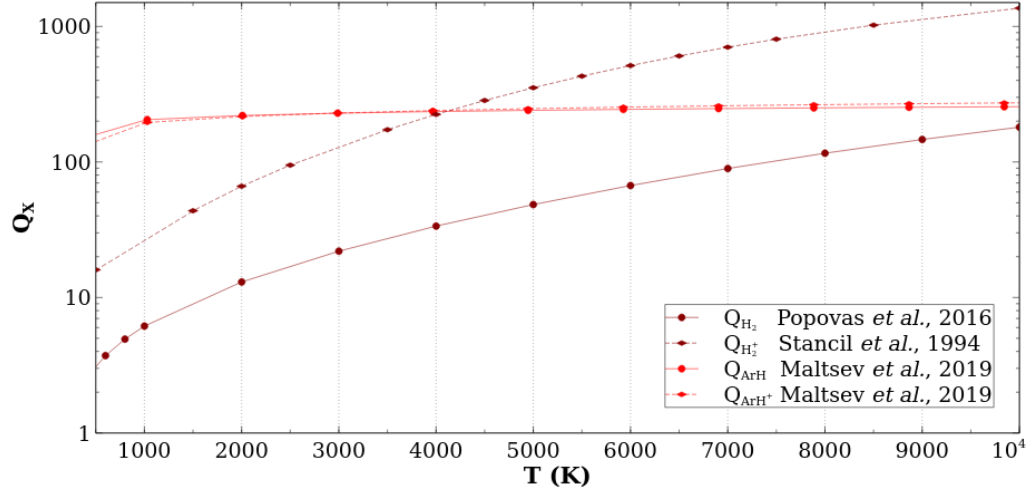


**FIGURE II.2.14** – Évolutions de la composition à l'ETL d'un mélange de composition  $\mathcal{C}_{Air}$  à pression atmosphérique en fonction de la température. Les sorties de CompoEq sont indiquées en traits continus, les cercles représentent les résultats de J. Annaloro [14] validés par le code de la NASA [42] et les croix indiquent les calculs de Gleizes *et al.* [113].

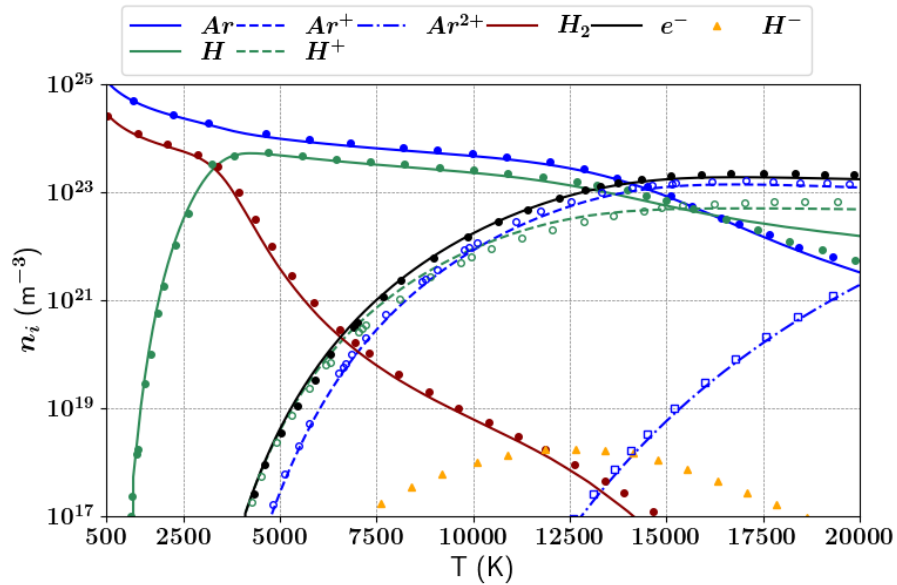
### II.2.4.b Composition d'un mélange Ar- $H_2$ à $p$ fixée en fonction de $T$

En plus de l'air, nous présentons des calculs sur un mélange Ar- $H_2$  très couramment étudié dans le cadre des PIL. Les potentiels d'ionisation et les fonctions de partitions de Ar,  $Ar^+$ ,  $Ar^{2+}$  et H sont obtenus depuis le NIST [173]. La fonction de partition du proton est indépendante de la température et vaut  $Q_{H^+} = 2$ . Nous exposons en figure II.2.15 les fonctions de partitions utilisées pour les calculs de cette sous-section. Les données utilisées pour  $H_2$  proviennent du papier de Popovas *et al.* [251] tandis que celles qui concernent  $H_2^+$  sont tirées de celui de Stancil [295]. En ce qui concerne ArH et l'ion moléculaire  $ArH^+$ , Maltsev *et al.* [200] donnent des coefficients polynomiaux. Les auteurs précisent que ces interpolations polynomiales ne prennent en compte que l'état fondamental des deux molécules et que l'intervalle de validité est [300,7000] K. Pour les besoins des calculs, nous extrapolons ces polynômes jusqu'à  $T = 2 \times 10^4$  K.

La figure II.2.16 présente l'évolution à pression atmosphérique fixée de la composition d'un mélange de composition  $\mathcal{C}_{Ar-H_2} = (0,8Ar, 0,2H_2)$  en fonction de la température. Nous adoptons, dans un premier temps, une approche réduite afin d'établir une comparaison la plus proche possible des valeurs consultables dans l'ouvrage de Boulos *et al.* [33]. Celles-ci sont représentées par des cercles. Les sorties de CompoEq sont indiquées en traits pleins pour les espèces neutres et pointillés pour les espèces chargées. Tel qu'indiqué dans la sous-section II.2.2.a, la génération procédurale des espèces possibles de CompoEq ne prend pas en charge les espèces chargées négativement. Ceci explique que nous ne modélisons pas la densité en  $H^-$  (symbolisée par des triangles). Dans la mesure où les potentiels de détachement électroniques sont généralement très faibles, ces espèces sont très largement minoritaires et ne constituent pas un réservoir d'électrons suffisamment important pour modifier significativement la densité électronique.



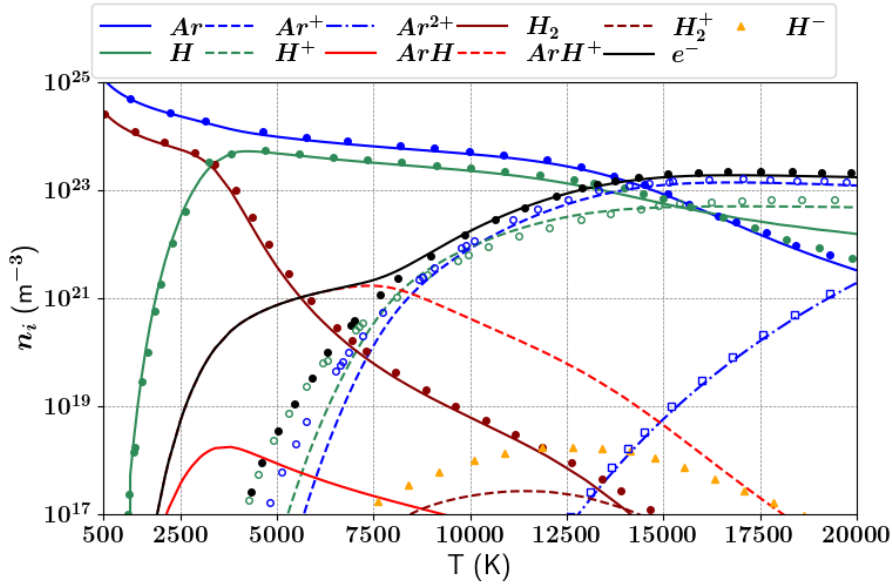
**FIGURE II.2.15** – Fonctions de partition injectées dans CompoEq pour la prise en compte de  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $ArH$  et  $ArH^+$  dans les calculs de composition à l’ETL. Les données sont tirées des papiers de Popovas *et al.* [251], Stancil [295] et Maltsev *et al.* [200].



**FIGURE II.2.16** – Évolutions de la composition à l’ETL d’un mélange de composition  $\mathcal{C}_{Ar-H_2}$  à pression atmosphérique en fonction de la température en négligeant  $H_2^+$ ,  $ArH$  et  $ArH^+$ . Les sorties de CompoEq sont indiquées en traits continus, les cercles représentent les résultats de Boulos *et al.* [33].  $H^-$  est symbolisé par des triangles dans la mesure où il n’est pas pris en charge par CompoEq.

Nous présentons en figure II.2.17 un calcul effectué dans les mêmes conditions que la figure II.2.16 mais en tenant compte de  $H_2^+$ ,  $ArH$  et  $ArH^+$ . Si la dynamique de dissociation est très peu affectée, l’équilibre d’ionisation de  $ArH$  avec  $ArH^+$  ( $E_{io} = 3,41$  eV) génère un important réservoir d’électrons qui modifie fortement la dynamique en  $n_e$ . Il convient de rester prudent dans la mesure où le point d’inflexion en densité électronique correspond à la limite supérieure du domaine de validité de  $Q_{ArH}$  et  $Q_{ArH^+}$ . Quoi qu’il en soit, le haut potentiel d’ionisation de  $H_2$  ( $E_{io} = 15,42$  eV) induit une très faible fraction molaire en  $H_2^+$  puisque  $H_2$  est quasiment totalement dissocié à  $T \approx 10^4$  K ( $E_{di} = 4,48$  eV). Les évolutions en espèces monoatomiques une fois ionisées ( $Ar^+$  et  $H^+$ ) sont en revanche affectées par la dissociation de  $ArH^+$  ( $E_{di} = 4,02$  eV).





**FIGURE II.2.17** – Évolutions de la composition à l'ETL d'un mélange (0,8Ar, 0,2H<sub>2</sub>) à pression atmosphérique en fonction de la température en tenant compte de H<sub>2</sub><sup>+</sup>, ArH et ArH<sup>+</sup>. Les sorties de CompoEq sont indiquées en traits continus, les cercles représentent les résultats de Boulos *et al.* [33]. H<sup>-</sup> est symbolisé par des triangles dans la mesure où il n'est pas pris en charge par CompoEq.

### II.2.4.c Émission homogène d'un mélange de Si-O<sub>2</sub>

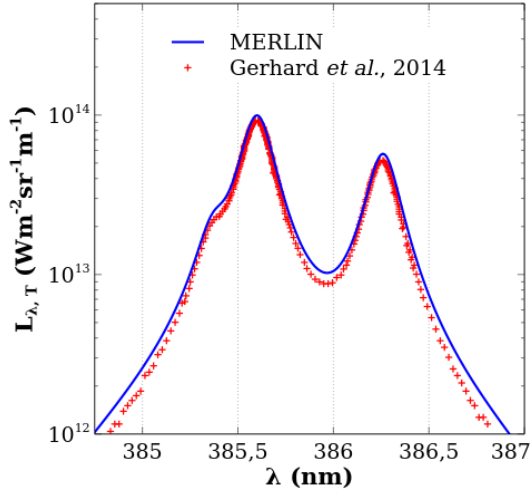
Les figures II.2.18 et II.2.19 permettent une comparaison entre les sorties de MERLIN (en bleu) et les valeurs tirées du papier de Gerhard *et al.* [110] (en rouge) sur l'étude LIBS de verres. Nous modélisons ici l'émission de la silice dans les conditions du tableau II.2.4 où  $\mathcal{C}_{Si-O_2} = (0,688O, 0,312Si)$ . Dans la mesure où les contributions continues sont calculées pour l'argon par MERLIN et qu'aucune information n'est fournie concernant le continuum pour la comparaison, celle-ci est effectuée sur l'émission nette (sans ligne de base). Nous reprenons les caractéristiques radiatives ainsi que d'élargissement des transitions Si II 385,60 nm, Si II 386,26 nm et du triplet O I 777,3 nm indiquées dans l'article. Le décalage Stark des transitions de Si II est considéré comme nul. Pour le triplet de O I, nous fixons  $\delta_{\lambda_{ki}} = 14$  pm toujours conformément au papier de Gerhard *et al.* [110]. L'élargissement de Si II 385,37 nm (épaulement visible sur la figure II.2.18) est modélisé à l'aide des données de Griem [122] et nous considérons cette transition non décalée. Les autres transitions sont modélisées à l'aide des données de ATLL [323]. Les requêtes décomptent 27 autres transitions (principalement O II) sur l'intervalle de la figure II.2.18 et 7 autres (Si I et O II) sur l'intervalle de la figure II.2.19. Pour les autres transitions, nous considérons que le décalage est nul et l'élargissement est piloté par la corrélation par défaut de l'équation Eq. II.2.3.53. En plus de l'élargissement Stark, les élargissements Doppler et VDW sont pris en compte à l'aide des équations Eq. II.2.3.49 et Eq. II.2.3.50. L'élargissement instrumental n'étant pas précisé dans le papier, nous considérons un élargissement lorentzien tel que  $\Delta\lambda_{1/2,L}^A = 0,0285$  nm (configuration expérimentale typique).

Les fluctuations visibles sur les ailes des signaux de référence ne sont ni physiques ni significatives : elles résultent de l'extraction des données depuis le papier original en échelle linéaire. La comparaison est ici volontairement représentée en échelle semi-logarithmique afin de mettre en évidence les différences. Nous remarquons que l'émission continue, très faible étant donné la valeur de  $n_e$ , ne joue pas ici de rôle majeur. Nous soulignons cela dans la mesure où notre modélisation du continuum est basée sur les données de l'argon alors qu'il s'agit d'un plasma de SiO<sub>2</sub>. Nous n'avons pas d'élément de comparaison concernant la prise en compte du continuum pour le spectre de référence. De manière transversale, les valeurs de luminance résultant de notre calcul sont globalement supérieures au signal de référence sur la figure II.2.18 majoritairement constitué de raies de Si et

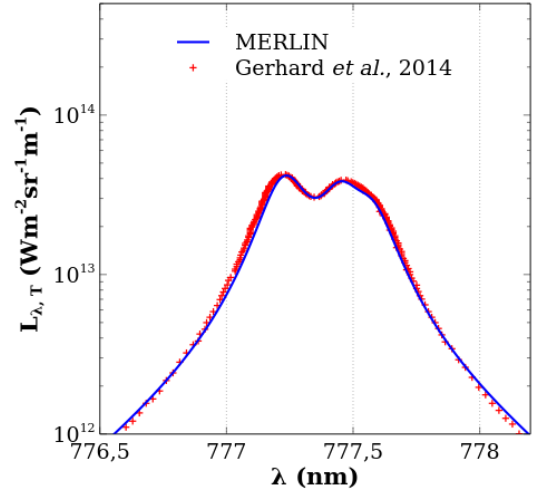
globalement inférieures sur la figure II.2.19 majoritairement constituée de transitions de O. Ceci est expliqué par le fait qu'une fraction molaire en oxygène contribuant à l'émission de la couche de choc post-claquage avec l'atmosphère est prise en compte dans les résultats du papier et non prise en charge par MERLIN. Cette fraction, dite résiduelle, est fixée à  $\approx 1\%$  par Gerhard *et al.* [110]. L'écart en luminance spectrale entre les deux maxima respectifs des signaux de référence et de notre calcul est  $\approx 7\%$ .

	Gerhard <i>et al.</i> [110]	MERLIN
Composition (%)	$\mathcal{C}_{Si-O_2}$	$\mathcal{C}_{Si-O_2}$
Résidu (%)	1,1	-
$n_e$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	2,8	2,8
$T$ ( $10^3 \text{ K}$ )	13,4	13,4
$p$ ( $10^5 \text{ Pa}$ )	1,8	1,84
$L_p$ ( $\mu\text{m}$ )	650	650

**Tableau II.2.4** – Tableau récapitulatif des conditions de comparaison pour la modélisation de l'émission de Si-O<sub>2</sub> des figures II.2.18 et II.2.19.



**FIGURE II.2.18** – Émission homogène à l'ETL à l'ordre (1) autour de 386 nm de Si-O<sub>2</sub>. Les conditions de calcul sont énoncées dans le tableau II.2.4. Les résultats de MERLIN (en bleu) sont comparés à ceux de Gerhard *et al.* (en rouge) [110].



**FIGURE II.2.19** – Émission homogène à l'ETL à l'ordre (1) autour de 777,3 nm de Si-O<sub>2</sub>. Les conditions de calcul sont énoncées dans le tableau II.2.4. Les résultats de MERLIN (en bleu) sont comparés à ceux de Gerhard *et al.* (en rouge) [110].

#### II.2.4.d Émission homogène par morceau d'un alliage Al-Si-Mg-Ti

Nous présentons dans cette dernière sous-section une comparaison de la modélisation de l'émission d'un plasma non homogène d'un alliage d'aluminium reposant sur les résultats du papier de Hermann *et al.* [139]. Les conditions de calculs sont résumées dans le tableau II.2.5 dans lequel nous définissons la composition élémentaire de référence  $\mathcal{C}_{Al-Si-Mg-Ti} = (0,927\text{Al}, 0,067\text{Si}, 0,005\text{Mg}, 0,001\text{Ti})$ . Pour les mêmes raisons qu'en sous-section II.2.4.c, la comparaison est effectuée sur l'émission nette (sans ligne de base). Les caractéristiques radiatives, d'élargissement et de décalage Stark du doublet résonnant de Al I sont identiques aux valeurs fournies dans le papier. Sur l'intervalle spectral modélisé, KURUCZ fournit 113 transitions supplémentaires pour Al, Si, Mg et Ti (neutre et une fois ionisé) [263]. Ces transitions sont considérées sans décalage et sont élargies selon de

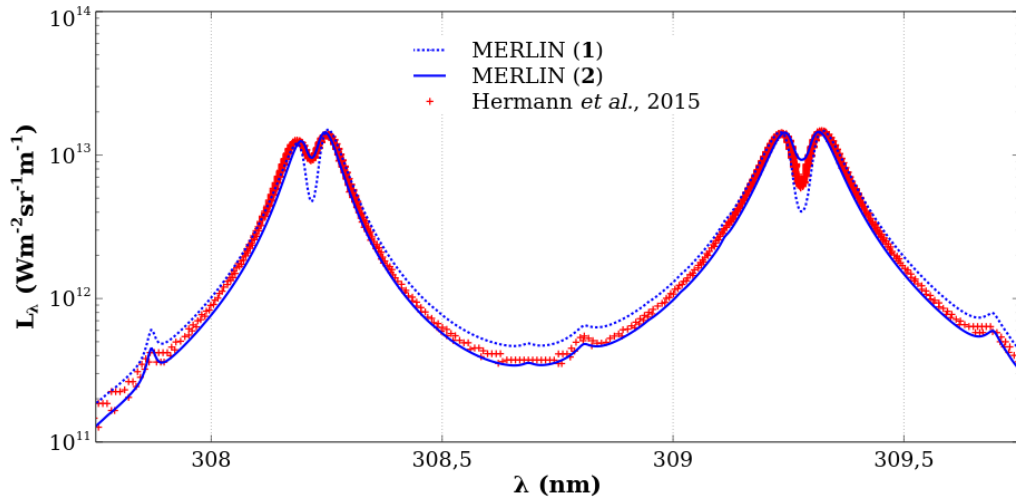
l'équation Eq. II.2.3.53 à l'exception des 4 raies Ti II 307,95 nm [308], Ti I 308,77 nm, [134], Ti II 308,90 nm [308] et Mg I 309,78 nm [122]. Les phénomènes d'élargissement pris en compte ainsi que la fonction d'appareil sont identiques à ce qui est énoncé pour la sous-section II.2.4.c. Les conditions thermodynamiques de ces couches sont définies par :

- $T_h$  : la température de translation des espèces lourdes,
- $T_{hc}$  : la température de translation des espèces lourdes dans la couche froide périphérique au plasma chaud,
- $T_{ec}$  : la température électronique de la couche froide périphérique au plasma chaud,
- et  $p_c$  : la pression dans la couche froide périphérique au plasma chaud.

La comparaison entre les spectres de Hermann *et al.* [139] et ceux calculés par MERLIN est illustrée par la figure II.2.20. L'accord est globalement satisfaisant en ce qui concerne l'élargissement et les maxima en luminance spectrale ( $\approx 5\%$ ) du cœur chaud à l'ETL. En revanche, la modélisation de l'absorption par les bords froids est plus éloignée des valeurs de référence. En effet, en s'intéressant à la transition résonnante Al I 308,21 nm ( $E_i = 0$  eV), nous remarquons que le FWHM du creusement de raie, fonction de  $n_{ec}$ , est relativement bien corrélé au calcul de Hermann *et al.* et ce quel que soit la composition du bord froid. Néanmoins, lorsque nous imposons une composition élémentaire de la couche froide identique à celle du cœur chaud (conditions de calcul **1** de la figure II.2.20) la pression totale de la couche périphérique froide est trop faible comparée aux valeurs de référence. Ceci induit un creusement trop important synonyme d'importants écarts en luminance spectrale ( $\approx 50\%$ ). En se plaçant dans les conditions de Hermann *et al.*, à savoir en considérant que la composition élémentaire de la couche périphérique n'est constituée qu'à 1% des éléments métalliques du cœur chaud (les 99% restants étant de l'air dans les proportions de la figure II.2.14), la pression totale augmente de plus d'un ordre de grandeur en effectuant une correction sur  $T_c$  (conditions de calcul **2** de la figure II.2.20). Il en résulte une réduction substantielle des écarts entre les minima de luminances de référence et calculées dans le creusement d'absorption ( $\approx 5\%$ ). Si cet écart semble satisfaisant, il convient de rester prudent dans la mesure où nous sommes contraints d'imposer une température dans la couche froide supérieure aux valeurs de référence. Ceci s'explique par le fait que MERLIN n'offre actuellement pas la possibilité de modéliser un déséquilibre thermique dans la couche froide ( $T_{hc} \neq T_{ec}$ ) contrairement aux conditions de l'article. Des révisions sur l'approche de modélisation de l'absorption de MERLIN sont actuellement en cours de développement afin d'en tenir compte.

	Hermann <i>et al.</i> [139]	MERLIN (1)	MERLIN (2)
Composition Cœur chaud (%)	$\mathcal{C}_{Al-Si-Mg-Ti}$	$\mathcal{C}_{Al-Si-Mg-Ti}$	$\mathcal{C}_{Al-Si-Mg-Ti}$
Composition Couche froide (%)	Mixte	$\mathcal{C}_{Al-Si-Mg-Ti}$	Mixte (0,99 $\mathcal{C}_{Air}$ , 0,01 $\mathcal{C}_{Al-Si-Mg-Ti}$ )
Gaz environnant	Air	-	Air
$n_e$ ( $10^{22}$ m $^{-3}$ )	1,6	1,6	1,6
$n_{ec}$ ( $10^{22}$ m $^{-3}$ )	0,2	0,2	0,2
$T_h$ ( $10^3$ K)	6,1	6,1	6,1
$T_e$ ( $10^3$ K)	6,1	6,1	6,1
$T_{hc}$ ( $10^3$ K)	4,0	4,5	5,5
$T_{ec}$ ( $10^3$ K)	4,5	4,5	5,5
$p$ (Pa)	$7 \times 10^3$	$7,36 \times 10^3$	$7,36 \times 10^3$
$p_c$ (Pa)	$4,8 \times 10^5$	$5,42 \times 10^3$	$5,86 \times 10^4$
$L_p$ ( $\mu\text{m}$ )	700	700	700
$L_c$ ( $\mu\text{m}$ )	100	100	100

**Tableau II.2.5** – Tableau récapitulatif des conditions de comparaison pour la modélisation de l'émission de l'alliage d'aluminium de la figure II.2.20.



**FIGURE II.2.20** – Émission homogène par morceau à l'ETL à l'ordre (1) autour de 308,7 nm d'un alliage Al-Si-Mg-Ti. Les conditions de calcul sont énoncées dans le tableau II.2.5. Les résultats de MERLIN (en bleu) sont comparés à ceux de Hermann *et al.* (en rouge) [139].

**En bref.** Les comparaisons présentées dans cette section ne permettent pas d'établir des conclusions complètes concernant la validation des codes CompoEq et MERLIN. Néanmoins, elles permettent d'attribuer un certain crédit aux sorties selon les conditions de modélisation considérées. En effet, concernant CompoEq, les comparaisons montrent qu'à données d'entrée équivalentes, les compositions du code sont en très bon accord avec les données de la littérature retenues pour comparaison. Des incertitudes subsistent concernant les fonctions de partition des espèces polyatomiques. En ce qui concerne MERLIN, les sorties semblent très bien corrélées dans le cadre de la modélisation d'une émission homogène et à condition d'injecter des données spectrales et d'élargissement équivalentes. En revanche, les éléments de comparaison relatifs à l'absorption par les bords froids ne permettent aucune validation. En effet, à l'heure où ce mémoire est rédigé, la couche périphérique est considérée comme étant à l'équilibre thermique avec le gaz environnant mais dans des conditions thermodynamiques différentes. Cette approche ne permet pas une comparaison complète avec notre source bibliographique qui suppose le cœur à l'ETL et la couche périphérique en déséquilibre thermique avec le gaz support.



# Absorption de photons par un milieu ionisé : THERMOPiLAE

## Sommaire

<b>II.3.1</b>	<b>Éclairement d’une impulsion laser focalisée . . . . .</b>	<b>131</b>
<b>II.3.2</b>	<b>THERMOPiLAE . . . . .</b>	<b>134</b>
II.3.2.a	Caractéristiques du plasma préformé et de la seconde impulsion . . . . .	134
II.3.2.b	Éléments relatifs à la discrétisation spatiale . . . . .	136
II.3.2.c	Couplage des processus élémentaires avec le transfert radiatif . . . . .	136
II.3.2.d	Cas-test : DP perpendiculaire ( $H, \Delta t_{1-2}$ ) = (0 mm, 150 ns) . . . . .	139

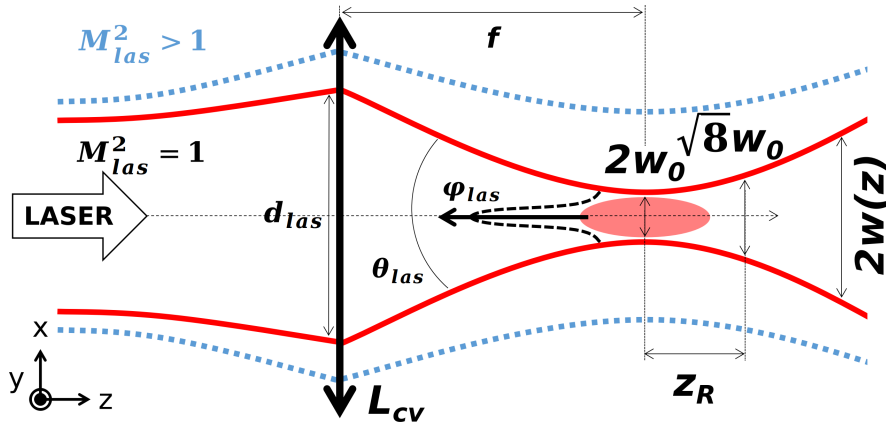
**Résumé :** Le dernier chapitre de cette seconde partie est dédié à la description d’un modèle d’absorption de photons laser par un PIL. Nous rappelons dans la première section les relations qui permettent de calculer l’éclairement de la cible par irradiation laser. Cet éclairement est une entrée du code THERMOPiLAE. Ce modèle tranche par tranche permet de simuler l’absorption d’une impulsion perpendiculaire au PIL (et donc parallèle à la surface irradiée). Il en résulte une description locale de la cinétique donnant accès à des grandeurs comme les densité et température mais aussi l’absorptivité spectrale à mesure de la propagation au sein du PIL.

## II.3.1 Éclairement d’une impulsion laser focalisée

Nous nous intéressons dans cette section à l’éclairement (ou irradiance) qui est une densité de flux d’énergie mesurée par unité de surface réceptrice (exprimée en  $\text{W m}^{-2}$ ). L’estimation est réalisée après focalisation d’une impulsion laser à la surface de l’échantillon cible. Cette grandeur est reliée à la fluence (exprimée en  $\text{J m}^{-2}$ ) par l’équation Eq. I.2.4.5 afin de prendre en compte le profil temporel de l’impulsion. Tel qu’indiqué dans le chapitre introductif I.0, chaque cible est caractérisée par un seuil de claquage. Les outils présentés dans cette section permettent d’adapter les conditions expérimentales propres à la LIBS (voir tableau I.0.1) à ce seuil.

Le socle théorique repose sur l’optique gaussienne qu’il est nécessaire d’appliquer pour la description de la propagation de faisceaux de photons cohérents tels que les faisceaux laser. En effet, l’optique géométrique ne permet pas de décrire la focalisation de faisceaux divergents tels que les faisceaux laser. Le lecteur est invité à consulter le papier de Sun *et al.* [305] qui offre une vision très pédagogique du comportement des faisceaux gaussiens après focalisation. En complément de la figure II.3.1, nous pouvons nous référer à la figure I.0.1 pour rappel de la situation physique. Nous notons  $w(z)$  le rayon de l’impulsion laser. Après passage d’une lentille convergente,  $w$  tend à diminuer pour atteindre un minimum en  $z = 0$  appelé *waist* et noté  $w_0$ . La suite de sa trajectoire mène à une ré-augmentation au fur et à mesure de la propagation du rayon du faisceau. Ce comportement est décrit par l’équation :

$$w(z, w_0, z_R) = w_0 \times \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \tag{Eq. II.3.1.1}$$



**FIGURE II.3.1** – Schéma en coupe de la transmission d'une impulsion laser par une lentille convergente. Le cas idéal d'un profil gaussien ( $M_{las}^2 = 1$ ) est indiqué en rouge. Les dimensions indiquées en noir correspondent à ce cas idéal. Le cas expérimental ( $M_{las}^2 > 1$ ) est représenté en bleu.

Dans cette équation intervient la longueur de Rayleigh  $z_R$  (exprimée en m) définie par :

$$w(z = z_R, w_0) = \sqrt{2}w_0 \quad (\text{Eq. II.3.1.2})$$

La grandeur  $w_0$  peut être estimée aussi bien avant (nous parlons de *waist* objet) qu'après (*waist* image) la lentille. Nous nous intéressons ici à ce dernier, le *waist* objet se trouvant généralement à l'intérieur de la cavité laser. La valeur du *waist* image est décrite par l'équation

$$w_0 = M_{las}^2 \frac{\lambda_{las}}{\pi \theta_{las}} \quad (\text{Eq. II.3.1.3})$$

Lorsque le paramètre d'écart au comportement gaussien vaut  $M_{las}^2 = 1$ , nous sommes dans le cas idéal gaussien. Expérimentalement, cette valeur est très rarement proche de l'unité (voir figure II.3.1). Généralement, pour des sources laser de très bonne qualité, nous mesurons  $3 < M_{las}^2 < 6$ . Dans la littérature, la valeur de  $M_{las}^2$  (aussi appelé *M-square* ou *beam quality factor*) est communément donnée (très peu d'auteurs fournissent  $M_{las} = \sqrt{M_{las}^2}$ ). La distribution spectrale en longueur d'onde laser  $\lambda_{las}$  n'est expérimentalement pas infiniment fine et généralement gaussienne. Faire l'hypothèse d'une distribution de Dirac est raisonnable dans le cadre des calculs d'éclairement. Le dernier paramètre de cette équation est la divergence laser  $\theta_{las}$  qui quantifie l'accroissement du rayon à mesure de la propagation. Les constructeurs ne donnent généralement qu'une valeur maximale, ce qui est limitant pour obtenir une valeur précise de l'éclairement. Cette valeur doit donc être expérimentalement déterminée pour chaque source. Dans l'équation Eq. II.3.1.1,  $z_R$  est défini par :

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda_{las}} \quad (\text{Eq. II.3.1.4})$$

Nous remarquons que la longueur de Rayleigh est fonction du *waist*, lui-même fonction de la divergence  $\theta_{las}$ . Le manque de précision sur cette dernière engendre donc aussi une erreur sur  $z_R$ .

La densité de flux à une distance  $z$  du *waist* en un point  $(x, y)$  quelconque de la surface de l'échantillon est calculée par la relation :

$$\varphi(x, y, z, t) = \varphi_{las} \times \exp\left(-2 \frac{x^2 + y^2}{w(z, w_0, z_R)^2}\right) \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_{las}}\right)^2\right] \quad (\text{Eq. II.3.1.5})$$

Cette expression fait intervenir la densité de flux maximale (crête)  $\varphi_{las}$  qui est reliée à la fluence maximale  $F_{las,m}$  par l'équation :

$$F_{las,m} = \frac{2E_{las}}{\pi w_0^2} \approx \varphi_{las} \times \tau_{las} \quad (\text{Eq. II.3.1.6})$$

où  $E_{las}$  est l'énergie de l'impulsion laser. Le passage de l'équation Eq. II.3.1.5 à l'équation Eq. II.3.1.6 nécessite une intégration temporelle. Nous pouvons exprimer la densité de flux crête par :

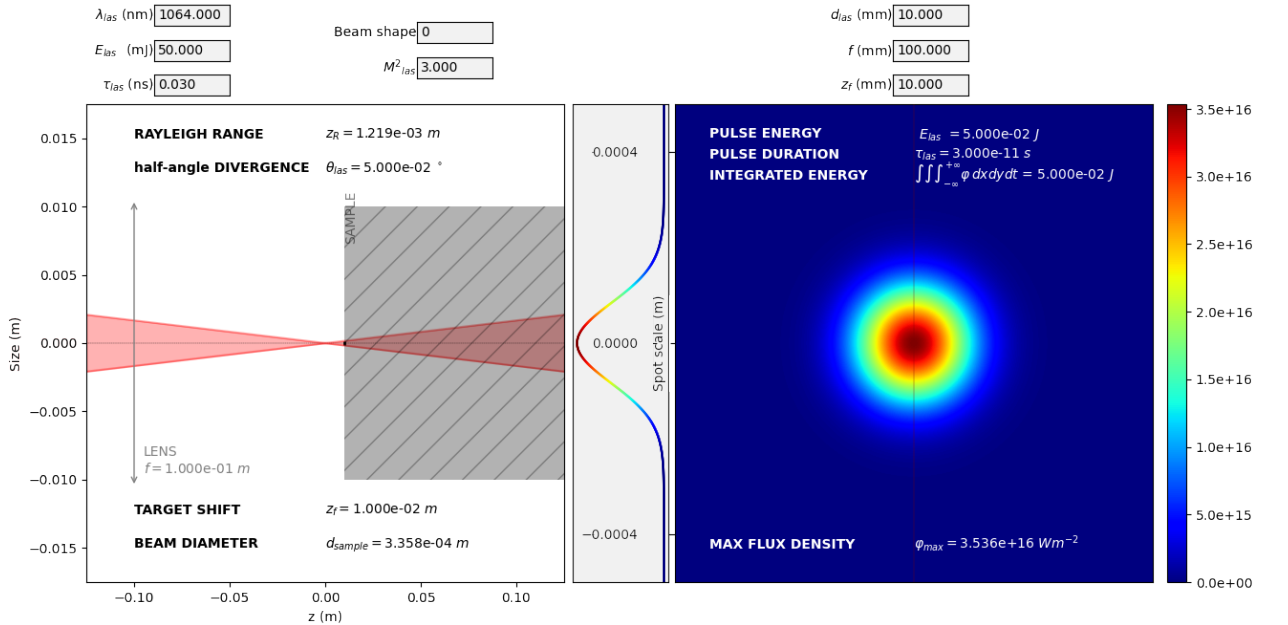
$$\varphi_{las} = \frac{2F_{las,m}}{\tau_{las}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (\text{Eq. II.3.1.7})$$

Nous avons développé un outil interfacé permettant d'estimer l'éclairement laser. Cet outil nécessite de connaître certaines caractéristiques de la source laser (à savoir  $\lambda_{las}$ ,  $E_{las}$ ,  $\tau_{las}$ ,  $M_{las}^2$ ) mais aussi certaines conditions expérimentales telles que  $d_{las}$  (le diamètre apparent en entrée de la lentille convergente  $L_{cv}$ ),  $f$  la distance focale de la lentille  $L_{cv}$  utilisée mais aussi  $z_f$  la distance (algébrique) séparant le *waist* de la surface irradiée. Un dernier aspect est de caractériser la nature de la distribution spatiale d'énergie dans le faisceau laser. En effet, l'outil permet d'estimer l'éclairement pour des profils gaussien ou uniforme. Afin de décrire la propagation, une valeur de la divergence est nécessaire (voir équations Eq. II.3.1.1, Eq. II.3.1.3 et Eq. II.3.1.4). Dans le cadre de ce modèle, nous faisons l'hypothèse d'un stigmatisme approché (aussi appelé approximation de Gauss). Celle-ci consiste à définir la divergence par l'équation :

$$\frac{d_{las}}{2f} = \tan(\theta_{las}) \approx \theta_{las} \quad (\text{Eq. II.3.1.8})$$

Nous supposons ainsi que le *waist* image est suffisamment faible pour le considérer confondu avec l'axe optique (selon  $z$  sur la figure II.3.1) et que l'élargissement du faisceau à mesure de sa propagation est linéaire. Ceci revient géométriquement à considérer un triangle rectangle permettant de justifier la relation Eq. II.3.1.8. Cette approximation semble raisonnable dans la mesure où un grand nombre d'auteurs la font. En effet, l'outil permet de retrouver des valeurs d'éclairement de la littérature, notamment celles de Phuoc *et al.* [246], de Schwarz *et al.* [274], ou encore de Vogel *et al.* [329].

Nous donnons en figure II.3.2 un aperçu du rendu de cet outil interfacé. Nous prenons ici l'exemple d'une impulsion gaussienne IR picoseconde avec les spécificités suivantes :  $\lambda_{las} = 1064$  nm,  $E_{las} = 50$  mJ,  $\tau_{las} = 30$  ps et  $M_{las}^2 = 3$  (valeur typique pour une source laser de qualité). Les caractéristiques de focalisation sont définies de telle sorte que :  $d_{las} = 10$  mm,  $f = 100$  mm et  $z_f = 10$  mm.



**FIGURE II.3.2** – Rendu de l'outil interfacé d'estimation de l'éclairement laser focalisé. Les entrées de l'utilisateur sont réalisées en haut. Un schéma de la situation expérimentale (à gauche) ainsi que la répartition d'éclairement (à droite) sont générés en temps réel. Les paramètres indiqués mènent ici à une densité de flux crête  $\varphi_{las} \approx 3,5 \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$ .



Cette dernière valeur indique que nous supposons une erreur sur le positionnement de la surface de la cible par rapport au *waist* de 10%. Expérimentalement, l'incertitude sur le positionnement est inférieure. Dans ces conditions, nous obtenons une longueur de Rayleigh  $z_R \approx 1,22$  mm associée à une divergence laser  $\theta_{las} \approx 0,1$  mrad. Le diamètre de la tache laser à la surface de la cible est estimé à  $\approx 336$   $\mu\text{m}$ . L'éclairement laser résultant de ces paramètres est  $\varphi_{las} \approx 3,5 \times 10^{16}$   $\text{W m}^{-2}$ . Notons qu'une vérification de la conservation de l'énergie est réalisée à chaque compilation (voir figure II.3.2 en haut à droite). D'autre part, lorsqu'un calcul est réalisé pour un faisceau dont la répartition énergétique est uniforme (*top hat*), aucune atténuation matérielle n'est prise en compte. Nous considérons donc que l'appareillage optique permettant le *beam shaping* présente une transmission unitaire. Il en résulte une surestimation des valeurs de l'éclairement laser.

**En bref.** Selon les caractéristiques de l'impulsion laser, adapter les conditions de focalisation permet de contrôler le processus d'ablation qui est lié à l'éclairement de la surface. À l'aide de calculs très simples et si toutes les entrées sont connues et/ou mesurées, il est possible de prédire précisément la valeur de cet éclairement laser focalisé.

## II.3.2 THERMOPiLAE

L'augmentation de l'intensité d'une raie spectrale susceptible d'être exploitée pour diagnostiquer un PIL est majoritairement conditionnée par celle de la densité de population du niveau supérieur de la transition considérée (voir équation Eq. II.2.3.35). Cette augmentation peut être obtenue par :

- augmentation de la quantité de matière totale présente dans le plasma,
- augmentation de la température d'excitation du plasma à masse constante,
- augmentation concomitante de la masse du plasma et de la température d'excitation.

L'augmentation de la masse du plasma n'est pas souhaitable car elle est le fruit d'une augmentation du taux d'ablation, et donc d'une dégradation de la résolution spatiale de description profilométrique. Seule l'augmentation de la température d'excitation est ainsi souhaitable. Cette augmentation peut être obtenue par un dépôt d'énergie supérieure. Cette piste n'est pas intéressante car elle conduit également à une augmentation du taux d'ablation. C'est en ce sens que le dépôt d'une seconde impulsion laser est intéressant. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'un gaz d'électrons absorbe très facilement la lumière par IB (voir sous-section II.1.2.a) si l'irradiance est suffisamment élevée. Les électrons étant nombreux dans un plasma produit par une première impulsion, l'absorption peut être optimisée selon l'énergie de la seconde impulsion et le décalage temporel par rapport à la première impulsion.

Afin de compléter les expériences DP présentées dans le chapitre III.6 et dans l'objectif de les interpréter, un code simulant l'interaction entre cette seconde impulsion et un plasma auparavant formé par une première impulsion a été développé : THERMOPiLAE. En l'état actuel de son développement, il est pleinement opérationnel. Cette seconde section est dédiée à sa description. Nous commençons par donner des éléments relatifs aux conditions initiales. Nous développons ensuite le couplage avec le transfert radiatif des processus élémentaires impliqués. Enfin, nous présentons les résultats obtenus dans le cadre d'un cas test représentatif des conditions expérimentales mises en œuvre lors des campagnes de mesures DP en configuration perpendiculaire (section III.6.1).

### II.3.2.a Caractéristiques du plasma préformé et de la seconde impulsion

L'absorption de la seconde impulsion s'effectue au travers d'un plasma ayant été formé par dépôt d'une première impulsion laser sur une surface solide. L'aluminium, beaucoup étudié jusqu'à présent au laboratoire, fait l'objet de nombreux articles dans la littérature et a été choisi comme cas-test. La notation  $\Delta t_{1-2}$  correspond au décalage temporel entre les deux impulsions comme nous l'avons

défini dans la sous-section I.3.3.b. Nous supposons qu'à l'instant  $t = \Delta t_{1-2}$  mesuré par rapport à sa création par la première impulsion où la seconde impulsion commence à interagir avec lui, le plasma est à l'ETL. S'étant ainsi suffisamment relaxé, son expansion est notable et les gradients des propriétés qui le caractérisent doivent être pris en compte.

Le papier de Sakka *et al.* [267] décrit les caractéristiques électroniques d'un PIL d'aluminium dans des conditions voisines des nôtres. Nous notons  $R_p$  le rayon du plasma au moment où la seconde impulsion commence à interagir. La densité électronique est pilotée par

$$n_e(H, z) = n_e(H, 0) e^{-\left(\frac{z}{\sigma_e}\right)^2} \quad (\text{Eq. II.3.2.9})$$

où l'axe ( $z'/z$ ) est parallèle à la surface de l'échantillon et confondu avec l'axe optique de la seconde impulsion. Celui-ci est situé à une distance  $H$  de la surface de l'échantillon. La variable  $z$  varie sur l'intervalle  $[-z_{max}, +z_{max}]$  avec  $z_{max} = \sqrt{R_p^2 - H^2}$  (voir figure II.3.3). Dans l'équation (Eq. II.3.2.9),  $\sigma_e$  est le paramètre de la distribution spatiale de la densité électronique, autrement dit la longueur caractéristique de cette distribution à la distance  $H$  de l'échantillon. Dans nos conditions, ce paramètre est proche de 1 mm.

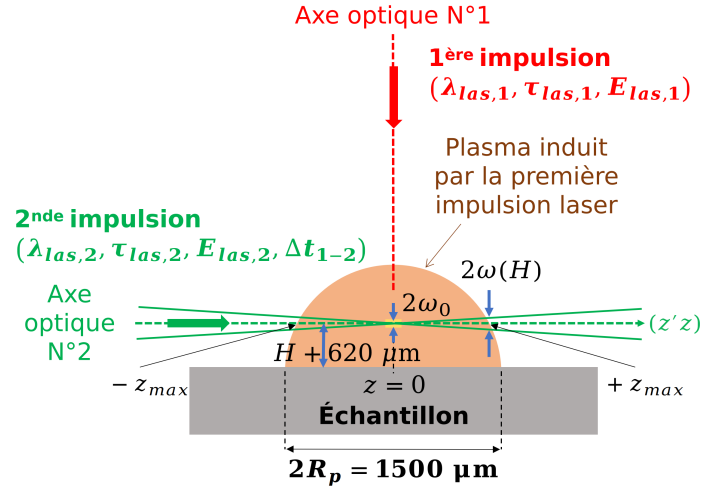


FIGURE II.3.3 – Situation physique traitée par le code THERMOPiLAE.

La température présente elle aussi des gradients. L'hypothèse est faite que dans les conditions présentes le plasma est à l'ETL. Pakhal *et al.* [238] indiquent que la température électronique est pilotée par la même valeur du paramètre de distribution  $\sigma_e$  et respecte l'équation

$$T_e(H, z) = T_e(H, 0) e^{-\left(\frac{z}{\sigma_e}\right)^2} \quad (\text{Eq. II.3.2.10})$$

Les instants auxquels la seconde impulsion commence son interaction avec le plasma sont assez proches de l'instant de sa création. Nous pouvons donc supposer que l'air ambiant proche de la zone d'interaction laser-matière a simplement été chassé par le plasma en expansion sans que les phénomènes de diffusion aient eu le temps de se produire. Dans ces conditions, le plasma est alors formé d'aluminium sous forme atomique et ionique ainsi que d'électrons. Les niveaux de température après absorption de la seconde impulsion restent inférieurs à quelques  $10^5$  K et l'énergie d'ionisation de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  avoisinant les  $\approx 120$  eV, seules les espèces  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Al}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont prises en compte. Pour les expressions qui suivent, cela est pris en compte en considérant  $j_{max} = 3$ . Le plasma étant supposé à l'ETL, la donnée locale du couple  $(n_e, T_e)$  suffit pour en déterminer la composition. Les calculs en rapport sont réalisés selon la procédure décrite dans la section II.2.2 du chapitre II.2 consacrée à la description de MERLIN.

La seconde impulsion laser est de type nanoseconde. Sa durée, sa longueur d'onde ainsi que son énergie sont respectivement notées  $\tau_{las,2}$ ,  $\lambda_{las,2}$ ,  $E_{las,2}$ . Elle est délivrée par une source dont le facteur de qualité vaut  $M_{las,2}^2$  générant un faisceau de diamètre  $d_{las,2}$  sur la lentille de focale  $f$ . Celui-ci converge vers le centre du plasma préformé par la première impulsion conformément aux équations Eq. II.3.1.3 et Eq. II.3.1.8. Le rayon du *waist* objet de l'impulsion N° 2 est alors défini par :

$$\omega_0[\text{Impulsion N° 2}] = \frac{2 M_{las,2}^2 \lambda_{las,2} f}{\pi d_{las,2}} \quad (\text{Eq. II.3.2.11})$$

Les valeurs de  $z_R$  (voir équation Eq. II.3.1.4) sont assez grandes face au rayon  $R_p$  du plasma de sorte que le faisceau peut être considéré comme quasiment cylindrique à la traversée du plasma pré-formé. L'impulsion présente un profil temporel gaussien décrit selon l'équation Eq. II.3.1.5.

### II.3.2.b Éléments relatifs à la discrétisation spatiale

D'un point de vue spatial, le second faisceau laser présente aussi une répartition d'irradiance gaussienne. Celle-ci est donc non uniforme et aussi pilotée par l'équation Eq. II.3.1.5. L'absorption s'effectue donc également de manière non uniforme. Cette absorption est due à la MPI et à l'IB (voir section II.1.2). Ces processus élémentaires sont non linéaires vis-à-vis respectivement de l'irradiance laser et de la densité électronique de sorte que l'interaction laser-matière est négligeable en périphérie du faisceau : l'essentiel se produit donc au voisinage du centre. D'autre part, l'observation de la zone d'absorption s'effectue avec une résolution spatiale radiale insuffisante pour distinguer le centre de la périphérie. Enfin, l'émission de lumière analysée par spectroscopie est très majoritairement due aux zones les plus chaudes, donc à la zone centrale. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que la partie centrale du faisceau conditionne l'interaction et l'observation.

Afin de simplifier les explications qui suivent, nous considérons un système de coordonnées polaires pour décrire la répartition d'irradiance. La coordonnée radiale est notée  $r$  de manière à ce que  $\varphi_{las,2}(x, y, z, t) = \varphi_{las,2}(r, \theta, z, t)$ . Nous supposons une symétrie axiale de telle sorte que la dépendance en  $\theta$  n'ait pas été considérée. Nous définissons le rayon caractéristique  $r_0$  correspondant à la partie centrale du faisceau. En  $r = r_0 \approx 0, 2\omega_0$ , l'irradiance laser n'est plus que d'environ 95% de l'irradiance centrale et la puissance passant sur la zone  $[0, r_0]$  est alors d'environ 90% de la puissance totale délivrée par la source. Nous avons donc considéré que la partie utile du faisceau correspond à l'intervalle  $[0, r_0]$ .

Le long de l'axe ( $z'z$ ) selon lequel la seconde impulsion laser se propage (voir figure II.3.3), les photons qui la composent se retrouvent progressivement absorbés par le plasma produit par la première impulsion. L'irradiance laser dépend donc de  $z$ . Il est donc nécessaire de discrétiser la situation le long de l'axe ( $z'z$ ). Nous notons  $dz$  la largeur de la cellule élémentaire ainsi définie. Son rayon est  $r_0$ .

### II.3.2.c Couplage des processus élémentaires avec le transfert radiatif

La cellule élémentaire contient une certaine quantité de plasma composée d'atomes, d'ions et d'électrons. La présence de photons en densité importante (résultant de la forte irradiance délivrée par la source N° 2) induit l'absorption d'une partie de ces photons et par conséquent le dépôt d'énergie dans la cellule. Au passage de la cellule, les photons du faisceau sont alors moins nombreux, ce qui atténue l'irradiance  $\varphi_{las,2}$  au niveau de la cellule suivante. Il est donc nécessaire de coupler le bilan d'énergie de chaque cellule à l'équation de transfert radiatif.

### II.3.2.c.1 Ionisation multiphotonique

L'ionisation multiphotonique est le processus conduisant à l'ionisation d'un atome ou d'un ion déjà formé par absorption de plusieurs photons (voir sous-section II.1.2.b). L'efficacité de ce processus élémentaire décroît très rapidement à mesure que le nombre de photons absorbés augmente. Ainsi, il finit par ne plus jouer aucun rôle si l'énergie d'ionisation de l'atome ou de l'ion est trop importante. L'ionisation de l'atome d'aluminium nécessite 5,99 eV. Pour un rayonnement à 532 nm (2,33 eV), l'ionisation fait donc intervenir 3 photons. L'énergie d'ionisation de l'ion  $\text{Al}^+$  nécessite 18,83 eV. Il faut donc 9 photons. Nous pouvons donc considérer l'ionisation multiphotonique comme jouant un rôle uniquement par le processus



où  $\nu_{las,2}$  est la fréquence des photons laser de la seconde impulsion. Le taux du processus (Eq. II.3.2.12) vaut

$$k_{MPI}(z, t) = \sigma_{MPI}^{(3h\nu_{las,2})} \varphi_{las,2}^3(z, t) \quad (\text{Eq. II.3.2.13})$$

où  $\sigma_{MPI}^{(3h\nu_{las,2})}$  est la section efficace d'ionisation multiphotonique à 3 photons. Cette section efficace, exprimée en  $\text{m}^6 \text{W}^{-3} \text{s}^{-1}$ , est donnée, selon Müsing *et al.* [228], par

$$\sigma_{MPI}^{(3h\nu_{las,2})} = \frac{c}{2\lambda_{las,2}} \left[ \frac{\sigma_{MPI}^{(1h\nu_{las,2})} \lambda_{las,2}^2}{h c^2} \right]^3 \quad (\text{Eq. II.3.2.14})$$

où  $\sigma_{MPI}^{(1h\nu_{las,2})}$  est la section efficace d'ionisation multiphotonique ramenée à un photon. Celle-ci est déterminée à partir des résultats expérimentaux de Park *et al.* [243] pour l'aluminium :

$$\sigma_{MPI}^{(1h\nu_{las,2})} = 7,69 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \quad (\text{Eq. II.3.2.15})$$

La section efficace d'ionisation multiphotonique (Eq. II.3.2.14) étant déduite, le taux (Eq. II.3.2.13) permet de déterminer la vitesse d'augmentation du nombre d'électrons par unité de volume :

$$\begin{aligned} \left( \frac{dn_e(z, t)}{dt} \right)_{MPI} &= \left( \frac{dn_{\text{Al}^+}(z, t)}{dt} \right)_{MPI} \\ &= - \left( \frac{dn_{\text{Al}}(z, t)}{dt} \right)_{MPI} \\ &= k_{MPI}(z, t) \left\{ n_{\text{Al}}(z, t) - \frac{n_{\text{Al}^+}(z, t) n_e(z, t)}{K_{io}(z, t)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{Eq. II.3.2.16})$$

où

$$K_{io}(z, t) = \frac{2 Q_{\text{Al}^+}(T_e)}{Q_{\text{Al}}(T_e)} \left( \frac{2 \pi m_e k_B T_e(z, t)}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{io}(\text{Al})}{k_B T_e(z, t)}} \quad (\text{Eq. II.3.2.17})$$

est la constante d'équilibre d'ionisation-recombinaison donnée par la loi de Saha (équation Eq. II.2.2.9 de la sous-section II.2.2.b). Les ions ainsi produits participent à l'augmentation de l'énergie volumique là où l'absorption a lieu. Cette énergie volumique vaut en effet

$$e(z, t) = \frac{3}{2} k_B T_e(z, t) n_e(z, t) + \sum_{j=0}^{j_{max}} \left\{ \frac{3}{2} k_B T_e(z, t) + \bar{E}_j(z, t) + (1 - \delta_{j,0}) E_{io}^{0 \rightarrow j} \right\} n_{\text{Al}^{j+}}(z, t) \quad (\text{Eq. II.3.2.18})$$

avec

$$\bar{E}_j(z, t) = \sum_{k=0}^{k_{max}} g_{k,j} (E_{k,j} - E_{0,j}) e^{-\frac{E_{k,j}}{k_B T_e(z, t)}} \quad (\text{Eq. II.3.2.19})$$

l'énergie d'excitation moyenne faisant intervenir les différents niveaux d'énergie d'excitation  $E_{k,j}$  dégénéré  $g_{k,j}$  fois de l'espèce  $j$  considérée. L'hypothèse faite ici est que l'excitation est à l'équilibre avec la translation des électrons.

### II.3.2.c.2 Bremsstrahlung inverse

Les électrons présents absorbent par Bremsstrahlung inverse les photons de l'impulsion selon le processus (voir sous-section II.1.2.a) :

$$\text{Al}^{j+} + e^- \left( \frac{1}{2} m_e u_e^2 \right) + (n+1) h\nu_{las,2} \rightarrow \text{Al}^{j+} + e^- \left( \frac{1}{2} m_e u_e'^2 > \frac{1}{2} m_e u_e^2 \right) + n h\nu_{las,2} \quad (\text{Eq. II.3.2.20})$$

où l'énergie cinétique électronique augmente. Selon l'état d'ionisation  $j$  du partenaire  $\text{Al}^{j+}$ , ce phénomène élémentaire est plus ou moins efficace. La section efficace de Bremsstrahlung inverse (exprimée en  $\text{m}^5$ ) vaut

- pour les neutres

$$\sigma_{IB}^{(j=0)}(z, t) = \left( 1 + \frac{3 k_B \lambda_{las,2}}{hc} \right) \sqrt{\frac{3 k_B}{m_e} \left[ T_e(z, t) + \frac{2hc}{3 k_B \lambda_{las,2}} \right]} \frac{\sigma_c^{\text{Al}}}{12 m_e c^3 \pi^2 \epsilon_0 e^2} \lambda_{las,2}^2 \quad (\text{Eq. II.3.2.21})$$

- pour les ions

$$\sigma_{IB}^{(j \neq 0)}(z, t) = \frac{4}{3} \frac{G}{h c^4 m_e} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi}{3 m_e k_B T_e(z, t)}} \lambda_{las,2}^3 \quad (\text{Eq. II.3.2.22})$$

où  $\sigma_c^{\text{Al}}$  est la section efficace de collision élastique  $e^-/\text{Al}$  exprimée en  $\text{m}^2$  et  $G$  un facteur de Gaunt. Les valeurs  $\sigma_c^{\text{Al}} = 7 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  et  $G = 1$  ont été considérées [220].

En tenant compte du Bremsstrahlung direct à la même longueur d'onde qui constitue une variante à l'émission stimulée mais non relative à une transition lié-lié, le coefficient d'absorption (exprimé en  $\text{m}^{-1}$ ) est alors

$$\kappa_{IB}(z, t) = \left( 1 - e^{-\frac{hc}{\lambda_{las,2} k_B T_e(z, t)}} \right) \sum_{j=0}^{j_{max}} \sigma_{IB}^{(j)}(z, t) n_e(z, t) n_{\text{Al}^{j+}}(z, t) \quad (\text{Eq. II.3.2.23})$$

D'un point de vue statistique, l'augmentation individuelle de l'énergie cinétique électronique intervenant dans le processus (Eq. II.3.2.20) entraîne une augmentation de la température électronique  $T_e$ . Les taux de collision sont donc modifiés, ce qui induit un déséquilibre chimique qui conduit à une modification de la composition.

### II.3.2.c.3 Effets collisionnels induits par le dépôt d'énergie

L'excitation électronique est supposée se relaxer selon des temps caractéristiques très courts et être en permanence pilotée par une distribution de Boltzmann à la température  $T_e(z, t)$ . La variation de la composition résulte de la cinétique induite par les processus d'ionisation par impact électronique



et de recombinaison à 3 corps



Cela est abordé en sous-section II.1.1.a. Voronov [333] donne les paramètres permettant de calculer le taux d'ionisation  $k_e^{j \rightarrow j+1}(z, t)$  (exprimé en  $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) du processus (Eq. II.3.2.24). Le taux  $k_e^{j+1 \rightarrow j}(z, t)$  de recombinaison à trois corps (Eq. II.3.2.25) en est déduit par application du principe du bilan détaillé faisant intervenir la constante d'équilibre de Saha  $K_{io}(z, t)$  (Eq. II.3.2.17). La variation par unités de temps et de volume du nombre d'électrons et d'ions présents vaut alors

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{dn_e(z, t)}{dt} \right)_{Coll.} &= \left( \frac{dn_{Al^{(j+1)+}}(z, t)}{dt} \right)_{Coll.} \\
 &= - \left( \frac{dn_{Al^{j+}}(z, t)}{dt} \right)_{Coll.} \\
 &= k_e^{j \rightarrow j+1}(z, t) \left\{ n_{Al^{j+}}(z, t) - \frac{n_{Al^{(j+1)+}}(z, t) n_e(z, t)}{K_{io}(z, t)} \right\}
 \end{aligned} \tag{Eq. II.3.2.26}$$

#### II.3.2.c.4 Transfert radiatif

Les phénomènes de diffusion sont négligés. L'ionisation multiphotonique et le Bremsstrahlung inverse sont par conséquent les seuls phénomènes élémentaires responsables de l'atténuation de l'irradiance de l'impulsion le long de l'axe ( $z'$ ). Au passage d'une cellule  $dz$ , cette atténuation est calculée selon

$$\begin{aligned}
 d\varphi_{las,2}(z, t) &= d\varphi_{las,2}^{MPI+IB}(z, t) \\
 &= d\varphi_{las,2}^{MPI}(z, t) + d\varphi_{las,2}^{IB}(z, t) \\
 &= -3h\nu_{las,2} \sigma_{MPI}^{(3h\nu_{las,2})} \varphi_{las,2}^3(z, t) n_{Al}(z, t) dz - \varphi_{las,2}(z, t) \kappa_{IB}(z, t) dz
 \end{aligned} \tag{Eq. II.3.2.27}$$

L'énergie cédée par l'impulsion est alors communiquée au mélange atomes-ions-électrons du plasma de sorte que la variation de l'énergie volumique du plasma dans la cellule est pilotée par

$$\frac{de(z, t)}{dt} = \frac{d\varphi_{las,2}^{MPI+IB}(z, t)}{dz} \tag{Eq. II.3.2.28}$$

#### II.3.2.d Cas-test : DP perpendiculaire ( $H, \Delta t_{1-2}$ ) = (0 mm, 150 ns)

Les bases théoriques étant définies, nous présentons les résultats obtenus après avoir donné quelques éléments relatifs à la résolution.

##### II.3.2.d.1 Détails relatifs à la résolution

Compte tenu des éléments donnés plus haut, le problème est spatio-temporel et fait intervenir les inconnues suivantes :

- $n_e(z, t)$
- $T_e(z, t)$
- $n_{Al^{j+}}(z, t)$  pour  $j \in [0, j_{max} = 3]$

Nous définissons  $N_c$  comme étant le nombre de cellules le long de l'axe ( $z'$ ). Ce nombre conditionne donc la discrétisation avec laquelle la description spatio-temporelle de l'absorption est réalisée. Il convient de tenir compte du fait que le nombre de cellules conditionne le nombre total d'inconnues. Pour une valeur quelconque de  $N_c$ , nous avons  $N_c(j_{max} + 3)$  inconnues. Les équations différentielles (Eq. II.3.2.17), (Eq. II.3.2.27), (Eq. II.3.2.28) et (Eq. II.3.2.28) permettent de résoudre le problème. Le solveur d'équations différentielles ordinaires non linéaires couplées DVODE [36] est mis en œuvre sur la grille constituée des  $N_c$  cellules considérées. Une valeur initiale de  $dz$  est choisie, menant à une valeur initiale raisonnable du nombre  $N_c$ . Les calculs sont alors réalisés librement par le solveur du point de vue temporel au cours desquels il choisit selon ses critères internes de convergence le pas temporel le plus adapté à la raideur numérique instantanée. Un deuxième calcul est ensuite réalisé avec une augmentation raisonnable du nombre  $N_c$  de cellules, donc avec une diminution de la valeur de  $dz$ . L'irradiance émergente est alors comparée au résultat obtenu à l'issue du premier calcul. Ce processus itératif est mené jusqu'à ce que l'irradiance émergente devienne très faiblement

dépendante du nombre  $N_c$  de cellules. Selon les conditions d'irradiance, ce nombre est typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines. En pratique, pour les cas de figure étudiés, un nombre de cellules  $N_c = 41$  s'est avéré suffisant pour obtenir une convergence satisfaisante. L'intérêt de considérer un nombre impair de cellules réside dans le fait d'en disposer d'une coïncidant avec le centre du plasma, là où des mesures ont été réalisées. La comparaison simulation-expériences s'en trouve alors facilitée.

### II.3.2.d.2 Résultats obtenus

Nous nous sommes intéressés à plusieurs situations expérimentales. Nous nous concentrons ici sur le cas-test caractérisée par les paramètres suivants :

- $\lambda_{las,2} = 532$  nm,
- $H = 0$  mm et  $\Delta t_{1-2} = 150$  ns (expérience N° 1 du tableau III.6.1),
- $n_e(H, 0) = 6 \times 10^{23}$  m<sup>-3</sup> (mesure expérimentale présentée en figure III.6.6),
- $T_e(H, 0) = 10000$  K (compte tenu des mesures de Sobral *et al.* [290]).

Les distributions initiales considérées en densité électronique (et en ions Al<sup>+</sup> par électroneutralité) ainsi qu'en température électronique sont respectivement représentées en figures II.3.4 et II.3.5.

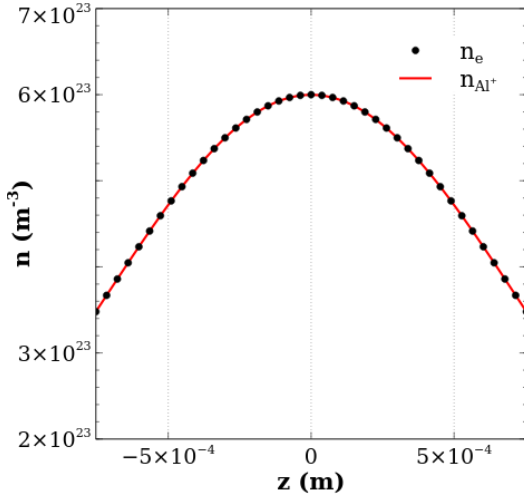


FIGURE II.3.4 – Distribution initiale des densités en e<sup>-</sup> et Al<sup>+</sup>.

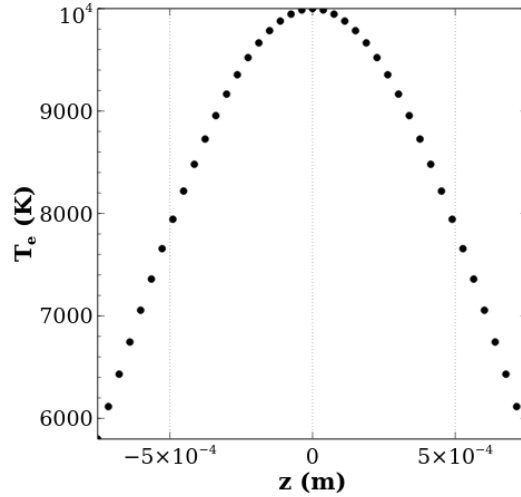
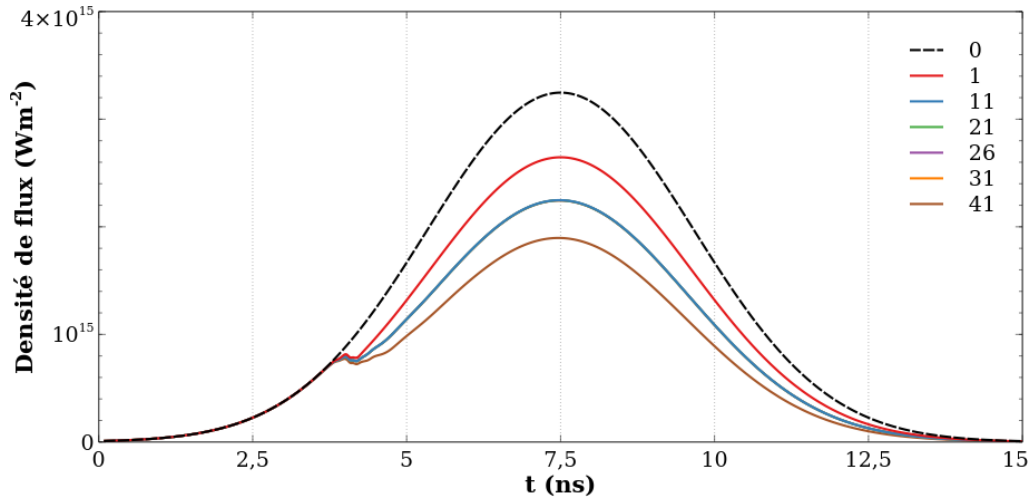


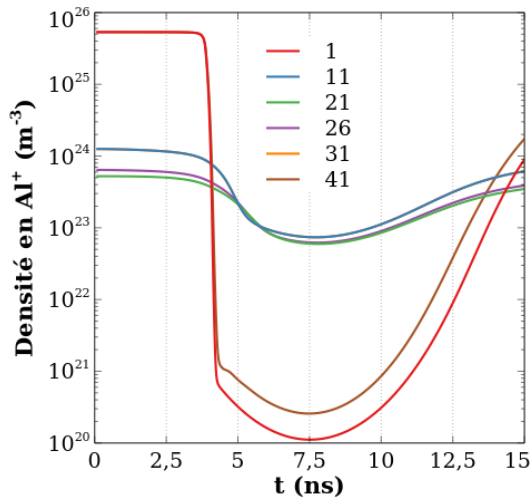
FIGURE II.3.5 – Distribution initiale de la température électronique.

L'impulsion pénètre le plasma selon une évolution temporelle indiquée par la courbe '0' (pointillés noirs) de la figure II.3.6. Les distributions ont spatialement convergé avec une discrétisation en 41 cellules de largeur identique. Pour l'ensemble des figures qui suivent dans ce chapitre, les légendes indiquent le numéro de la cellule considérée. Le code couleur est volontairement cohérent d'une figure à l'autre afin de faciliter la lecture.

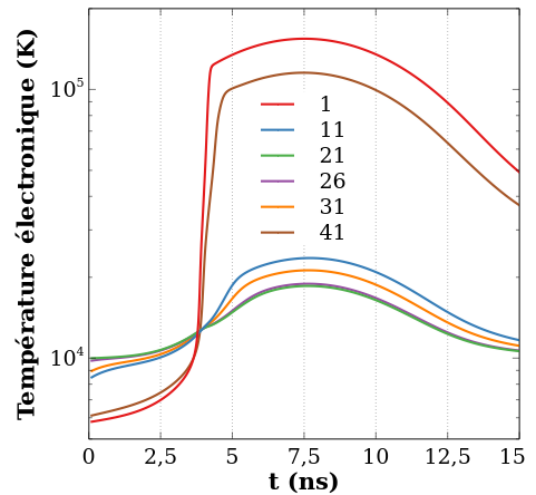
La figure II.3.7 illustre l'évolution en fonction du temps de la densité en aluminium neutre dans chaque cellule. Nous constatons le pompage très intense assuré par l'impulsion laser sur les bords du plasma où cette densité en neutres est la plus importante. Ce pompage est légèrement plus marqué du côté où l'impulsion pénètre dans le plasma (cellule  $i = 1$ ) qu'à l'opposé (cellule  $i = 41$ ) en raison de l'atténuation du faisceau résultant de son parcours sur le diamètre du plasma. Dans la partie centrale du plasma (cellules  $i = 21$ ), cet effet est beaucoup moins prononcé. Une analyse détaillée montre que l'absorption est essentiellement due au Bremsstrahlung inverse et que l'ionisation multiphotonique joue un rôle mineur. Le plasma y est en fait suffisamment ionisé pour que les photons soient principalement absorbés par Bremsstrahlung inverse.



**FIGURE II.3.6** – Évolution temporelle de la densité de flux d'énergie émergent de la cellule  $i$  indiquée en légende.  $i = 0$  correspond à l'irradiance du plasma imposé par la source sur la première cellule.



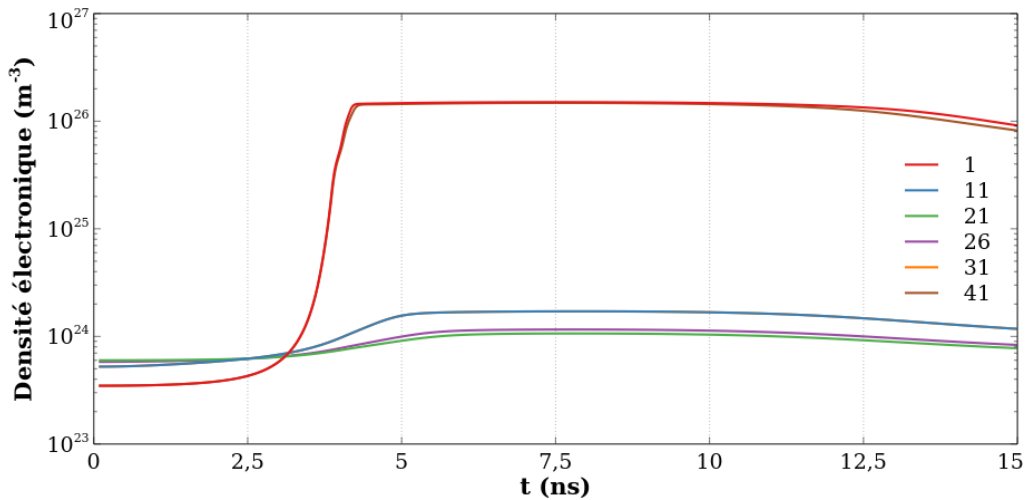
**FIGURE II.3.7** – Évolution temporelle de la densité en aluminium neutre dans la cellule  $i$  indiquée en légende.  $i = 1$  indique la première cellule irradiée par l'impulsion laser et  $i = 41$  la dernière.



**FIGURE II.3.8** – Évolution temporelle de la température dans la cellule  $i$  indiquée en légende.  $i = 1$  indique la première cellule irradiée par l'impulsion laser et  $i = 41$  la dernière.

Nous en constatons l'effet sur l'évolution temporelle de la température de chaque cellule, illustrée par la figure II.3.8. Sur les bords, cette température augmente de manière très intense pendant qu'au centre cette augmentation est modérée, mais malgré tout notable. Au centre, la température passe en effet de 10000 K à environ 19000 K. Cette élévation de température induit le déséquilibre chimique du plasma, qui se relaxe par les effets électroniques collisionnels décrits dans le paragraphe II.3.2.c.3. Cela conduit à une augmentation du degré d'ionisation du plasma comme l'illustre la figure II.3.9. Nous notons que la densité électronique atteint sur les bords un plafond de  $\approx 10^{26} \text{ m}^{-3}$  qui correspond à l'ionisation totale des neutres initialement présents en raison des températures atteintes. Ces niveaux de température sont cependant insuffisants pour observer une quantité notable d'ions multichargés. Au centre, l'augmentation de température étant plus modérée, celle en densité électronique y est également plus faible, avec un maximum atteint légèrement supérieur à  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Notons que cette valeur est en bon accord avec la mesure expérimentale présentée en figure III.6.6.





**FIGURE II.3.9** – Évolution temporelle de la densité électronique dans la cellule  $i$  indiquée en légende.  $i = 1$  indique la première cellule irradiée par l’impulsion laser et  $i = 41$  la dernière.

Cette absorption clairement mise en évidence conduit à une atténuation à chaque cellule de la densité de flux laser illustrée par la figure II.3.6. Nous constatons une rupture assez nette de l’évolution temporelle aux alentours de  $\approx 4$  ns. Elle est le résultat de l’absorption par les bords froids due à la présence de neutres lorsque l’irradiance dépasse un certain seuil ici voisin de  $8 \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$ . Nous retrouvons cette rupture sur les figures II.3.7, II.3.8 et II.3.9. Au sortir du plasma (cellule  $i = 41$ ), la figure II.3.6 met en évidence une transmittivité proche de 50 %. Un calcul détaillé par intégration montre qu’elle vaut 0,447. Des mesures par calorimétrie mènent à une transmittivité expérimentale de  $0,47 \pm 0,06$  (tableau III.6.3 de la sous-section III.6.1.c).

En adoptant la même procédure, THERMOPiLAE calcule une transmittivité égale à 0,662 pour  $H = 0$  mm et  $\Delta t_{1-2} = 250$  ns (expérience N° 2 du tableau III.6.1) alors que nous mesurons  $0,60 \pm 0,08$ . Pour l’expérience N° 3 ( $H = 0$  mm et  $\Delta t_{1-2} = 350$  ns), nous obtenons numériquement 0,668 pour une valeur mesurée égale à  $0,62 \pm 0,11$ . Le très bon accord obtenu conforte l’idée que les simplifications adoptées dans notre approche sont pertinentes.

### II.3.2.d.3 Voies d’amélioration du modèle

Si l’accord est satisfaisant, certains points peuvent néanmoins mener à une description plus fidèle. Nous en dressons une liste.

- Convergence de l’impulsion :  
La convergence de l’impulsion existe et sa prise en compte permettrait d’obtenir une absorption davantage marquée dans la partie centrale du plasma.
- Profil temporel de l’impulsion :  
Le profil temporel de l’impulsion pourrait être mesuré et considéré de manière explicite dans le calcul.
- Recombinaison radiative :  
La recombinaison radiative est négligée dans le bilan d’énergie. Sa prise en compte permettrait de limiter l’augmentation de température et de densité électronique.
- Facteur de Gaunt :  
Le facteur de Gaunt est considéré unitaire. Il est typiquement compris entre 0,8 et 1,2 [220]. L’impact de cette fourchette de  $\pm 20$  % devrait être analysé.

- Phénomènes aérodynamiques :

L'augmentation de température et de densité électronique entraîne celle de la pression. Des effets aérodynamiques liés à l'expansion du plasma sont donc attendus. L'ordre de grandeur de la durée caractéristique du déclenchement de ces effets est de l'ordre de 1 à 10 ns. Sur des échelles de temps d'observation de l'ordre de la durée de l'impulsion, nous pouvons donc nous attendre à une expansion significative du plasma, conduisant à une modification de sa densité, donc de ses capacités d'absorption.

D'un point de vue expérimental, il serait particulièrement intéressant de collecter en fonction du temps la distribution du spectre le long de l'axe optique de la seconde impulsion et d'en déduire l'évolution temporelle de la distribution de densité et de température électroniques sur toute la longueur de plasma traversée. Cela permettrait de vérifier la grande influence des bords froids mise en lumière par les calculs reportés dans cette section. De telles mesures permettraient aussi d'estimer la robustesse du code sur des intervalles plus larges en densité et en température électroniques.

Le code THERMOPiLAE est en cours de modification afin de rendre compte de l'absorption coaxiale de la seconde impulsion (campagne expérimentale présentée en section III.6.2 du chapitre III.6). Ceci permettra de borner le décalage temporel  $\Delta t_{1-2}$  permettant d'augmenter la température donc la signature radiative du plasma à taux d'ablation constant.

<p><b>En bref.</b> La mise en œuvre du code THERMOPiLAE présenté succinctement dans cette section montre qu'il est possible de modéliser l'absorption d'une seconde impulsion laser par un PIL. Cette situation physique est étudiée dans le détail dans le chapitre III.6. Le cas-test présenté s'intéresse à une configuration perpendiculaire d'absorption. Nous travaillons actuellement sur une extension du code afin qu'il supporte une configuration coaxiale d'absorption.</p>
---



---

Troisième partie

**Exploitations expérimentales**



---

# Chapitre III.1

## Présentation de la plateforme PLEIADES

### Sommaire

<b>III.1.1 Moyens expérimentaux</b>	<b>147</b>
III.1.1.a Diagnostic, déclenchement et microscopie	147
III.1.1.b Optiques et sources laser	148
III.1.1.c Sources de calibration	149
III.1.1.d Appareillage d'acquisition	150
III.1.1.e Déplacements motorisés	151
III.1.1.f Contrôle de l'environnement	151
<b>III.1.2 Montages et dispositifs</b>	<b>152</b>
III.1.2.a Montage A : Schlieren cohérent	152
III.1.2.b Montage B : Schlieren thermique	153
III.1.2.c Montage C : acquisition large bande	154
III.1.2.d Montage D : profilométrie de couches minces en laboratoire	154
III.1.2.e Montage E : profilométrie de couches minces en tokamak	155
III.1.2.f Montage F : détection d'éléments légers dans une matrice lourde en environnement contrôlé	156
III.1.2.g Montage G : double impulsion en configuration perpendiculaire	157
III.1.2.h Montage H : double impulsion en configuration coaxiale	157

**Résumé :** Nous consacrons le premier chapitre de cette dernière partie à la présentation des moyens expérimentaux utilisés et des montages réalisés au cours de ce travail de thèse. Nous fournissons les détails nécessaires afin de garantir la continuité de ces travaux mais aussi la bonne reproductibilité des résultats. Nous apportons ici un soin tout particulier à la description de chaque montage afin de présenter de manière directe et concise les résultats obtenus dans les chapitres suivants.

### III.1.1 Moyens expérimentaux

La plateforme PLEIADES est une plateforme multi diagnostics dédiée aux PIL. Elle est dotée d'une quantité importante d'outils et d'appareils divers. Nous ne décrivons, dans cette section, que le matériel utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse. Dans la mesure où les marques et références sont explicitées, nous limitons le niveau de détails concernant les spécificités techniques.

#### III.1.1.a Diagnostic, déclenchement et microscopie

Comme la section II.3.1 l'a illustré, la caractérisation des sources laser utilisées est indispensable afin d'assurer un contrôle optimal du dépôt d'énergie. Le diagnostic des sources laser est réalisé au travers de trois mesures distinctes. Premièrement, une quantification de l'énergie contenue dans chaque impulsion émise par la source est réalisée. Cela permet de réaliser une statistique conduisant à la mesure de  $E_{las}$  et de son écart type qui caractérisent chaque source. Cette statistique est, de manière générale, effectuée sur plusieurs milliers d'impulsions. L'approche typique est d'acquérir des mesures pendant 30 minutes à la cadence d'émission laser de 10 Hz. Pour cette mesure, nous utilisons un analyseur de puissance à haut flux Ophir Nova II.

Un visuel de la tache laser peut être effectué par imagerie standard. Nous observons alors  $\varphi_{las}(x, y)$  en sortie de source à l'aide de deux détecteurs dédiés : une caméra Ximea xiQ MQ042MG-CM et un analyseur de faisceau Thorlabs BC106N-UV/M. Cela permet d'évaluer l'éventuel caractère multimodal de la répartition d'éclairement. Nous couplons le détecteur Thorlabs avec le dispositif de mesure de  $M_{las}^2$  M2MS de la même marque.

Certaines mesures présentées dans les chapitres suivants requièrent un contrôle temporel particulièrement pointu. La synchronisation des différents appareils nécessite par moment de prendre en compte le temps de trajet des électrons dans les câbles TTL (*Transistor-Transistor Logic*). En plus d'un générateur de délais à faibles *jitters* (Berkeley Nucleonics Corp Model 577), nous avons parfois recours à des photodiodes Si présentant un temps caractéristique de front montant de l'ordre de la nanoseconde pour du rayonnement visible (Thorlabs DET10A). Pour de la synchronisation subnanoseconde, nous utilisons une photodiode InGaAs dont le temps caractéristique de front montant vaut 28 ps dans l'IR (Newport 818-BB-51). Enfin, il est parfois nécessaire de contrôler la cadence de dépôt d'énergie laser sans modifier le fonctionnement interne de la source. Ceci est réalisé à l'aide d'un obturateur mécanique. Nous utilisons le SH05 couplé au module KSC101 de Thorlabs.

Pour l'un des montages présentés dans la section III.1.2, nous imageons le plasma ainsi que son onde de choc à l'aide d'une caméra rapide. Dans le cadre de ces manipulations, nous utilisons une Hamamatsu ORCA. Cet appareil est muni d'un objectif permettant de réaliser une mise au point au plan focal image du phénomène observé.

Bien que PLEIADES n'intègre pas, physiquement, de dispositifs de grandissement optiques ou électroniques, il n'en demeure pas moins que ce type de matériel est utilisé de manière quasi systématique lorsque de l'ablation laser est réalisée. En effet, tel que développé dans le chapitre I.1, l'observation microscopique est indispensable pour la compréhension du processus d'ablation. Nous utilisons différents dispositifs de microscopie optique traditionnelle (Nikon Eclipse TI), de microscopie opto-numérique (Keyence VHX 5000) ou encore de microscopie électronique à balayage.

### III.1.1.b Optiques et sources laser

Avant d'aborder les sources laser utilisées, nous donnons quelques précisions quant aux principales optiques utilisées. Les trajets laser sont assurés par des miroirs Thorlabs NB1-K04, NB1-K08 et NB1-K13 selon la valeur de  $\lambda_{las}$ . Dans le cadre de toutes les manipulations réalisées à la longueur d'onde YAG fondamentale ( $\lambda_{las} = 1064$  nm), nous utilisons un isolateur optique (NEWPORT ISO-FRDY-xx-1064-x, x selon la source laser) positionné au sortir de la source laser. Ceci permet d'éviter toute rétro-réflexion dans la cavité laser pouvant causer d'importants dommages aux optiques internes à la source. Concernant la focalisation, nous utilisons des lentilles plano-convexes dédiées aux impulsions Nd:YAG (Thorlabs LAXxxx-YAG). Concernant la collection, des lentilles traditionnelles N-BK7 non traitées (Thorlabs LAXxxx) sont utilisées. L'atténuation, si nécessaire, est réalisée à l'aide de densités absorbantes (Thorlabs NEXxB) ou d'un couple demi-onde/polariseur (Thorlabs WPH10Mxxx/CCM1-PBS25-xxxx-HP). Nous donnons des détails additionnels dans la section III.1.2.

Nous présentons dans le tableau III.1.1 l'ensemble des sources laser utilisées au cours de ces travaux de thèse. Nous indiquons les valeurs de  $M_{las}^2$  associées. Pour la majorité des sources, la valeur indiquée résulte d'une mesure effectuée par nos soins (source interne). Pour la source Minilite, la valeur mesurée est tirée de travaux antérieurs [270]. La seule source où nous ne donnons pas de valeur est une source permettant de réaliser un éclairage de fond dans le cadre d'imagerie Schlieren cohérente (voir section III.1.2 et chapitre III.2). Dans ce cas de figure, la connaissance de la valeur précise de l'éclairement n'est pas nécessaire pour imager le PIL.

Marque	Référence	$\tau_{las}$ (ps)	Cond. de mesure du $M^2$		$M_{las}^2$	Source
			$\lambda_{las}$ (nm)	$E_{las}$ (mJ)		
EKSPLA	PL2251-A	30	1064	30	3,15	Interne
EKSPLA	PL2251-C	30	1064	80	12,67	Interne
AMPLITUDE	Minilite	$4 \times 10^3$	1064	100	8,2	[270]
QUANTEL	Brio	$6 \times 10^3$				
QUANTEL	Ultra UL222511	$7 \times 10^3$	532	25	16,43	Interne
QUANTEL	Q-Smart 450	$6 \times 10^3$	532	250	2,94	Interne

**Tableau III.1.1** – Tableau récapitulatif des sources laser utilisées ainsi que de leur  $M_{las}^2$ .

### III.1.1.c Sources de calibration

Tel que mentionné dans la section I.1.3, l'obtention de signaux en luminance spectrale requiert une calibration. Celle-ci est effectuée par comparaison avec des sources de rayonnement absolu. Selon l'intervalle spectral étudié, nous utilisons deux sources continues.

- Pour l'UV et le proche UV ( $\lambda \lesssim 400$  nm), une lampe  $H_2D_2$  avec des fenêtres en  $MgF_2$  est utilisée. Il s'agit du modèle L15094 de Hamamatsu. Son module d'alimentation est stabilisé et ne requiert aucun paramétrage. Cette lampe présente une irradiance importante mais peut nécessiter plusieurs points de mesure spatiaux pour éviter des biais d'intégration spatiale du rayonnement collecté. L'émission de cette lampe a été diagnostiquée au *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* près de Hanovre en novembre 2021.
- Pour le visible et le proche IR ( $\lambda \gtrsim 400$  nm), nous utilisons une lampe à ruban de tungstène avec hublots en quartz. Elle bénéficie d'une géométrie étendue dont l'émission est parfaitement isotrope. Ceci permet une unique mesure par intervalle spectral à calibrer. Pour l'alimentation, nous utilisons une source auto-régulée en tension et nous fixons le courant à une valeur précise. Des mesures pyrométriques préalables permettent de relier la température de luminance  $T_{L,\lambda}^W$  à la température du ruban  $T^W$ . Ainsi, nous avons :

$$L_{\lambda,T^W} = L_{\lambda,T_{L,\lambda}^W}^0 \quad (\text{Eq. III.1.1.1})$$

Dans la mesure où la luminance spectrale est reliée à celle du corps noir par :

$$L_{\lambda,T^W} = \epsilon_{\lambda} L_{\lambda,T^W}^0 \quad (\text{Eq. III.1.1.2})$$

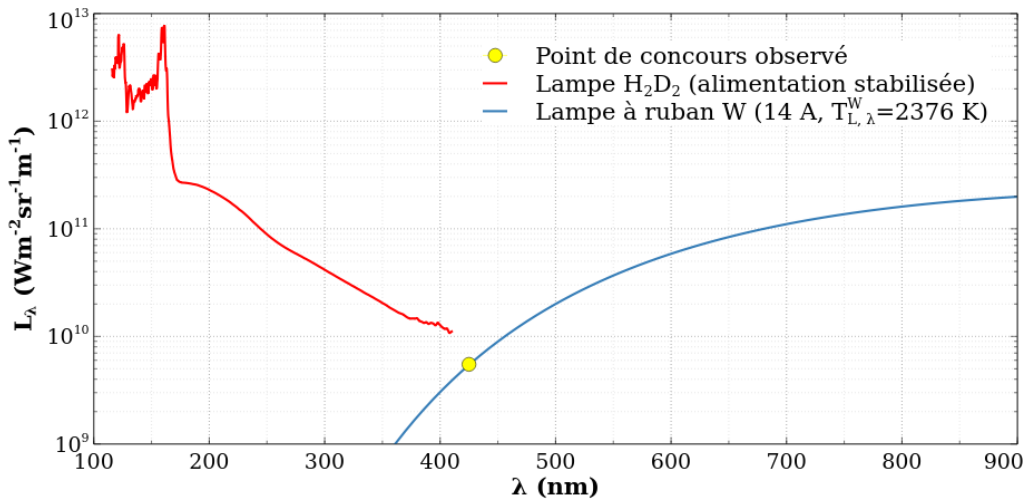
En injectant l'expression du corps noir de l'équation Eq. II.2.3.26, nous obtenons :

$$T^W = \left[ \frac{\lambda k_B}{hc} \ln(\epsilon_{\lambda}) + \frac{1}{T_{L,\lambda}^W} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. III.1.1.3})$$

Nos conditions opératoires sont les suivantes. Nous fixons le courant d'alimentation à 14 A. La température de luminance associée est mesurée à  $T_{L,\lambda}^W = 2376$  K pour  $\lambda = 660$  nm. À l'aide de la relation Eq. III.1.1.3, la température du ruban déduite est égale à  $T^W \approx 2586$  K. Nous injectons par la suite cette valeur dans l'expression Eq. III.1.1.2 afin d'obtenir la luminance du ruban de W quelle que soit la longueur d'onde. Nous notons que l'émissivité spectrale présente une dépendance en température. Nous prenons celle-ci en compte par interpolation linéaire des valeurs tirées du papier de Larrabee [180].

Nous rassemblons dans la figure III.1.1 les luminances spectrales des deux sources de calibration présentées dans cette sous-section. Nous faisons figurer en jaune le point de concours expérimental (niveaux de signal des deux lampes équivalents à conditions d'acquisition fixées) situé à  $\lambda \approx 425$  nm.

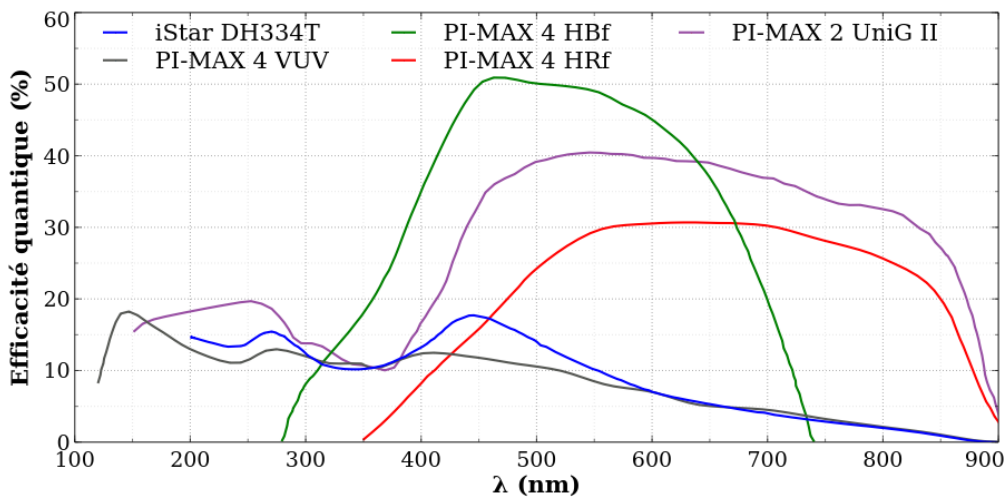




**FIGURE III.1.1** – Luminances spectrales des deux sources de calibration utilisées. La lampe H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> stabilisée est représentée en rouge (mesures réalisées par un laboratoire externe). La lampe à ruban de tungstène est représentée en bleu ( $T^W \approx 2586$  K, valeurs d’émissivité de Larabee [180]).

### III.1.1.d Appareillage d’acquisition

Sauf indication contraire, la collection est fibrée. Nous disposons de *bundles* ou de fibres mono-cœur de type *High OH* toutes indiquées pour une observation UV-Visible-NIR. Des informations complémentaires sont données dans les chapitres suivants. Pour ces travaux de thèse, trois spectromètres sont utilisés : un SOPRA, un Priceton Instruments SCT-320 et un Lasertechnik Berlin Aryelle Butterfly. Le premier est un spectromètre de type Ebert-Fastie de 2 m de focale muni d’un réseau à  $1200 \text{ t mm}^{-1}$ . Le deuxième est un Czerny-Turner de 0,32 m de focale équipé d’une tourelle de trois réseaux ( $600, 1800$  et  $3600 \text{ t mm}^{-1}$ ). Enfin, le troisième est un spectromètre Échelle de 0,40 m de focale. Nous renvoyons le lecteur vers la section I.1.3 pour plus d’informations. La synchronisation source laser/caméra est, sauf indication contraire, réalisée directement à l’aide d’un simple câble TTL. Nous disposons de plusieurs caméras dont le capteur présente une sensibilité adaptée à différents intervalles spectraux. Les caméras Princeton Instruments (PI-MAX) sont utilisées avec le SOPRA et le SCT-320. La caméra Andor (iStar) est couplée au spectromètre Échelle. Nous indiquons en figure III.1.2 l’efficacité quantique en fonction de la longueur d’onde du photodétecteur des caméras utilisées.



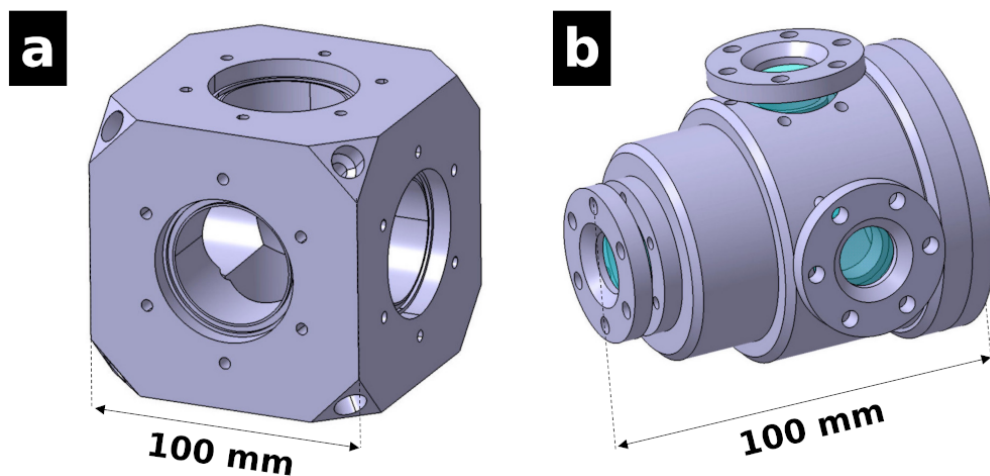
**FIGURE III.1.2** – Efficacité quantique des caméras utilisées.

### III.1.1.e Déplacements motorisés

Les manipulations sur cibles solides sont réalisées à l'aide de déplacements micrométriques. De manière générale, nous utilisons un contrôleur interfacé permettant le pilotage de trois moteurs haute précision. Ces derniers nous offrent un contrôle à 10  $\mu\text{m}$  près sur une course de l'ordre de 25 mm. Nous avons débuté un projet d'automatisation de la plateforme. Ceci requiert une synchronisation poussée entre sources laser / motorisation et dispositifs d'acquisition. L'enregistrement de métadonnées pour chaque site ablaté fait partie du cahier des charges de ce projet d'automatisation. Des essais préliminaires nous ont permis de démontrer la faisabilité de la démarche. L'implantation de ce schéma de fonctionnement se fera très prochainement.

### III.1.1.f Contrôle de l'environnement

L'ensemble des travaux en environnement contrôlé présentés dans les chapitres suivants sont réalisés à  $p \leq 10^5$  Pa. À ce titre, deux chambres dédiées sont utilisées. Nous exposons en figure III.1.3 ces deux chambres afin de fournir au lecteur un visuel pour les descriptions des chapitres à venir. La chambre (a) permet de travailler dans l'ultravide ( $p \approx 10^{-6}$  Pa). La chambre (b), spécialement conçue pour ces travaux de thèse, est dédiée aux analyses en environnements hostiles (actifs et/ou toxiques). En effet, elle est usinée dans un alliage de C22 qui permet de réaliser des étuvages ainsi que des nettoyages à l'acide. Ce type de procédure ouvre la voie à l'analyse du tritium mais aussi du béryllium.



**FIGURE III.1.3** – Visuels des deux chambres à vide utilisées. **a** : Chambre à vide poussé ; **b** : Chambre à vide pour l'étude du tritium et du béryllium.

L'atteinte de tels niveaux de pression imposent, en plus de fortes contraintes concernant l'étanchéité, de s'affranchir du dégazage et de disposer de capacités de pompage performantes. Le dégazage intervient depuis les parois internes de la chambre mais aussi depuis les surfaces de l'échantillon positionné à l'intérieur de la chambre. Une méthode efficace pour accélérer l'évacuation de l'humidité résiduelle est d'effectuer un étuvage. Néanmoins, cette approche peut s'avérer contre productive lorsque H et/ou ses isotopes sont sondés dans le matériau. Nous disposons de ruban chauffant mais aussi de pastilles chauffantes thermo-régulées qui permettent, par conduction, d'imposer une température  $T \approx 500$  K à l'échantillon étudié. Concernant nos capacités de pompage, nous disposons d'un groupe primaire (Adixen ACP 15) couplé à un groupe secondaire turbomoléculaire (Pfeiffer HiPace 700).

### III.1.2 Montages et dispositifs

Nous donnons dans cette section un visuel schématique de chaque montage réalisé durant ces travaux de thèse. Nous tâchons ici d’être exhaustifs afin de fournir au lecteur les informations essentielles. Certains détails ou subtilités sont précisés dans les chapitres suivants relatifs aux montages associés. Nous accompagnons les schémas de précision concernant la synchronisation ou l’alignement optique quand cela est nécessaire.

#### III.1.2.a Montage A : Schlieren cohérent

Le montage exposé en figure III.1.4 nécessite deux sources laser. La première (trajet optique vert) permet de générer le PIL à l’aide d’une lentille plano-convexe de focale  $f_0 = 400$  mm. Nous utilisons des impulsions IR caractérisées par un éclairement au *waist* tel que  $\varphi_{las} \approx 10^{16}$  W m<sup>-2</sup>. La surface solide irradiée est confinée dans la chambre à vide **a** de la figure III.1.3. La seconde (trajet optique bleu) sert d’éclairage de fond pour l’imagerie Schlieren. Nous travaillons ici en faisceau libre non focalisé. Des impulsions à  $\lambda_{las} = 532$  nm sont utilisées. Le diamètre de faisceau de 6 mm mène à un éclairement du PIL par cette source de sonde de l’ordre de  $10^{10}$  W m<sup>-2</sup>. La collection est assurée par une disposition en  $2f - 2f$ . En effet, nous n’utilisons qu’une unique lentille de focale  $f_1 = 150$  mm. Tel que développé dans la section I.1.2, la strioscopie requiert la présence d’un objet à géométrie aiguë dans le plan focal image de la source de sonde. Cet élément est appelé couteau de Foucault. Nous utilisons ici une lame de rasoir. Le positionnement de la lentille  $L_{cv1}$  et du couteau nécessite une attention toute particulière. En effet, l’enjeu est ici de parfaitement positionner le couteau dans le plan focal de la source de sonde. Ces deux éléments sont positionnés à l’aide de déplacements micro-contrôlés. Nous protégeons la caméra rapide du rayonnement laser à l’aide de densités absorbantes. Nous discutons dans le chapitre III.2 des avantages et des inconvénients du caractère impulsif de la source de sonde. Cette caméra embarque un objectif qui permet de réaliser la mise au point mais aussi de contrôler le grandissement  $\Gamma$  de l’observation. Nous ajoutons qu’un suivi spectroscopique couplé au diagnostic Schlieren est mis en place. Ce dernier nous a permis de valider la synchronisation (cohérence de l’émission spectrale et de l’imagerie à gradient d’indice). Au delà de l’alignement longitudinal et transversal ainsi que des aspects de protection du matériel d’observation, la synchronisation constitue un des principaux enjeux de ce type de montage. Dans la mesure où les deux sources sont impulsives, les PL 2251-A et Brio étant respectivement cadencés à 10 Hz et 20 Hz, nous avons recours à un générateur de délais. Nous résumons dans le tableau III.1.2 notre configuration de synchronisation. Le contrôle de l’instant d’observation est réalisé par modification d’un délai propre à la caméra ORCA (pilotage logiciel).

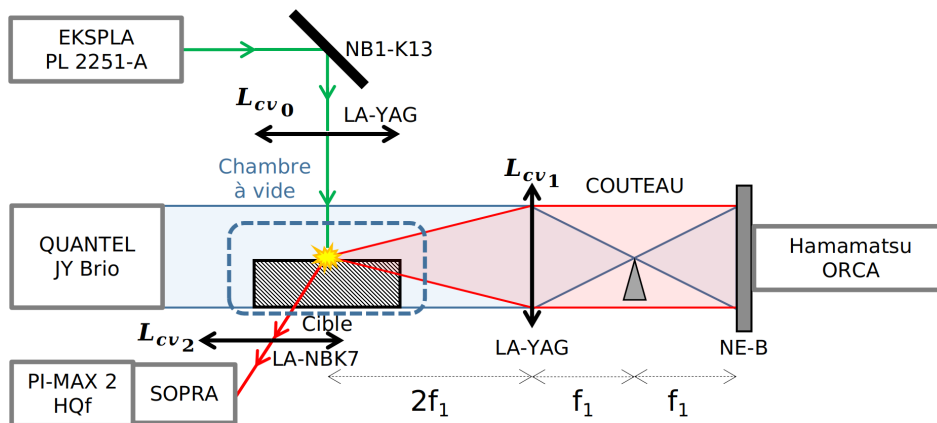


FIGURE III.1.4 – Schéma du montage A d’imagerie par Schlieren cohérent.

Appareil	Trigger	Delay (s)	Width (s)	Mode	Base
Brio	Ext.	0,000000000000	$10^{-4}$	dc1p-1p	$t_0$
PL 2251-A	Ext.	0,04900294500	$10^{-4}$	normal	$t_0$
ORCA	Ext.	0,050000000000	$10^{-4}$	normal	$t_0$
PI-MAX 2	Ext.	0,05001416500	$10^{-4}$	normal	$t_0$

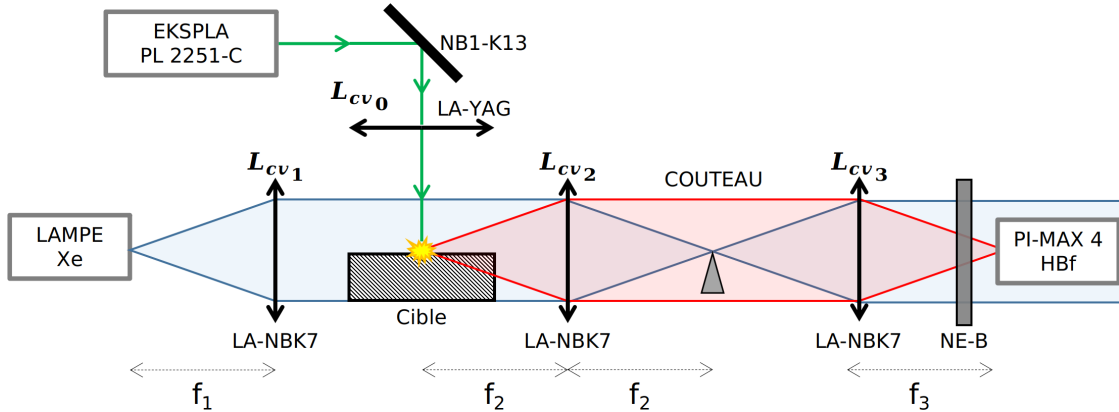
**Tableau III.1.2** – Tableau récapitulatif des paramètres de synchronisation du montage A. Le générateur de délais est ici maître et impose son horloge (10 Hz) ainsi que son  $t_0$ . Le mode *duty cycle 1 pulse - 1 pulse* permet de contraindre la source de sonde à émettre à la cadence de la source principale (esclave au même titre que l'appareillage d'observation).

### III.1.2.b Montage B : Schlieren thermique

Le montage présenté en figure III.1.5 est très similaire à celui exposé dans la sous-section III.1.2.a. La différence majeure réside dans la source de rayonnement de sonde qui n'est pas impulsionnelle mais continue. L'impulsion laser permettant de générer le PIL présente les caractéristiques suivantes :  $\lambda_{las} = 1064$  nm et  $1 \text{ mJ} < E_{las} < 80$  mJ (l'énergie est précisée, selon les manipulations réalisées, dans le chapitre III.2). La focalisation est assurée par une lentille YAG de focale  $100 \text{ mm} < f_0 < 300$  mm. Concernant la source de fond, nous utilisons une lampe xénon dont la puissance constructeur est indiquée comme étant égale à 150 W. La lentille  $L_{cv1}$  permet d'éclairer le plasma en faisceaux parallèles. Celle-ci présente un diamètre de collection de 2,54 cm (1") pour une distance focale égale à  $f_1 = 100$  mm. Il en résulte un éclairage de l'ordre de  $10^4 \text{ W m}^{-2}$ . Les lentilles  $L_{cv2}$  et  $L_{cv3}$  pilotent le grandissement du montage par l'équation :

$$\Gamma = \frac{f_3}{f_2} \quad (\text{Eq. III.1.2.4})$$

Les grandissements testés sont tels que  $1 < \Gamma < 5$ . Une PI-MAX 4, accompagnée d'un cône directionnel de collection permettant d'occulter le rayonnement ambiant sont utilisés afin d'imager l'expansion du PIL. Nous veillons à protéger le capteur à l'aide de densités absorbantes. Un filtre passe haut (Thorlabs FGL280) est ajouté sur le trajet de collection. Le choix d'une caméra HBF (forte EQ dans le visible, voir figure III.1.2) permet, en plus de ce filtre, de limiter fortement la contribution du rayonnement UV à l'image finale. Ceci offre des images de bien meilleur contraste que ce qui peut être obtenu avec les PI-MAX 4 HRf et VUV.



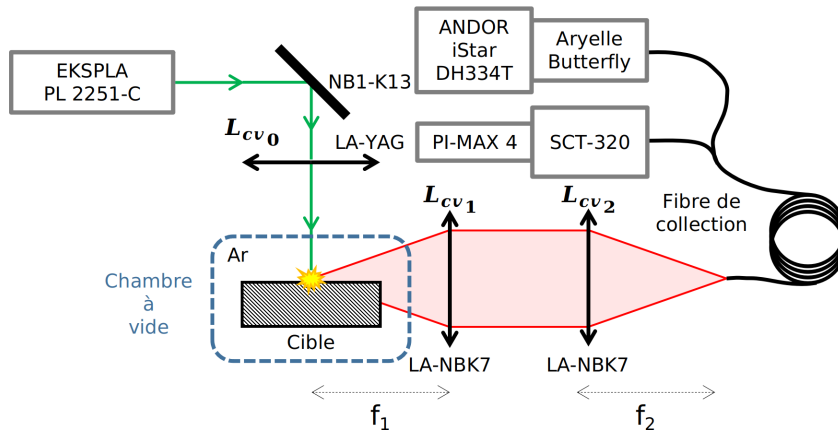
**FIGURE III.1.5** – Schéma du montage B d'imagerie par Schlieren thermique.

### III.1.2.c Montage C : acquisition large bande

L'acquisition de spectres large bande est réalisée en utilisant le montage exposé en figure III.1.6. Nous focalisons des impulsions IR picoseconde à l'aide d'une lentille YAG de focale  $f_0 = 100$  mm. L'éclairement au *waist* est tel que  $\varphi_{las} \approx 10^{18}$  W m<sup>-2</sup>. La surface solide irradiée est confinée dans la chambre à vide **b** de la figure III.1.3. Une atmosphère d'argon haute pureté y est maintenue après une procédure à multiples nettoyages (plusieurs pompages et remplissages successifs). L'argon permettant le remplissage est de type Airliquide Alphasgaz 1 d'une pureté globale de 99,999% (impuretés en H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> et C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> respectivement < 3 ppm, < 2 ppm et < 0,5 ppm). La collection est assurée par un dispositif de couplage/centrage à cage (Thorlabs KT120) monté sur un déplacement de précision (Thorlabs LX20). Les lentilles de collection sont telles que  $f_1 = 150$  mm et  $f_2 = 50$  mm. La fibre de collection peut être un double *bundle* dont chaque partie est reliée aux deux ailes du spectromètre Aryelle Butterfly (fibres fournies par le constructeur) ou un *bundle* circulaire-linéaire relié au SCT-320. La synchronisation entre l'émission laser et l'acquisition est réalisée à l'aide d'un générateur de délais pour l'acquisition avec le Aryelle Butterfly. Dans le tableau III.1.3 figurent les réglages utilisés.

Appareil	Trigger	Delay (s)	Width (s)	Mode	Base
PL 2251-C	Int.	0,000000000000	0	<i>single shot</i>	PL 2251-C
iStar DH334T	Ext.	0,09998605000	10 <sup>-3</sup>	normal	PL 2251-C

**Tableau III.1.3** – Tableau récapitulatif des paramètres de synchronisation du montage C. Le générateur de délais est déclenché par le front montant du PL 2251-C et génère un nouveau signal TTL permettant de déclencher avec retardement la caméra iStar. Notons que le délai indiqué correspond au  $t_0$  plasma du PIL associé à l'impulsion suivant l'impulsion de déclenchement du générateur de délais. Augmenter ce délai permet d'observer des instants  $t > t_0$ .



**FIGURE III.1.6** – Schéma du montage C pour l'acquisition spectrale large bande.

### III.1.2.d Montage D : profilométrie de couches minces en laboratoire

Le montage de la figure III.1.7 est dédié à l'étude de l'émission de couches minces de W déposée par PVD (*Plasma Vapor Deposition*) sur un substrat de CuCrZr. La lentille de focale  $f_0 = 400$  mm peut être translatée avec précision selon le trajet optique du laser de longueur d'onde visible. Bien que des valeurs numériques soient données dans la section III.4.2 associée, réduire la distance lentille-surface d'un facteur  $\approx 2$  permet de diminuer de deux ordres de grandeur  $\varphi_{las}$ . L'intérêt d'opérer à faibles irradiances est ici de réduire considérablement le taux d'ablation afin de gagner en résolution profilométrique. La collection est effectuée à l'aide d'un couple de lentilles de focales  $f_1 = f_2 = 150$  mm en direction d'un spectromètre SOPRA à grande focale et d'une caméra large bande dont le maximum d'EQ est situé aux alentours de 500 nm (voir figure III.1.2).

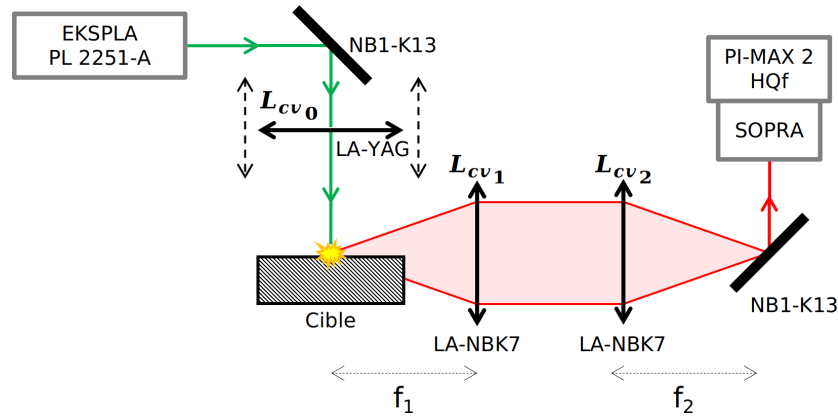


FIGURE III.1.7 – Schéma du montage D pour la profilométrie de couches minces en laboratoire.

### III.1.2.e Montage E : profilométrie de couches minces en tokamak

Le montage exposé en figure III.1.8 est une plateforme de diagnostic itinérante intégrée à PLEIADES et nommée LIBS4WEST (littéralement *LIBS for WEST*). Ce dispositif a été mis en place afin de réaliser des acquisitions spectroscopiques dans le tokamak WEST au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) Cadarache en décembre 2021. La source utilisée génère des impulsions à  $\lambda_{las} = 1064$  nm d'énergie moyenne fixée à  $E_{las} \approx 10$  mJ. Les ailes périphériques du profil gaussien  $\varphi_{las}(x, y)$  sont occultées par un diaphragme. L'injection est assurée par une lentille de courte focale ( $f_0 = 50$  mm) afin de s'assurer que la totalité de l'énergie est transmise à la fibre. Cela réduit les pertes d'injection en plus de limiter les possibles dommages en entrée de fibre. Une tête LIBS développée antérieurement [270] permet de réaliser le dépôt d'énergie et la collection du signal émis par le PIL dans une géométrie coaxiale imposée par l'environnement tokamak. Cette tête est principalement constituée d'une lame dichroïque qui est dotée d'un revêtement différent sur chacune de ses faces. Cela permet d'obtenir une certaine transmittivité spectrale sur le recto et une certaine réflectivité sur le verso. Le sens de parcours de cette optique est donc primordial. La focalisation de l'impulsion laser est réalisée à l'aide d'une lentille de focale  $f_1 = 100$  mm. Le signal d'émission du PIL est rétro-collecté et envoyé vers la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'une seconde fibre dédiée à la collection. La figure III.1.8 est très schématique, nous renvoyons le lecteur vers la section III.4.2 pour une photographie du montage sur site. Les deux fibres (injection et collection) sont en réalité positionnées longitudinalement sur un bras articulé nommé AIA (*Articulated Inspection Arm*) et des raccords SMA (*Sub-Miniature version A*) permettent la communication avec les constituants de la plateforme.

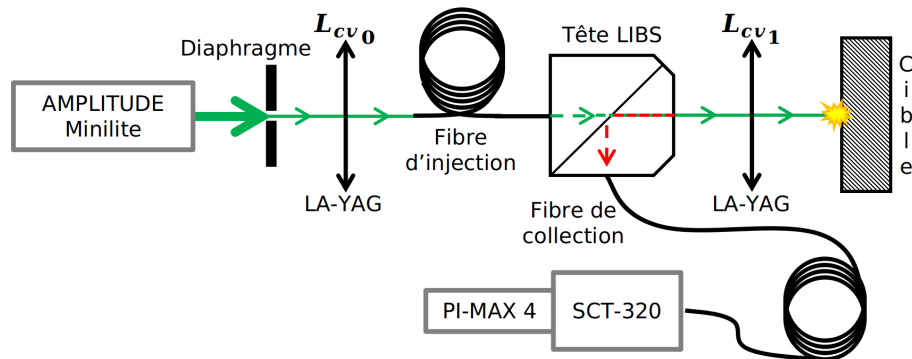


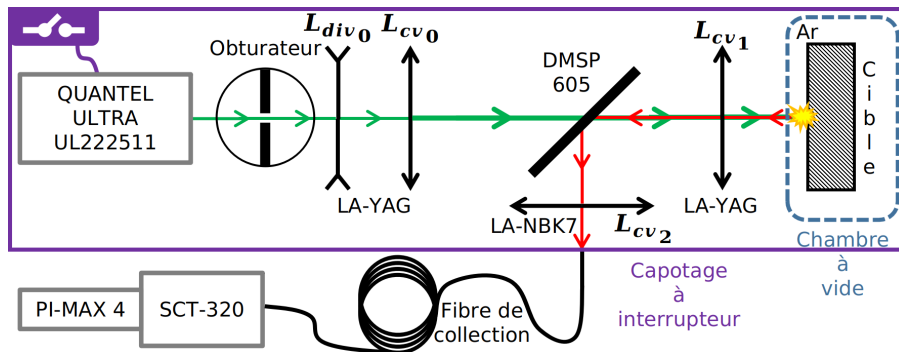
FIGURE III.1.8 – Schéma du montage E pour la profilométrie de couches minces en tokamak.

### III.1.2.f Montage F : détection d'éléments légers dans une matrice lourde en environnement contrôlé

À l'image du montage E, le montage F illustré en figure III.1.9 est aussi une plateforme itinérante intégrée à PLEIADES. Celle-ci se nomme LIBS3H (pour *LIBS tritium*). Nous avons conçu cette plateforme pour réaliser, à notre connaissance, les toutes premières observations de PIL sur échantillons tritiés. Ces mesures ont eu lieu au CEA Saclay en avril 2022. Le cahier des charges imposait des conditions strictes de sécurité liées au tritium. L'ensemble du dispositif est capoté et plusieurs interrupteurs sont positionnés de manière à empêcher ou arrêter l'émission laser en cas d'urgence. La source utilisée présente une valeur très importante de  $M_{las}^2$  (voir tableau III.1.1). Ceci permet d'obtenir des valeurs d'éclairement minorées et donc de significativement optimiser notre résolution spatiale de description. Un parfait contrôle de l'énergie déposée est requis. À ce titre, la source émet de manière continue à 10 Hz (imposé par un générateur de délai maître) et nous déclenchons l'ouverture d'un obturateur afin de laisser passer un nombre défini d'impulsions. Nous détaillons le schéma de synchronisation dans le tableau III.1.4. Nous procédons à un agrandissement du diamètre du faisceau avec un couple de lentilles divergente / convergente de focales respectives  $f_0^{div} = -50$  mm et  $f_0 = 200$  mm. Nous utilisons une lame dichroïque Thorlabs DMSP605 particulièrement adaptée pour transmettre à  $\lambda_{las} = 532$  nm et réfléchir autour de 656 nm (voir tableau I.3.3). La focalisation par une focale de  $f_1 = 100$  mm permet d'atteindre un éclairement sur cible  $\varphi_{las} \approx 4 \times 10^{14}$  W m<sup>-2</sup>. L'échantillon est confiné dans la chambre à vide **b** de la figure III.1.3. Des essais préliminaires en laboratoire ont été effectués dans la chambre **a**, nous donnons dans les sections III.5.1 et III.5.2 des détails additionnels. La collection est réalisée par rétro-flexion au travers de la dichroïque montée dans un cube Thorlabs CM1-DCH. Le système de collection est constitué de tubulures rigides montées sur un déplacement micro-contrôlé pour assurer le parfait alignement. La distance focale de la lentille de collection est  $f_2 = 75$  mm.

Appareil	Trigger	Delay (s)	Width (s)	Mode	Base
Obturateur	Ext.	0,00000000000	0,0400	<i>burst</i>	$t_0$
UL222511 FL	Ext.	0,01900000000	0,0002	normal	$t_0$
UL222511 QS	Ext.	0,00019500000	0,0001	normal	UL222511 FL

**Tableau III.1.4** – Tableau récapitulatif des paramètres de synchronisation du montage F. Le générateur de délais est ici maître et impose son horloge (10 Hz) ainsi que son  $t_0$ . Dans l'ordre des évènements, l'obturateur s'ouvre, la source laser émet une impulsion (selon le décalage lampe flash (ou *Flash Lamps, FL*)/*Q-Switch* (QS) ici imposé par le générateur de délais) et l'obturateur se ferme. Tout ceci peut intervenir sous forme de rafale (d'où le mode *burst*) dont nous contrôlons les caractéristiques (nombres d'impulsions d'attente et d'ouverture).



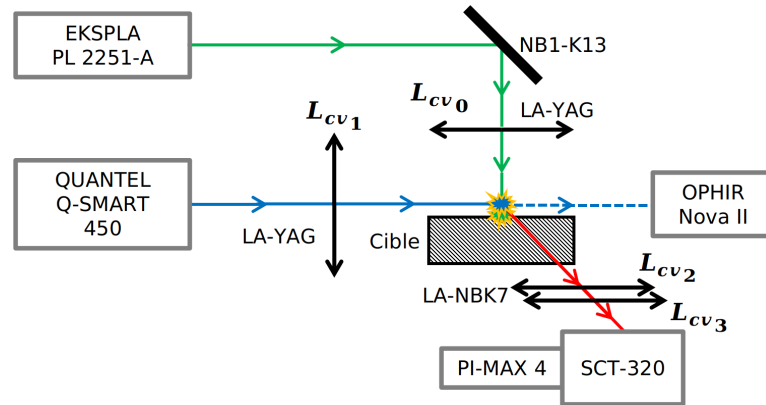
**FIGURE III.1.9** – Schéma du montage F pour la détection d'éléments légers dans une matrice lourde en environnement contrôlé.

### III.1.2.g Montage G : double impulsion en configuration perpendiculaire

Le montage G de la figure III.1.10 requiert deux sources laser. Nous focalisons une impulsion IR picoseconde à l'aide d'une lentille YAG de focale  $f_0 = 125$  mm. Il en résulte un éclairement de l'ordre de  $10^{17}$  W m<sup>-2</sup>. Dans un second temps, nous focalisons une impulsion nanoseconde de longueur d'onde variable à l'aide d'une lentille YAG de focale  $f_1 = 150$  mm au sein du plasma induit par l'impulsion picoseconde. La précision requise sur l'alignement afin d'aboutir à une absorption satisfaisante doit être extrêmement fine. À ce titre, les deux lentilles  $L_{cv_0}$  et  $L_{cv_1}$  sont positionnées à l'aide de déplacements micro-contrôlés. Une photodiode périphérique au PIL DP permet d'effectuer un double suivi. En effet, si les deux impulsions sont suffisamment décalées temporellement, il est possible de discrétiser les deux émissions et donc de vérifier que notre synchronisation entre les deux sources est correcte. Il s'ajoute à cela que la photodiode permet d'effectuer une vérification indirecte de l'alignement : l'amplitude de la réponse est d'autant plus importante que les deux *waist* sont confondus spatialement. Une mesure en transmission selon l'axe optique de la source nanoseconde est réalisée à l'aide d'un mesureur de puissance. La collection du signal est réalisée à l'aide d'un couple de lentilles telles que  $\Gamma = 1,6$ . L'acquisition intervient sur déclenchement TTL de la source picoseconde. Nous donnons dans le tableau III.1.5 un récapitulatif des paramètres de synchronisation.

Appareil	Trigger	Delay (s)	Width (s)	Mode	Base
Q-SMART 450 FL	Ext.	0,001000000000	0,0004	normal	$t_0$
Q-SMART 450 QS	Ext.	0,000140000000	0,0005	dc1p-1p	Q-SMART 450 FL
PL 2251-A QS	Ext.	-0,000871000000	0,0005	dc1p-1p	Q-SMART 450 FL

**Tableau III.1.5** – Tableau récapitulatif des paramètres de synchronisation du montage G. Le générateur de délais est ici maître et impose son horloge (20 Hz) ainsi que son  $t_0$ . Les instants ici fournis permettent de synchroniser (au *jitters* près) les deux sources. Un suivi oscilloscopique est réalisé en temps réel afin de s'assurer du bon décalage entre les deux impulsions.



**FIGURE III.1.10** – Schéma du montage G de double impulsion en configuration perpendiculaire.

### III.1.2.h Montage H : double impulsion en configuration coaxiale

Le montage H de la figure III.1.11 est aussi un montage DP mais ne nécessite qu'une unique source laser. L'objectif de ce dispositif est de générer une différence de marche pour induire un décalage temporel. L'impulsion IR picoseconde est, en sortie de source, séparée par un couple demi-onde/polariseur. Nous pilotons ici la fraction d'énergie contenue dans la première et la seconde impulsion. La correspondance entre l'angle de rotation de la demi-onde et l'énergie dans chaque bras est discutée dans la section III.6.2. Il en résulte des faisceaux transmis (en vert, trait plein), réfléchi (en bleu, trait plein) et rétro-réfléchi (en vert, pointillés). Ce dernier est piégé dans un *beam dump*



et demeure perdu. Les deux trajets (vert et bleu) sont caractérisés par des longueurs différentes. La finesse de l’alignement des quatre miroirs Thorlabs NB1-K13 ainsi que du rétro-rélecteur Thorlabs PS976M-C exige leur positionnement sur des déplacements micro-contrôlés. Nous procédons ensuite à la reconstruction d’un unique faisceau à l’aide de deux demi-ondes et d’un polariseur. Les angles de rotation des deux demi-ondes sont réglés de telle sorte que l’on obtienne le maximum de transmission pour le trajet vert et le maximum de réflexion pour le trajet bleu. Les parties réfléchies du trajet vert et transmises du trajet bleu sont collectées par une photodiode rapide. Celle-ci nous permet de mesurer le décalage temporel entre les deux impulsions (voir figures III.1.12 et III.1.13). Nous focalisons ensuite ces deux impulsions coaxiales à l’aide d’une lentille YAG de focale  $f_0 = 150$  mm. La coaxialité des deux faisceaux est vérifiée en positionnant au *waist* (avec l’atténuation nécessaire) un analyseur de faisceau. Ainsi, nous pouvons affiner notre alignement avec une précision de l’ordre de  $10\ \mu\text{m}$  (voir figure III.1.14). La collection est assurée par un couple de lentilles de focales respectives  $f_1 = 150$  mm et  $f_2 = 50$  mm ainsi qu’une fibre optique reliée au couple spectromètre/caméra.

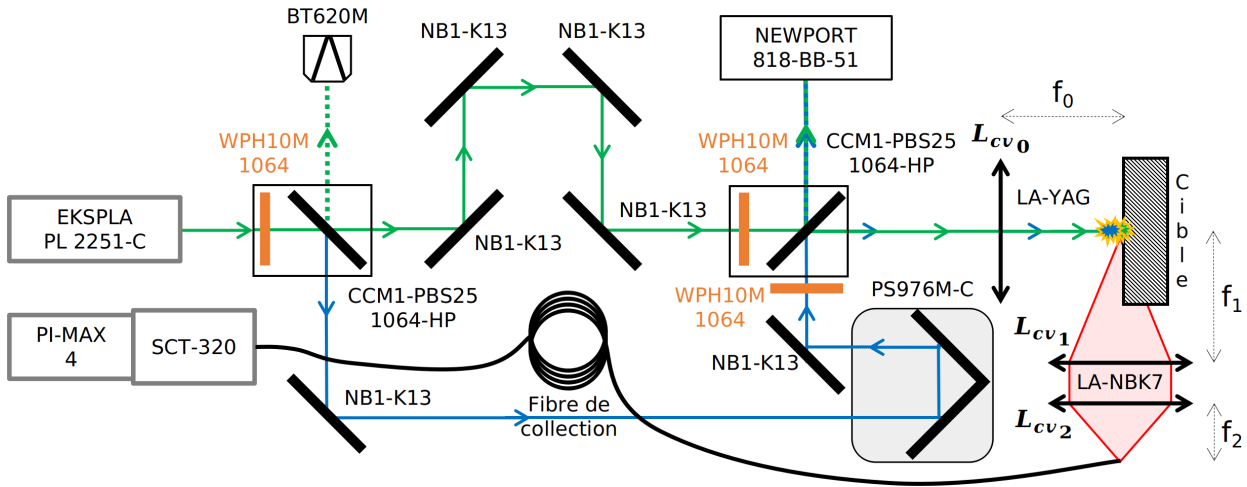


FIGURE III.1.11 – Schéma du montage H de double impulsion en configuration coaxiale.

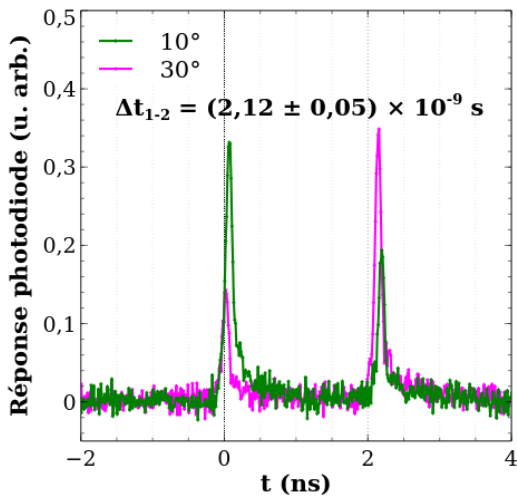


FIGURE III.1.12 – Décalage temporel mesuré à la photodiode rapide pour une différence de marche mesurée à  $65 \pm 5$  cm dans le cadre du montage H. En vert et magenta figurent deux angles de rotation de la lame demi-onde en sortie de source laser.

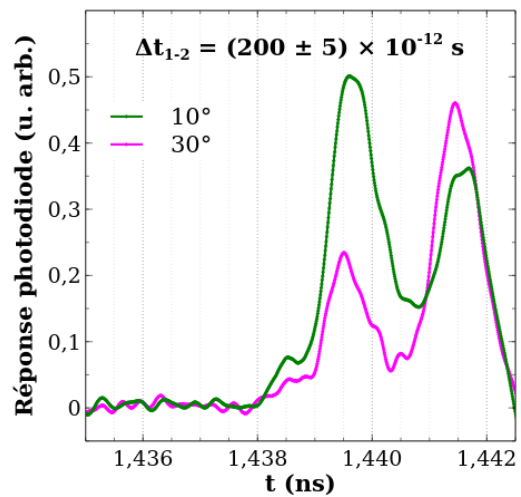
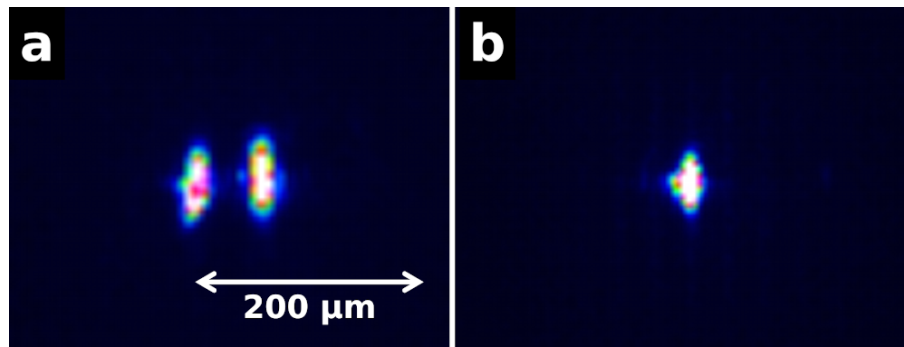


FIGURE III.1.13 – Décalage temporel mesuré à la photodiode rapide pour une différence de marche mesurée à  $8 \pm 5$  cm dans le cadre du montage H. En vert et magenta figurent deux angles de rotation de la lame demi-onde en sortie de source laser.



**FIGURE III.1.14** – Clichés obtenus à l’analyseur de faisceau pour l’estimation de la coaxialité du montage H. **a** : Défaut de coaxialité, aucune absorption possible (distance inter-*waist*  $\approx 40 \mu\text{m}$ ); **b** : Coaxialité satisfaisante (conditions opératoires).

**En bref.** Ce chapitre, à dominante technique, offre un panorama des possibilités de diagnostic de la plateforme PLEIADES. Au delà du matériel et des références associées, nous passons en revue les huit montages réalisés durant ces travaux de thèse. Certains sont voués à de l’imagerie à gradient d’indice et d’autres à de la spectroscopie. Parmi ces montages, deux sont des plateformes itinérantes ayant servi à réaliser des mesures à l’extérieur du laboratoire.



---

# Chapitre III.2

## Aérodynamique du front de choc

### Sommaire

<b>III.2.1</b>	<b>Strioscopie cohérente sur Al et W</b>	<b>161</b>
III.2.1.a	Topologie de la cible et dynamique de redéposition	161
III.2.1.b	Clichés caractéristiques	163
III.2.1.c	Procédure de traitement manuel	165
III.2.1.d	Vitesses d'expansion selon le gaz à différents niveaux de pression	167
<b>III.2.2</b>	<b>Strioscopie thermique</b>	<b>168</b>
III.2.2.a	Imagerie d'un PIL de W dans l'air ambiant	168
III.2.2.b	Algorithme de détection automatisée d'interface	169
III.2.2.c	Cartographies du front de choc	173
<b>III.2.3</b>	<b>Discussion</b>	<b>175</b>
III.2.3.a	Comparaison transversale des deux approches	175
III.2.3.b	Comparaison quantitative	176
III.2.3.c	Travaux à venir	178

**Résumé :** Ce premier chapitre de résultats expérimentaux est dédié aux travaux d'imagerie à gradient d'indice (voir section I.1.2). Nous exposons ici des résultats sur cibles solides (Al et W). L'influence de l'éclairement, de la nature du gaz environnant ou même la pression est évaluée de manière qualitative ou quantitative. Deux manières d'imager sont ici testées. Nous clôturons ce chapitre par une discussion dont le but est de dresser les principaux avantages et inconvénients des deux approches mises en place.

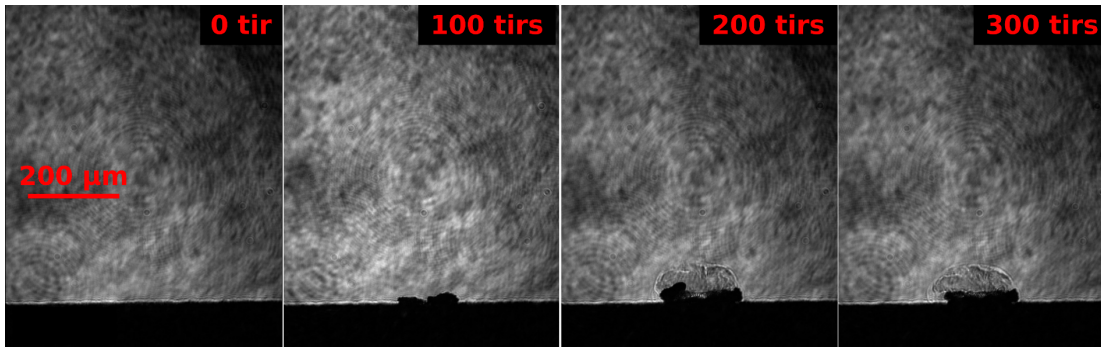
*Les travaux de ce chapitre font l'objet d'un article actuellement en fin de rédaction.*

### III.2.1 Strioscopie cohérente sur Al et W

Les résultats présentés dans cette section sont obtenus à l'aide du montage A de la sous-section III.1.2.a. L'étude mise en œuvre est consacrée aux cibles solides et plus précisément à l'aluminium et au tungstène (voir annexe A). La cible d'aluminium est un alliage de composition  $\mathcal{C}_{DURAL} \approx (0,934\text{Al}, 0,04\text{Cu}, 0,007\text{Mn}, 0,007\text{Mg}, 0,007\text{Fe}, 0,005\text{Si})$ . Pour plus d'informations sur cet alliage, le lecteur peut se référer à l'appellation commerciale courante : DURAL-FORTAL-2017-AU4G. Concernant l'échantillon de tungstène, il s'agit d'un composé massif haute pureté utilisé pour les tuiles de divertor d'ITER. La composition  $\mathcal{C}_{W,ITER}$  précise est gardée confidentielle et demeure inconnue. Nous précisons néanmoins que ce type d'échantillon peut présenter des traces carbonées. Nous présentons dans un premier temps certains clichés caractéristiques pour, dans un second temps, développer les méthodes de traitement. Enfin, nous donnons les résultats obtenus à certains instants dans un intervalle de confiance relié aux conditions de mesure.

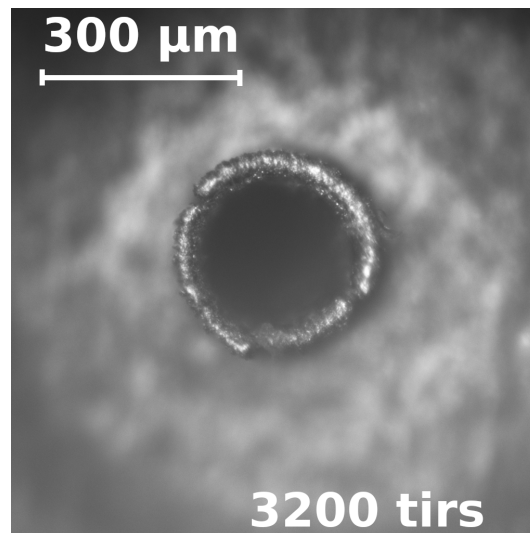
#### III.2.1.a Topologie de la cible et dynamique de redéposition

Nous exposons dans cette sous-section des clichés de suivi de l'endommagement de surface à mesure des dépôts laser cumulés sur un même site d'ablation dans l'air ambiant. Pour l'aluminium (figure III.2.1), les impulsions IR picosecondes mènent à un creusement important couplé à de la



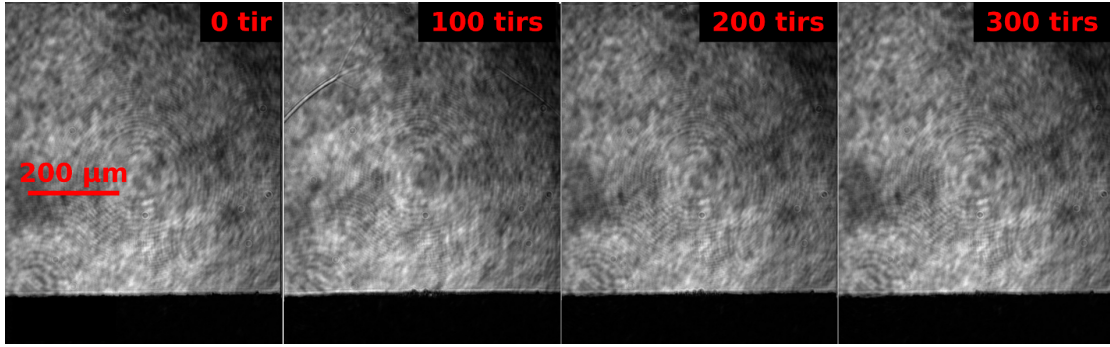
**FIGURE III.2.1** – Clichés de suivi de la topologie de la surface d’un échantillon d’aluminium à mesure des irradiations laser ( $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 30 \text{ ps}$ ,  $\varphi_{las} = (1,89 \pm 0,02) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*). Une couronne de redéposition haute de  $30 \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$  est observée après 300 tirs.

redéposition périphérique de matière. Ceci devient notable à partir d’une centaine d’impulsions. Une dynamique s’établit entre 100 et 300 tirs. La géométrie de redéposition est elle-même ablatée et redéposée à mesure des irradiations. La couronne adopte ensuite un régime de lente évolution où son diamètre continue de croître alors que sa hauteur reste quasi constante (tout du moins, par observation en coupe). À ce titre, nous exposons en figure III.2.2 un visuel microscopique d’un cratère résultant de 3200 impulsions dans les mêmes conditions d’éclairement. Le diamètre du cratère est estimé à  $280 \pm 20 \text{ }\mu\text{m}$ . Ceci est en très bonne adéquation avec le calcul (voir section II.3.1) qui prédit un diamètre de tâche laser égal à  $263 \text{ }\mu\text{m}$  au *waist*. Une reconstruction confocale permet d’accéder à la topologie de la surface. Nous estimons la hauteur de la couronne de redéposition à  $\approx 40 \text{ }\mu\text{m}$  dans ces conditions. Pour résumer, la dynamique de redéposition est très forte en terme de hauteur redéposée sur les premiers tirs. Elle atteint après quelques centaines de tirs un régime asymptotique. En revanche, à mesure que les tirs se succèdent, le diamètre de la couronne de redéposition tend à croître pour également atteindre un régime asymptotique après plusieurs milliers d’irradiations.



**FIGURE III.2.2** – Image par microscopie d’un cratère résultant de 3200 tirs laser ( $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 30 \text{ ps}$ ,  $\varphi_{las} = (1,89 \pm 0,02) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*) cumulés sur cible d’aluminium. Une couronne de redéposition haute de  $\approx 40 \text{ }\mu\text{m}$ . Le diamètre interne du cratère est mesuré à  $280 \pm 20 \text{ }\mu\text{m}$ .

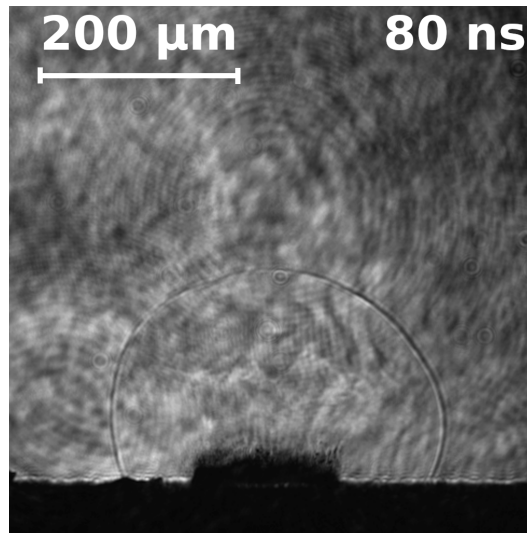
La même approche est mise en œuvre pour le tungstène. Néanmoins, si nous notons de faibles perturbations spatiales pour 100 tirs en figure III.2.3, aucune couronne de redéposition n’est mesurable par vue en coupe ni par microscopie optique. La forte masse atomique du tungstène limite fortement l’éjection de matière post claquage. Il en résulte une réduction du taux d’ablation mesuré puisque la matière ablatée se redépose dans le cratère d’ablation.



**FIGURE III.2.3** – Clichés de suivi de la topologie de la surface d'un échantillon de tungstène au fur et à mesure des irradiations laser ( $\lambda_{las} = 1064$  nm,  $\tau_{las} = 30$  ps,  $\varphi_{las} = (1,89 \pm 0,02) \times 10^{16}$  W m<sup>-2</sup> au *waist*). Le taux d'ablation de W ne permet pas d'engendrer un endommagement notable avec cette technique d'observation et pour ce nombre de tirs.

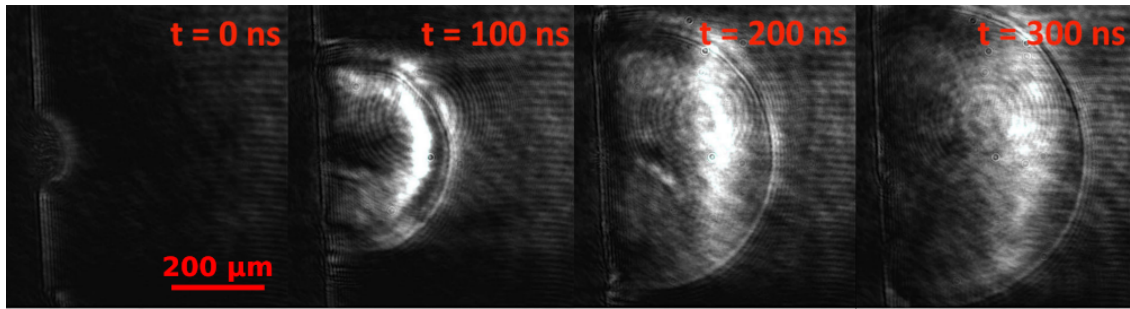
### III.2.1.b Clichés caractéristiques

À partir de cette sous-section, nous nous intéressons à l'expansion du front de choc en fonction de la nature de la cible (Al ou W), du gaz support (air, HELID-S ou argon) et de la pression  $p$  de ce gaz (pour W uniquement). L'HELID-S est un mélange léger dont la composition est  $\mathcal{C}_{HELID-S} \approx (0,6\text{He}, 0,4\text{H}_2)$ . L'argon utilisé est un argon d'une pureté globale de 99,99% (impuretés en H<sub>2</sub>O < 40 ppm). Afin de garantir une comparaison satisfaisante entre chaque instant observé, une surface intacte de toute ablation est irradiée pour la mesure. Une procédure de pré-ablation avant acquisition est réalisée afin d'atténuer au maximum les effets de rugosité locale.

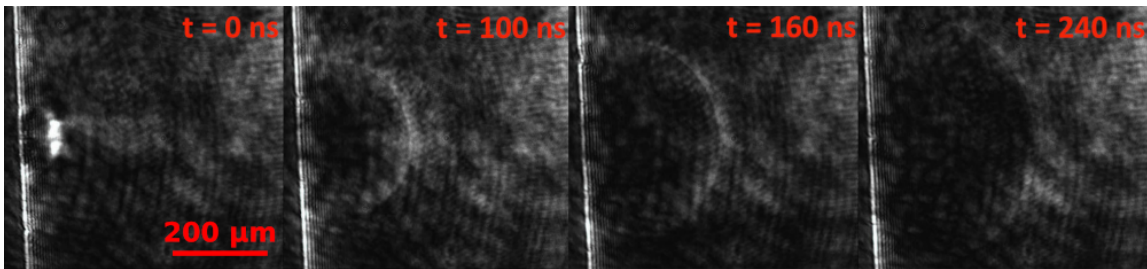


**FIGURE III.2.4** – Cliché strioscopique de l'éjection de matière observée 80 ns après claquage sur cible d'aluminium dans l'air à pression atmosphérique. Les conditions d'irradiation restent identiques ( $\lambda_{las} = 1064$  nm,  $\tau_{las} = 30$  ps,  $\varphi_{las} = (1,89 \pm 0,02) \times 10^{16}$  W m<sup>-2</sup> au *waist*). Le PIL (interne au front de choc hémisphérique) présente un diamètre estimé à  $130 \pm 20$  μm.

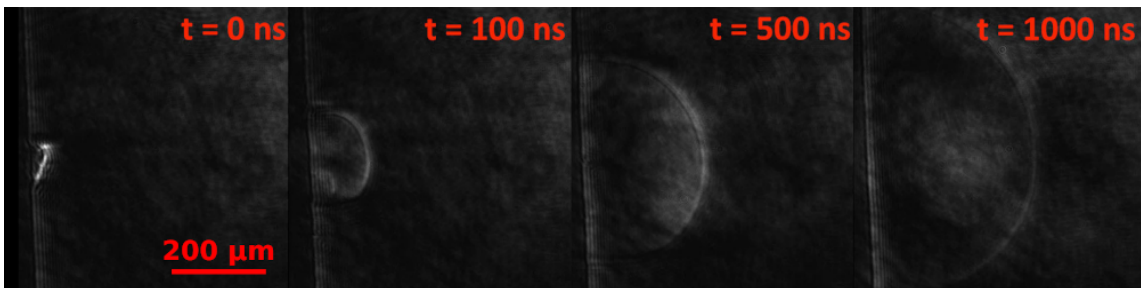
Nous exposons en figure III.2.4 un cliché atypique où l'éjection de matière post-claquage est observée. Les conditions d'éclairage sont identiques à celles des figures III.2.1, III.2.2 et III.2.3 exposées dans la sous-section III.2.1.a précédente. Nous pouvons distinguer la présence d'une structure interne à l'hémisphère de front de choc : il s'agit du PIL dans ses tous premiers instants d'émission. Nous estimons son diamètre caractéristique à  $130 \pm 20$  μm. De manière plus générale et bien que la qualité de l'alignement semble satisfaisante (mise au point dans le plan de focalisation



**FIGURE III.2.5** – Clichés de suivi de l’expansion du front de choc dans l’air ambiant sur cible d’aluminium. Les conditions d’éclairage restent inchangées (idem à celles de la figure III.2.4). La couche de choc (zone brillante) est fortement émissive. L’émission est due aux atomes produits O et N induit par la dissociation de  $O_2$  et  $N_2$  au passage du front de choc.



**FIGURE III.2.6** – Clichés de suivi de l’expansion du front de choc dans l’HELID-S ( $0,6He, 0,4H_2$ ) à  $p = 10^5$  Pa sur cible d’aluminium. Les conditions d’éclairage restent inchangées (idem à celles de la figure III.2.4). À l’opposé de la figure III.2.7, le mélange gazeux ambiant présente une masse molaire faible et permet la dissociation de  $H_2$ . Il en résulte une observabilité de courte durée ainsi qu’un front de choc plus difficilement mesurable.



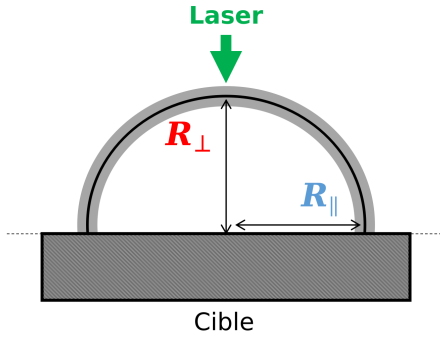
**FIGURE III.2.7** – Clichés de suivi de l’expansion du front de choc dans l’argon ( $p = 10^5$  Pa) sur cible d’aluminium. Les conditions d’éclairage restent inchangées (idem à celles de la figure III.2.4). La forte masse atomique, le haut potentiel d’ionisation ainsi que la nature monoatomique de l’argon permettent de générer un PIL stable et dont le front de choc présente une observabilité de plus longue durée.

du faisceau correcte : matière éjectée et surface aux contours nets), nous constatons que le fond gris de l’image présente des anneaux de diffraction ou tavelures optiques (aussi appelées *optical speckles*). L’image de la figure III.2.4 est brute d’acquisition. Des essais de soustraction de fond par traitement d’image ont été entrepris, sans succès. En effet, ces aberrations optiques sont instantanées et sont associées au caractère cohérent de la source laser de fond. Elles sont engendrées par la forte atténuation (densités absorbantes placées en série, voir figure III.1.4) nécessaire à la protection de la caméra d’observation positionnée sur le trajet optique de la source laser de fond. Nous exposons respectivement en figures III.2.5, III.2.6 et III.2.7 des clichés strioscopiques de la dynamique d’expansion d’un PIL d’Al et de son front de choc dans l’air, l’HELID-S et l’argon à

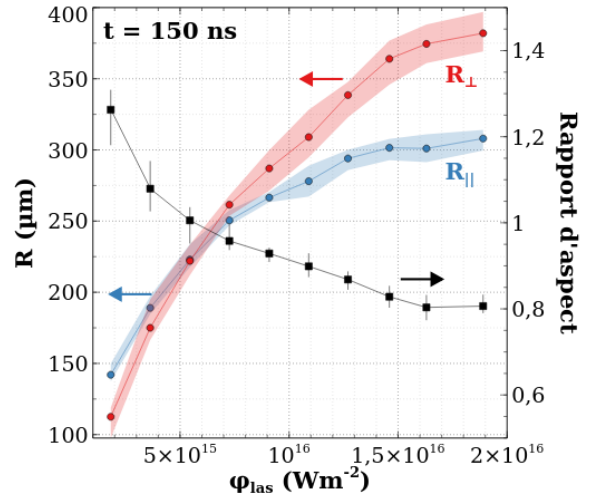
pression atmosphérique. D'un point de vue strictement qualitatif, le gaz ambiant modifie de manière significative l'image obtenue. En effet, la dissociation de  $O_2$  et  $N_2$  mène à une couche de choc très fortement émissive qui engendre une augmentation du contraste. À l'inverse, la faible masse molaire de l'HELID-S ( $\approx 3,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) permet des expansions très rapides dont le contraste et la durée d'observabilité sont faibles. L'argon offre des conditions d'observation idéales en stabilisant le plasma et en augmentant la durée d'observabilité.

### III.2.1.c Procédure de traitement manuel

Dans le cadre de ces manipulations, le traitement est basé sur le relevé manuel des rayons successifs du front de choc d'un cliché à l'autre. Tel que schématisé sur la figure III.2.8, nous définissons  $R_{\perp}$  et  $R_{\parallel}$  comme étant respectivement les rayons perpendiculaire et parallèle à la surface de l'échantillon. Dans la mesure où la précision de relevé dépend de la qualité de l'image (à titre d'exemple, le lecteur peut se référer aux figures III.2.5 et III.2.6), nous encadrons les valeurs de  $R_{\perp}$  et  $R_{\parallel}$  afin d'établir un intervalle d'incertitude.



**FIGURE III.2.8** – Schéma de principe de la relève des rayons perpendiculaire  $R_{\perp}$  et parallèle  $R_{\parallel}$  du front de choc sur des clichés strioscopiques. Ces deux rayons sont encadrés par des valeurs minimales et maximales. L'intervalle d'incertitude dépend de la qualité de l'image expérimentale.



**FIGURE III.2.9** – Rapport d'aspect du front de choc (en noir) en fonction de la densité de flux laser déposée sur une cible de W dans l'air ambiant 150 ns après claquage.  $R_{\perp}$  et  $R_{\parallel}$  sont respectivement indiqués en rouge et en bleu dans leur intervalle d'incertitude associé.

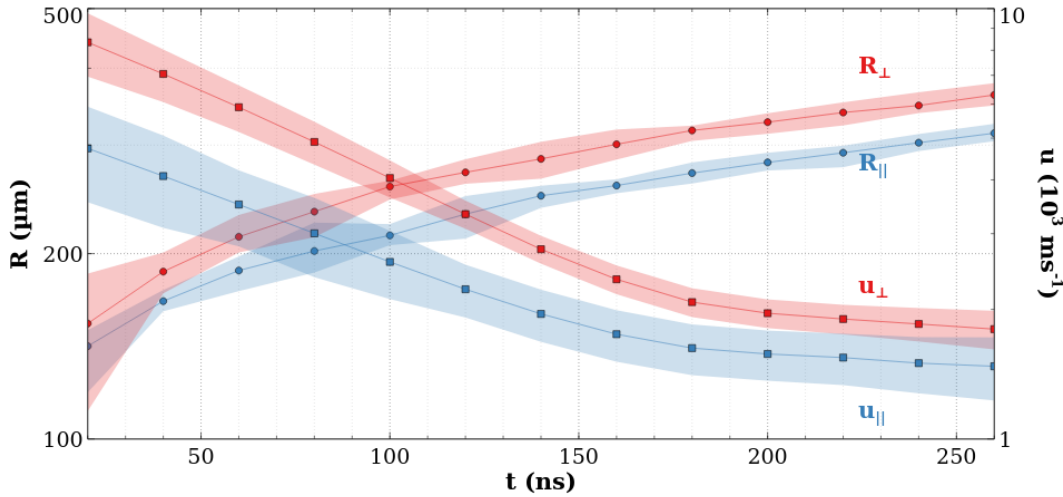
Avec ce type de mesure, nous pouvons par exemple estimer le rapport d'aspect (ou hémisphéricité en faisant l'hypothèse d'une symétrie de révolution autour de l'axe optique laser) du front de choc. Nous présentons en figure III.2.9 des mesures réalisées sur tungstène dans l'air ambiant 150 ns après l'interaction laser-matière. À focale fixée, nous faisons varier  $E_{las}$  afin de dresser un bilan d'influence de l'éclairement laser sur ce rapport d'aspect. Nous notons qu'à faible énergie le plasma et son onde de choc présentent une composante majoritairement parallèle à la surface solide alors qu'à plus forte énergie, la composante perpendiculaire devient prédominante. Ceci peut s'expliquer de deux manières. La densité de flux seuil peut être franchie en amont du *waist*, ceci a pour effet d'affecter la composante colinéaire à l'axe optique laser. D'autre part, la pression interne du PIL augmente avec  $\varphi_{las}$ . Le transfert de quantité de mouvement entre le plasma et la couche de choc se trouve donc accentué selon l'axe optique laser.

Si maintenant, nous répétons cette procédure de relevé pour chaque image de la dynamique à énergie laser fixée, nous obtenons les évolutions  $R_{\perp}(t)$  et  $R_{\parallel}(t)$ . Dès lors, nous pouvons dresser une tendance par interpolation polynomiale. Par la suite, nous définissons de manière très simple les



vitesses perpendiculaire  $u_{\perp}$  et parallèle  $u_{\parallel}$  par :

$$\begin{aligned} u_{\perp}(t) &= \frac{dR_{\perp}(t)}{dt} \\ u_{\parallel}(t) &= \frac{dR_{\parallel}(t)}{dt} \end{aligned} \quad (\text{Eq. III.2.1.1})$$



**FIGURE III.2.10** – Évolutions temporelles des rayons et des vitesses d’expansion du front de choc d’un PIL d’aluminium dans l’air ambiant ( $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 30 \text{ ps}$ ,  $\varphi_{las} = (1,89 \pm 0,02) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*). L’intervalle temporel de description est restreint par le montage expérimental et l’observabilité du front de choc (contraste).

Nous donnons en figure III.2.10 les valeurs obtenues pour une cible d’aluminium irradiée dans les conditions de la figure III.2.4 dans l’air ambiant. L’instant initial de description  $t_0 = 0 \text{ ns}$  est associé au premier instant où l’émission est détectable par des moyens spectroscopiques (émergence du fond continu). Les spectres de détermination de cet instant initial sont acquis avec de faibles largeurs de porte (5 ns) afin de gagner en précision. L’intégration temporelle des clichés strioscopiques est réalisée sur 10 ns (meilleur compromis signal / netteté). Les incertitudes associées aux relèves des rayons sont plus importantes aux premiers instants (image floue de part l’observation intégrée de phénomènes rapides et de faibles niveaux de contrastes dus à l’émission du PIL qui peut être plus intense que la source laser de fond au moment du continuum). L’interpolation polynomiale de  $R_{\perp}(t)$  et  $R_{\parallel}(t)$  permet d’obtenir une forme analytique facilement dérivable pour l’étude des vitesses d’expansion. Néanmoins, il convient de rester prudent dans la mesure où cela peut induire des biais aux temps longs (évolution non monotone et donc non physique des vitesses). À ce titre, nous introduisons une erreur symétrique pour les mesures de vitesse car l’influence de l’interpolation polynomiale sur la valeur finale n’est pas aisée à prendre en compte. Enfin, nous ne réalisons ici qu’une description de  $\approx 300 \text{ ns}$  de dynamique plasma. Ceci est intrinsèquement lié aux limitations induites par le montage mis en place : au delà de cet instant, le front de choc est généralement hors champ et au moins l’un des rayons n’est plus mesurable (sauf pour l’argon qui présente une dynamique plus lente). La modification de la focale utilisée ou de grandissement via l’objectif de la caméra mène à une dégradation significative de la qualité d’image. Cette limitation expérimentale a constitué un des objectifs principaux de la seconde campagne de mesures strioscopiques présentée en section III.2.2. D’un point de vue quantitatif, nous remarquons que, dans les conditions de la figure III.2.10,  $u_{\perp}(t) > u_{\parallel}(t)$  quel que soit l’instant  $t$ . Néanmoins la composante perpendiculaire semble subir une décélération plus importante que la composante parallèle. Cette différence dans les premiers instants peut s’expliquer par les frottements du front de choc avec la surface de l’échantillon (aucune mesure permettant de relier cet effet à la rugosité surfacique n’a été effectuée). Aux derniers instants observés, les valeurs de vitesse sont fortement dépendantes de l’environnement d’expansion

(gaz et pression). De manière générale, l'ordre de grandeur des vitesses d'expansion pour la première mesure possible est  $\approx 10 \text{ km s}^{-1}$ . Aux derniers instants d'observation, nous constatons des valeurs  $\approx 1 \text{ km s}^{-1}$ . Notre intervalle temporel d'acquisition est malheureusement trop restreint pour mesurer des vitesses soniques d'expansion.

### III.2.1.d Vitesses d'expansion selon le gaz à différents niveaux de pression

La procédure manuelle exposée en figure III.2.10 est reproduite pour Al dans l'air, l'argon et l'HELID-S à  $p = 10^5 \text{ Pa}$  et pour W dans l'air, l'argon et l'HELID-S à  $p = 10^5 \text{ Pa}$  et  $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ . Nous donnons respectivement dans les tableaux III.2.1 et III.2.2 les valeurs obtenues pour  $u_{\perp}$  et  $u_{\parallel}$  à  $t = 20 \text{ ns}$  et  $t = 260 \text{ ns}$ . Le choix de ces deux instants est motivé par la comparabilité : ces deux instants sont observés dans toutes les conditions expérimentales testées. Nous choisissons  $t = 20 \text{ ns}$  car les incertitudes sur l'instant initial sont trop importantes. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure III.2.7, l'instant initial ne permet que très rarement une mesure précise.

Échantillon $t$ (ns)	W		Al	
	20	260	20	260
Air ( $p = 10^5 \text{ Pa}$ )	$8,66 \pm 1,94$	$1,63 \pm 0,26$	$8,35 \pm 1,40$	$1,80 \pm 0,19$
Air ( $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ )	$2,97 \pm 0,33$	$1,34 \pm 0,15$		
Argon ( $p = 10^5 \text{ Pa}$ )	$2,58 \pm 0,29$	$1,02 \pm 0,11$	$2,21 \pm 0,24$	$0,99 \pm 0,11$
Argon ( $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ )	$2,64 \pm 0,29$	$1,07 \pm 0,12$		
HELID-S ( $p = 10^5 \text{ Pa}$ )	$8,40 \pm 0,94$	$2,13 \pm 0,23$	$7,13 \pm 0,80$	$2,32 \pm 0,26$
HELID-S ( $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ )	$11,40 \pm 1,29$	$3,80 \pm 0,44$		

**Tableau III.2.1** – Tableau des valeurs (exprimées en  $10^3 \text{ m s}^{-1}$ ) obtenues pour  $u_{\perp}$  pour W et Al dans différentes atmosphères à  $t = 20 \text{ ns}$  et  $t = 260 \text{ ns}$ . Les conditions d'éclairement restent inchangées (identiques à celles de la figure III.2.4).

Échantillon $t$ (ns)	W		Al	
	20	260	20	260
Air ( $p = 10^5 \text{ Pa}$ )	$5,68 \pm 0,50$	$1,59 \pm 0,40$	$4,73 \pm 1,18$	$1,47 \pm 0,22$
Air ( $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ )	$1,86 \pm 0,21$	$0,77 \pm 0,08$		
Argon ( $p = 10^5 \text{ Pa}$ )	$1,4 \pm 0,16$	$0,83 \pm 0,08$	$1,39 \pm 0,15$	$0,86 \pm 0,09$
Argon ( $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ )	$1,73 \pm 0,19$	$0,76 \pm 0,08$		
HELID-S ( $p = 10^5 \text{ Pa}$ )	$5,47 \pm 0,62$	$1,99 \pm 0,22$	$4,41 \pm 0,49$	$2,17 \pm 0,24$
HELID-S ( $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ )	$7,65 \pm 0,86$	$1,13 \pm 0,13$		

**Tableau III.2.2** – Tableau des valeurs (exprimées en  $10^3 \text{ m s}^{-1}$ ) obtenues pour  $u_{\parallel}$  pour W et Al dans différentes atmosphères à  $t = 20 \text{ ns}$  et  $t = 260 \text{ ns}$ . Les conditions d'éclairement restent inchangées (identiques à celles de la figure III.2.4).

De manière générale, nous constatons que  $u(W) > u(Al)$  et ce quel que soit le gaz ambiant. D'autre part, la dynamique de  $u_{\perp}$  vis-à-vis de celle de  $u_{\parallel}$  semble systématique dans nos conditions d'éclairement (voir figure III.2.10). Nous avons donc  $u_{\perp} > u_{\parallel}$  à  $t = 20 \text{ ns}$  et  $u_{\perp} \approx u_{\parallel}$  à  $t = 260 \text{ ns}$ . Concernant le gaz ambiant, le confinement du plasma apporté par l'argon semble mener à des vitesses d'expansion plus faibles. L'influence de la pression en environnement d'argon ne semble pas particulièrement notable. En revanche, l'expansion est plus véloce dans l'air que dans l'HELID-S à pression atmosphérique. Nous constatons une inversion de cette tendance à  $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

## III.2.2 Strioscopie thermique

Tel qu'abordé dans la section III.2.1 précédente, la strioscopie cohérente permet d'obtenir des niveaux de contraste satisfaisants dans les premières centaines de nanosecondes de l'expansion du PIL. Néanmoins, pour des observations réalisées plusieurs microsecondes après l'émission continue, une autre approche générant des images de bien meilleure qualité est nécessaire. Les résultats sont obtenus à l'aide du montage B de la sous-section III.1.2.b. Nous présentons dans cette section la dynamique résolue en temps et en espace d'un PIL de W dans l'air ambiant. La qualité des images obtenues nous a permis de développer une solution numérique de détection d'interface afin de suivre en temps réel le front et de reconstruire les cartographies de position, de vitesse mais aussi d'accélération. Dans la mesure où ces résultats sont obtenus à la suite d'une quantité importante de tests préliminaires, nous fournissons au lecteur des informations additionnelles en annexe B. Nous y développons une présentation qualitative d'observations réalisées dans l'air ambiant. L'identification du *wais*, la présence d'une structure de post-claquage ou même l'interaction du front de choc avec des obstacles solides y sont abordées.

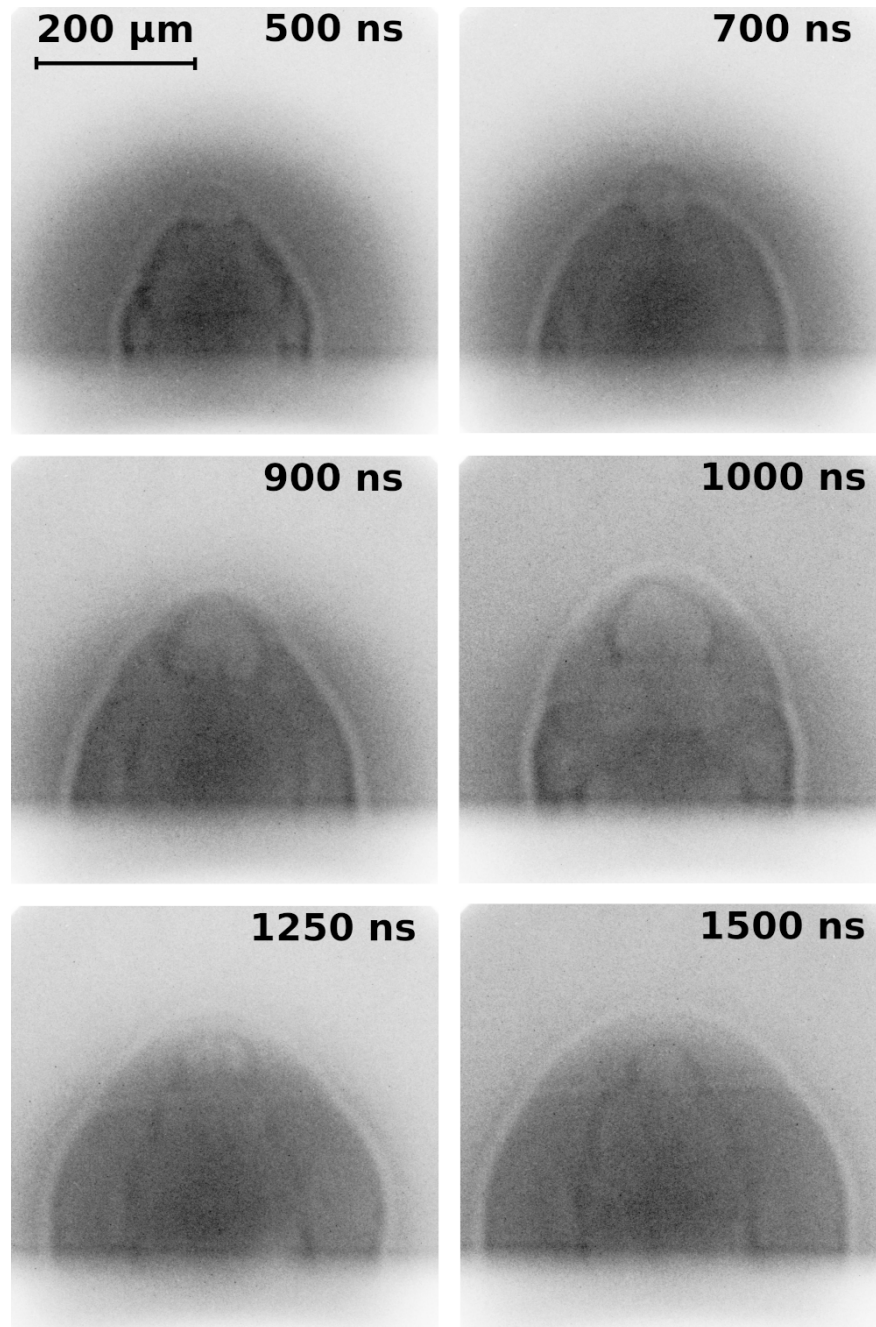
### III.2.2.a Imagerie d'un PIL de W dans l'air ambiant

Afin de proposer une description des structures internes du PIL, de l'expansion du front de choc mais aussi de l'aérodynamique du gaz environnant aux temps longs, deux conditions d'éclairage sont utilisées. Elles sont adaptées au grandissement choisi. En effet, pour les figures III.2.11 et III.2.13, la densité de flux est  $\varphi_{las} = (4 \pm 1) \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$ . Pour la dynamique aux instants intermédiaires de la figure III.2.12, nous imposons  $\varphi_{las} = (1, 3 \pm 0, 2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$ . Nous précisons qu'à grandissement et instant d'observation identiques,  $E_{las}$  est diminué d'un facteur  $\approx 30$  par rapport aux claquages gaz afin de permettre une observation sur cible solide. Cela s'explique par la relation d'ordre entre les seuils de claquage gaz et solide (voir équation Eq. I.0.0.5).

Il est difficile d'estimer l'instant de détachement de la surface de contact avec le front de choc étant donné la faible répétabilité des observations. En effet, la figure III.2.11 est une sélection de clichés caractéristiques mais aucune tendance notable ne permet d'identifier un instant précis. À ce titre nous donnons un encadrement raisonnable de cet instant de détachement :  $[500, 1000] \pm 50 \text{ ns}$ . Au delà de la microseconde, le front est systématiquement détaché. L'incertitude résulte de la fenêtre temporelle d'acquisition.

Les clichés de la dynamique aux temps intermédiaires de la figure III.2.12 sont utilisés pour l'approche quantitative décrite dans la sous-section III.2.2.b. Le cliché obtenu à 500 ns présente, malgré la faible irradiancance en surface, une saturation de la réponse des pixels de la caméra. Ce type de cliché n'est donc pas exploitable en l'état. Les clichés aux instants  $t = 2 \mu\text{s}$ ,  $t = 2,8 \mu\text{s}$  et  $t = 5,7 \mu\text{s}$  sont très représentatifs de la dynamique globale. En effet, la majeure partie des images contenues dans les séquences acquises présentent un front de choc quasi hémisphérique sans structures caractéristiques comme nous pouvons le constater aux instants  $t = 2,1$ ,  $2,2$ ,  $3,5$ ,  $5$  et  $t = 6,5 \mu\text{s}$ . La forte composante coaxiale au trajet optique semble très similaire à celle observable en figure III.2.11 à plus faible irradiancance aux temps courts. Nous constatons que cette instabilité est liée à la présence d'une structure normale à la surface de l'échantillon. Celle-ci ne présente pas de dynamique temporelle au regard des séquences complètes d'images acquises. Il est donc difficile d'en faire une mesure ou de dresser des conclusions quant à ces structures internes. Nous présentons ces clichés car, à notre connaissance, ce type de structure atypique n'est pas reportée dans la littérature.

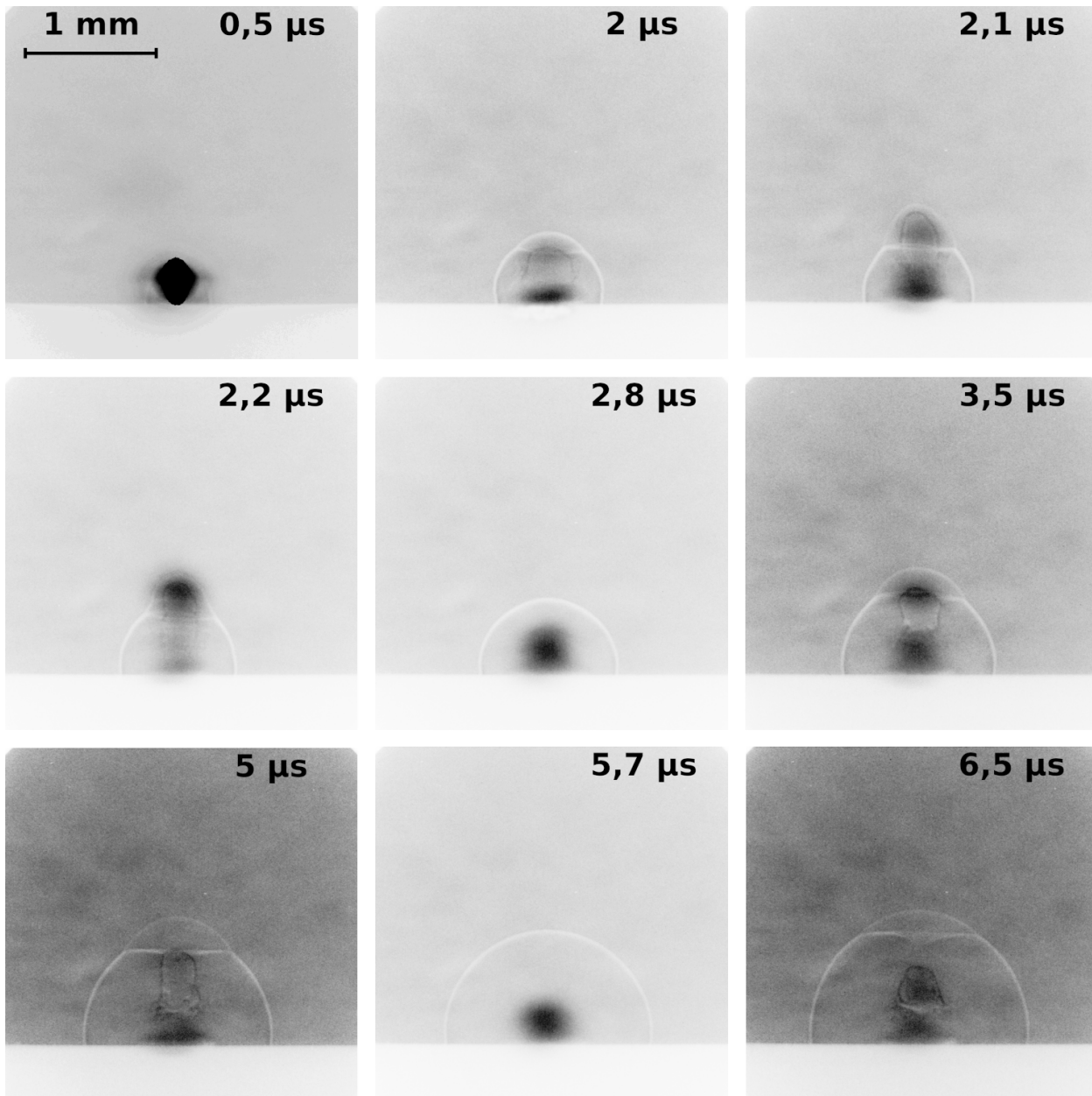
Enfin, la dynamique aux temps longs est illustrée par la figure III.2.13 obtenue dans les mêmes conditions d'éclairage que la figure III.2.11. Qualitativement, nous remarquons une structure en champignon similaire à ce qui est observé dans l'air (voir figure B.6 de l'annexe B). L'influence de l'éclairage sur cette structure n'a pas été testée sur échantillon solide.



**FIGURE III.2.11** – Clichés de suivi aux temps courts des structures internes d'un PIL de tungstène dans l'air ambiant ( $\lambda_{las} = 1064$  nm,  $\tau_{las} = 30$  ps,  $\varphi_{las} = (4 \pm 1) \times 10^{14}$  W m<sup>-2</sup> au *waist*,  $f = 300$  mm).

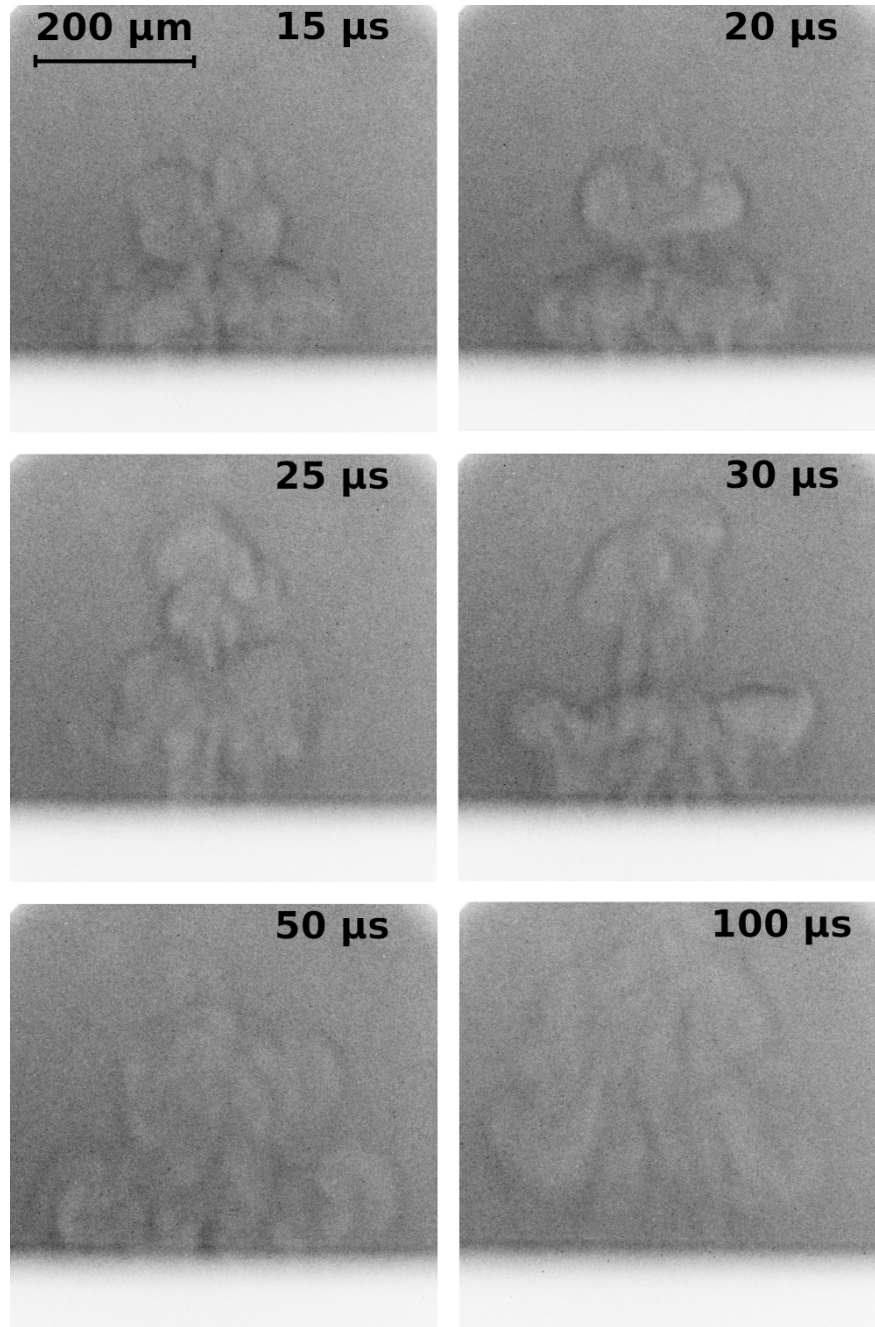
### III.2.2.b Algorithme de détection automatisée d'interface

Dans la mesure où les clichés de strioscopie thermique sont de bien meilleure qualité que ceux obtenus en strioscopie cohérente, nous avons renoncé à une procédure manuelle telle que celle développée dans la sous-section III.2.1.c. En effet, afin de gagner en résolution spatiale, nous avons développé un algorithme de suivi de front (ou interface). Ce dernier permet reconstruire une cartographie en position, vitesse et accélération de la dynamique du front de choc en traitant une séquence d'images. La première étape est d'automatiser l'opération de relèvement des rayons. Autrement dit, nous cherchons ici à déterminer  $R(t, \theta)$  définie comme étant la distance épicycle - front de choc au cours du temps mais aussi en fonction de l'angle par rapport à la surface de l'échantillon. Ceci est réalisé de manière systématique à l'aide d'un filtrage numérique de Canny [324].



**FIGURE III.2.12** – Clichés de suivi aux temps intermédiaires de l’expansion du front de choc d’un PIL de tungstène dans l’air ambiant ( $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau_{las} = 30 \text{ ps}$ ,  $\varphi_{las} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*,  $f = 300 \text{ mm}$ ).

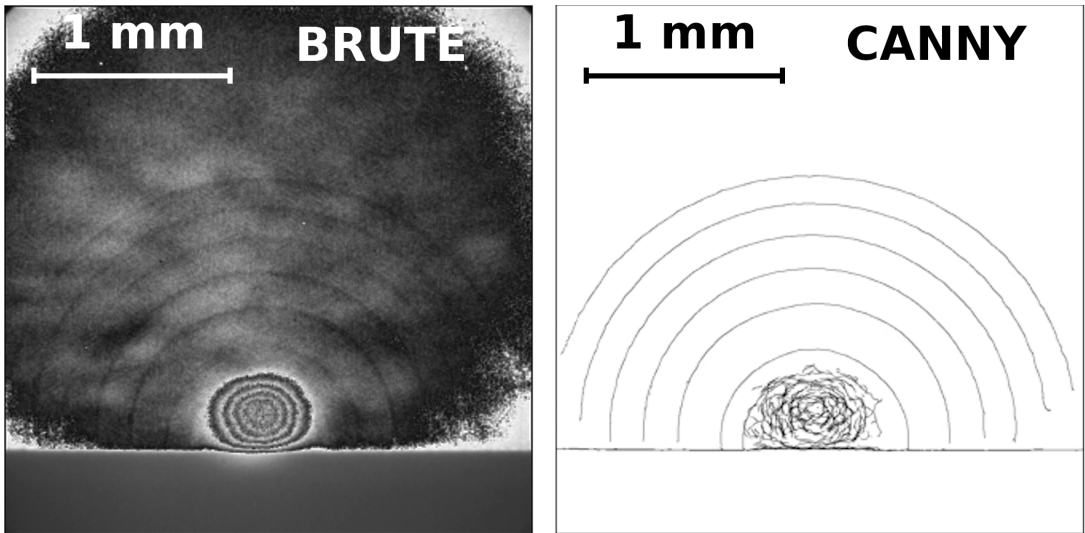
Nous utilisons ici le module `canny` de la bibliothèque `skimage`. Nous exposons en figure III.2.14 une image cumulée (somme de 6 images) tirée de la séquence exposée en figure III.2.12. Sur la partie gauche, nous avons le rendu brut de la sommation. Sur la partie droite, nous appliquons un filtrage de Canny. Si la zone centrale du plasma est inexploitable en l’état (trop d’interfaces sont détectées), le suivi des fronts de choc est réalisé de manière satisfaisante dès lors que le décrochage PIL-front a eu lieu. Une fois cette étape réalisée, la distance  $R(t)$  est obtenue à l’aide d’un algorithme de détection de pics appliqué à un profil directionnel tiré de l’image booléenne résultante du filtrage de Canny. En effet, chaque pic correspond à un instant de la dynamique pour une direction donnée. Nous utilisons le module `find_peaks` de la bibliothèque `scipy`. Cette relève est répétée en effectuant une rotation de l’image telle que  $\theta \in [0, \pi]$ . Nous obtenons finalement  $R(t, \theta)$ .



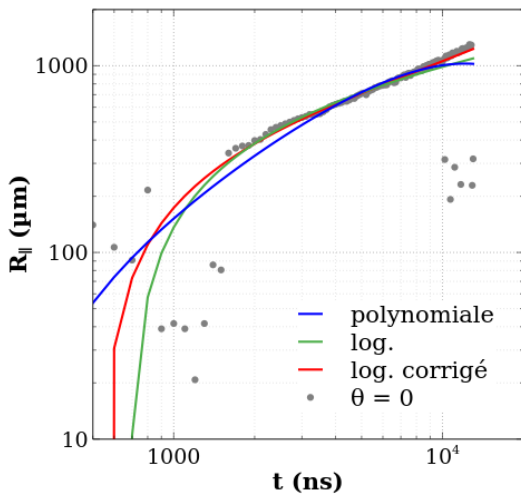
**FIGURE III.2.13** – Clichés de suivi aux temps longs de l’aérodynamique d’un PIL de tungstène dans l’air ambiant ( $\lambda_{las} = 1064$  nm,  $\tau_{las} = 30$  ps,  $\varphi_{las} = (4 \pm 1) \times 10^{14}$  W m<sup>-2</sup> au *waist*,  $f = 300$  mm).

Nous présentons en figures III.2.15 et III.2.16 les évolutions respectives de  $R(t, \theta = 0)$  et  $R(t, \theta = \pi/2)$  (équivalents de  $R_{\parallel}$  et de  $R_{\perp}$ ). Les points expérimentaux résultant de la relève des pics sont représentés en gris. Comme nous l’avons mentionné plus haut, nous remarquons la présence de points aberrants notamment en début et en fin de dynamique. Cette remarque est valable pour  $\theta = 0$  mais surtout pour  $\theta = \pi/2$ . Nous retrouvons ici l’influence des structures longitudinales à l’axe optique laser observée en figure III.2.12. Contrairement au traitement manuel de la section III.2.1, une interpolation polynomiale (indiquée ici en bleu) ne permet pas de modéliser de manière satisfaisante la dynamique aux temps longs. Nous optons pour une forme analytique logarithmique où  $a_R, b_R$  et  $c_R$  dépendent de l’instant et de l’angle considéré :

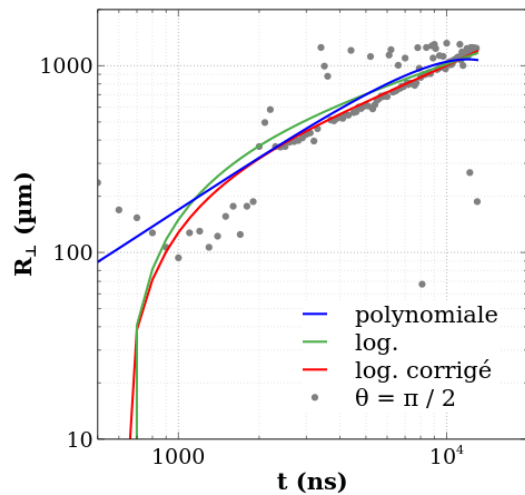
$$R(t, \theta) = a_R(t, \theta) \ln(t) + b_R(t, \theta) \exp(c_R(t, \theta)t) \quad (\text{Eq. III.2.2.2})$$



**FIGURE III.2.14** – Exemple de mise en œuvre du filtrage de Canny sur la sommation de plusieurs images de la dynamique d’un PIL de W dans l’air ambiant. Les conditions d’éclairages sont identiques à celles de la figure III.2.12. Les 6 images où le front est visible sont associées aux instants  $t = 2, 4, 4, 4, 6, 4, 8, 4, 10, 4$  et  $12, 4 \mu\text{s}$ . La structure interne du plasma ne permet aucun traitement des premiers instants (avant décrochage du front de choc).

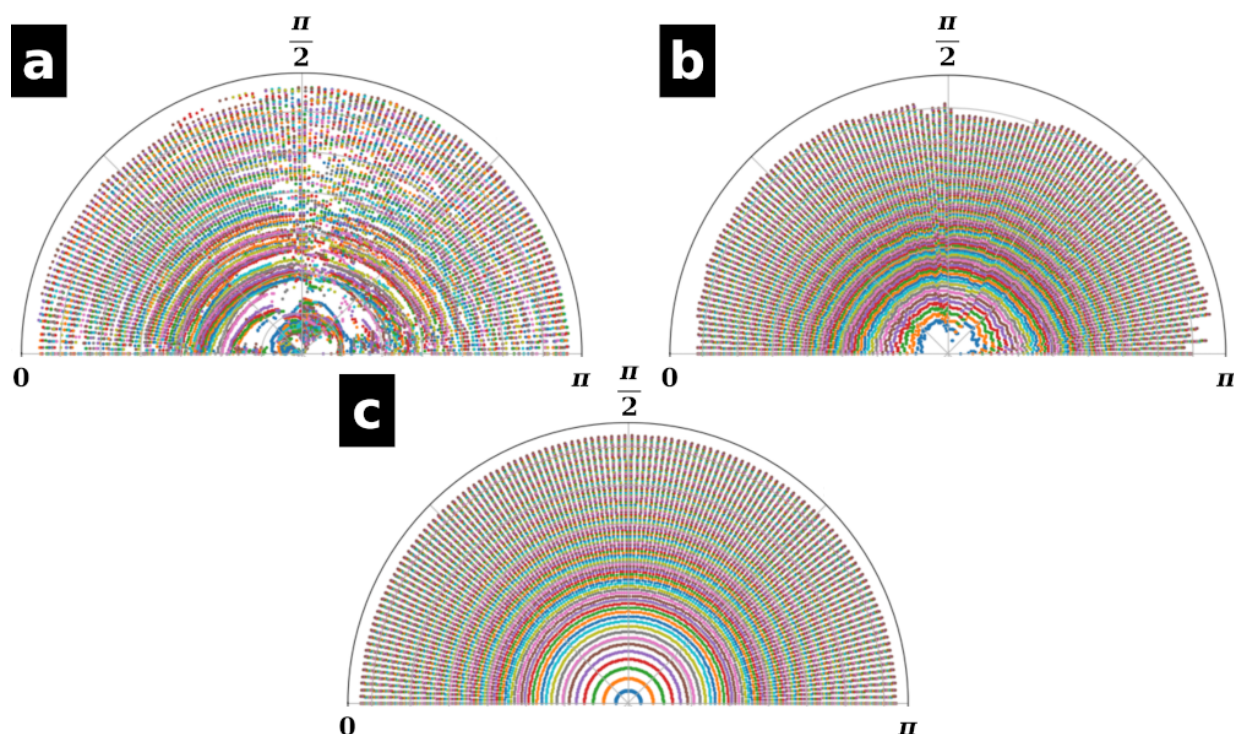


**FIGURE III.2.15** – Évolution temporelle du rayon parallèle du front de choc d’un PIL de tungstène dans l’air ambiant dans les conditions d’éclairage de la figure III.2.12.



**FIGURE III.2.16** – Évolution temporelle du rayon perpendiculaire du front de choc d’un PIL de tungstène dans l’air ambiant dans les conditions d’éclairage de la figure III.2.12.

La dynamique interpolée à l’aide de l’équation Eq. III.2.2.2 est affichée en vert. Nous remarquons que la prise en compte de l’ensemble des points (y compris ceux identifiés comme étant hors dynamique) mène à une dérive de la description. Une correction est donc effectuée en n’interpolant que les points qui respectent un certain écart à la tendance logarithmique. Cette correction est représentée en rouge. Les valeurs retenues pour la suite sont issues de l’interpolation corrigée. Nous donnons en figure III.2.17 un visuel global des sorties de cet algorithme de traitement. Nous notons en **a** les fortes perturbations induites par les instabilités colinéaires au faisceau laser. Les premiers instants sont aussi très mal décrits étant donné les nombreuses interfaces générées par les structures internes du PIL (voir figure III.2.14). Si l’interpolation logarithmique (en **b**) permet de lisser cette perte d’information, les profils des figures III.2.15 et III.2.16 montrent que cela n’est pas suffisant. En excluant les points aberrants, le rendu exposé en **c** semble, à première vue, satisfaisant.



**FIGURE III.2.17** – Visuel global des sorties de l'algorithme de suivi de front de choc. **a** : Sorties brutes (points gris des figures III.2.15 et III.2.16) ; **b** : Interpolation logarithmique non corrigée (tendances vertes des figures III.2.15 et III.2.16) ; **c** : Interpolation logarithmique corrigée (tendances rouges des figures III.2.15 et III.2.16).

Naturellement, la comparaison des captures brutes et interpolées avec correction (**a** et **c**) laissent apparaître qu'une mesure aux instants courts est possible. À titre d'exemple le premier instant de description ( $t = 500$  ns) n'est pas du tout exploitable sur la vue **a** alors qu'une géométrie d'interface est déterminée en vue **c**. Nous rappelons qu'aux premiers instants, la séquence présente des clichés saturés non exploitables (voir figure III.2.12). Il est difficile d'estimer une incertitude sur la position de ce front. Néanmoins, il est fortement probable que l'extrapolation aux instants courts ne soit pas recevable (fortes incertitudes sur la position de ces fronts). À ce titre, nous excluons de la description les premiers instants où le front de choc n'est pas totalement détaché des structures internes du PIL ( $t < 1$   $\mu$ s comme indiqué en description de la figure III.2.11 dédiée aux premiers instants post claquage sur cible solide). Cette exclusion permet de palier l'altération sur les mesures de l'interpolation et de l'exclusion des points hors dynamique.

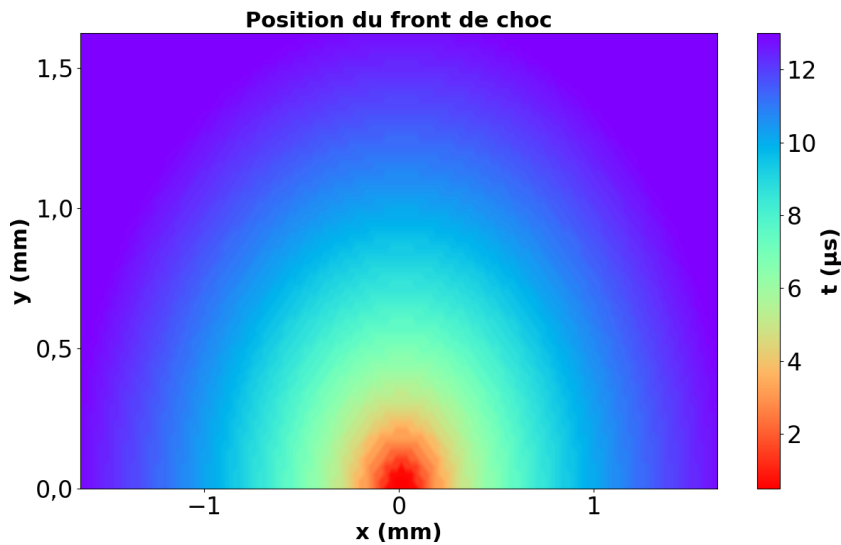
Malgré cela, un tel traitement ne permet pas de mettre en évidence une différence nette entre les vitesses parallèles et perpendiculaires comme celle mesurée en figure III.2.10 sur aluminium. En effet, à échantillon étudié identique et malgré des conditions d'éclairage similaires (voir figures III.2.3 et III.2.12), nous ne faisons pas ici cette observation. Deux raisons peuvent l'expliquer : soit le traitement altère trop significativement les résultats aux temps intermédiaires (post détachement) et dans ce cas, une vérification manuelle serait nécessaire ; soit cette observation est physique et l'altération des mesures par le traitement est minime. Ce point est discuté avec une approche critique dans la dernière section III.2.3.

### III.2.2.c Cartographies du front de choc

Une fois la position des fronts capturée, il est possible de reconstruire une image rendant compte de la dynamique temporelle. Pour ce faire, il est nécessaire d'effectuer un changement de coordonnées. En effet, les positions exposées en figure III.2.17 proviennent d'un tableau cartésien de type



$[\theta, t, R]$ . Si `matplotlib` permet d'effectuer un rendu polaire de ce type de tableau, l'image cartésienne brute ne facilite pas l'interprétation. Le changement de coordonnées est opéré en utilisant le module `linearPolar` de la bibliothèque `opencv`. Nous obtenons alors un tableau en coordonnées polaires dont l'image est similaire au rendu de la figure III.2.17. Un lissage de l'image est effectué à l'aide d'une interpolation bidimensionnelle (*spline* cubique). Ceci est réalisé de manière très simple à l'aide d'un `contourf` à hauts *levels* de `matplotlib`. Le rendu final de la cartographie temporelle de position est exposé en figure III.2.18. À la vue de cette figure, le changement de coordonnées ainsi que le rapport d'aspect choisi laissent penser qu'une composante majoritaire d'expansion colinéaire à l'axe optique est identifiée. Il n'en est rien, le tracé de profils vertical et horizontal depuis le centre ( $x = 0, y = 0$ ) permet de retrouver les profils présentés en figures III.2.15 et III.2.16.



**FIGURE III.2.18** – Cartographie temporelle de la position du front de choc d'un PIL de tungstène dans l'air ambiant dans les conditions d'éclairement de la figure III.2.12.

À partir de la figure III.2.18, une simple dérivée numérique à l'aide la fonction `gradient` de la bibliothèque `numpy` permet d'obtenir la cartographie en vitesse illustrée en figure III.2.19. Les artefacts visibles aux changements de nuances de colorimétrie ne sont pas physiques et résultent uniquement de l'exportation de l'image. De manière qualitative, nous retrouvons ici le comportement observé plus haut pour Al : expansion vélocité aux temps courts puis relaxation à mesure du temps. Selon la même méthodologie, la figure III.2.20 est obtenue par dérivation de la figure III.2.19. L'opération mathématique mène à des valeurs négatives de l'accélération. Afin d'alléger la lecture, nous représentons directement la décélération (valeur absolue des valeurs négatives de l'accélération). Nous changeons ici de palette de couleurs afin de faciliter l'interprétation. En effet, nous remarquons que la décélération intervient majoritairement dans les premiers instants ( $t < 5 \mu\text{s}$ ). Il convient néanmoins de garder à l'esprit que les instants  $500 \text{ ns} < t < 1 \mu\text{s}$  sont écartés de la description. Dans la mesure où le traitement numérique ne permet pas d'établir de différence majeure entre les composantes parallèle et perpendiculaire de la vitesse, nous exposons en figure III.2.21 des dynamiques en vitesse  $u$  et accélération  $a$  résultant d'une moyenne angulaire. Les valeurs résultent de profils dressés à partir des cartographies des figures III.2.19 et III.2.20. Nous donnons ici des résultats sans incertitude étant donné la difficulté à les estimer avec précision. En effet, les incertitudes induites par le filtrage de Canny, l'influence du traitement ainsi que le changement de coordonnées sont ardemment quantifiables sans ambiguïté. D'un point de vue quantitatif, la dynamique en vitesse est monotone et décroissante. Aux temps longs, nous retrouvons la condition limite d'une expansion sonique. Concernant la décélération, elle suit une loi de puissance qui aboutit à de faibles valeurs aux temps longs (freinage du choc d'autant moins important que sa vitesse est faible).

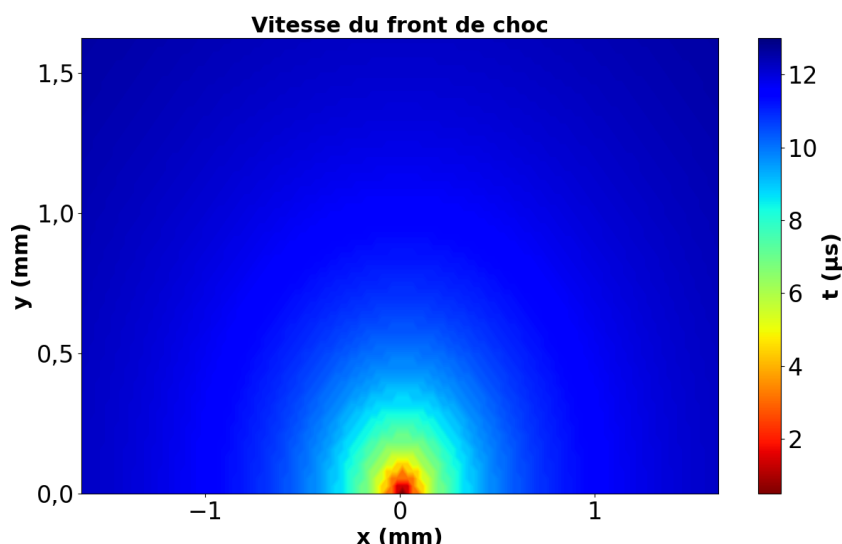


FIGURE III.2.19 – Dérivée temporelle de la figure III.2.18.

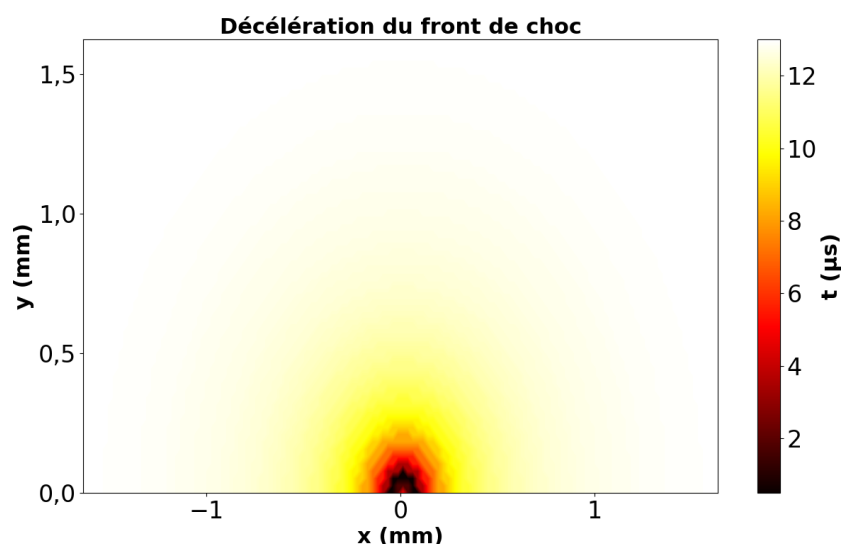


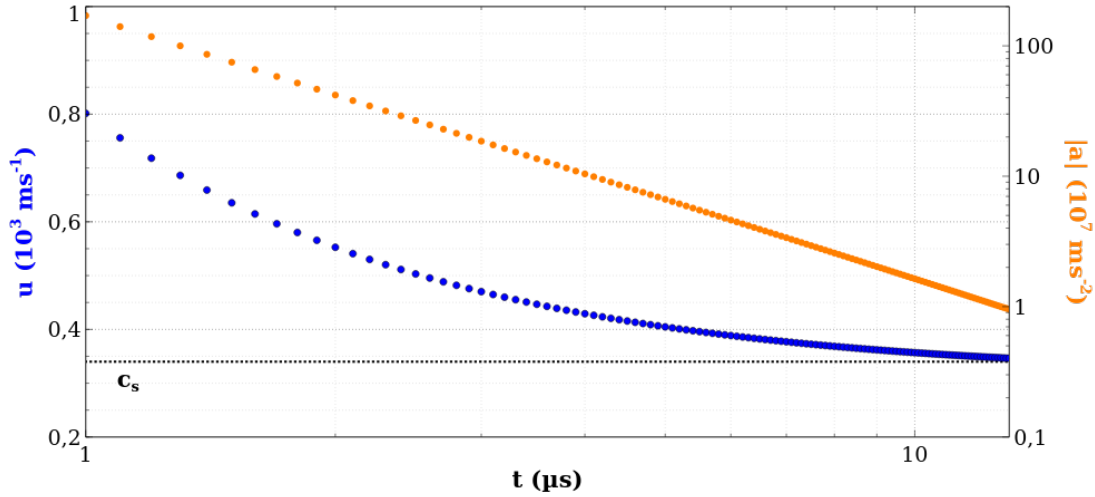
FIGURE III.2.20 – Valeur absolue de la dérivée temporelle de la figure III.2.19.

### III.2.3 Discussion

Nous consacrons cette dernière section à la discussion des résultats présentés dans ce chapitre. Nous commençons par une discussion relative aux avantages et aux inconvénients des deux approches expérimentales. Vient ensuite une comparaison de nos résultats avec des sources diverses. Enfin, nous ouvrons les perspectives de manipulations et traitements complémentaires.

#### III.2.3.a Comparaison transversale des deux approches

Nous constatons que la strioscopie cohérente permet, de par un éclairage de fond laser, de décrire les premiers instants de la dynamique d'un PIL. Il s'ajoute à cela que la source de fond permet aussi d'observer des plasmas résultant de dépôts laser de plus hautes irradiances. Néanmoins, ces avantages sont aussi des inconvénients à d'autres égards. En effet, la nature pulsée de la source de fond génère un niveau nominal de signal instationnaire de pauvre qualité. Ce caractère instationnaire rend tout traitement d'image difficile voire impossible. Il s'ensuit qu'aux temps longs, les niveaux de contraste sont faibles étant donné la forte irradiance de la source de fond. Celle-ci impose en plus de protéger le dispositif d'acquisition qui est positionné selon l'axe optique du laser de fond. Enfin, ce montage A nécessite une synchronisation rigoureuse en plus d'un alignement exigeant.



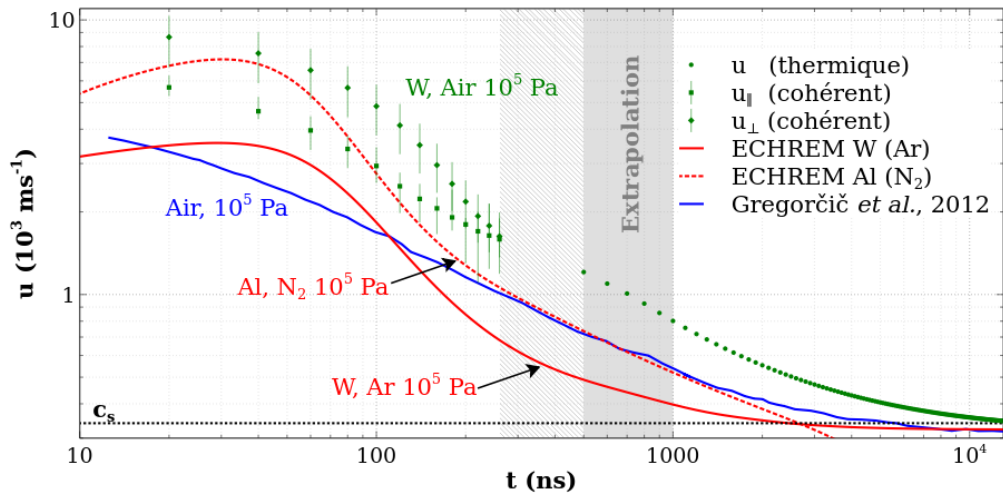
**FIGURE III.2.21** – Évolutions temporelles de la vitesse et de la décélération (moyenne angulaire) d’expansion du front de choc d’un PIL de tungstène dans l’air ambiant dans les conditions d’éclairement de la figure III.2.12.  $c_s$  est la vitesse du son dans l’air ambiant.

Concernant le Schlieren thermique, la source de fond n’impose aucune synchronisation et il est relativement aisé de réaliser l’alignement avec le PIL. Cette source permet d’obtenir un niveau de signal nominal faible et très uniforme qui ouvre la porte au traitement d’image et à l’automatisation de l’exploitation. Néanmoins, là encore, ces avantages sont aussi des inconvénients sur d’autres aspects. Tout cela est au prix du contraste aux temps courts. En effet, l’émission du PIL est bien trop intense aux premiers instants (même à irradiances faibles) pour espérer réaliser une description à partir du  $t_0$  plasma. L’obtention de séquences à larges intervalles temporels requiert des conditions d’acquisition à la saturation de réponse de la caméra plusieurs centaines de nanosecondes après le  $t_0$ . Dans notre configuration, nous utilisons une caméra visible intensifiée. Si cela est confortable pour le contrôle du niveau de signal ainsi que la synchronisation avec la source laser principale, nous devons néanmoins faire preuve d’une vigilance toute particulière concernant la dynamique en signal afin de ne pas endommager le capteur.

Finalement, l’utilisation d’une source de fond laser est toute indiquée pour la description des premiers instants où le PIL est très émissif mais inadaptée à l’observation des instants submicrosecondes. À l’inverse, une source thermique permet l’obtention d’images de très bonne qualité aux temps submicrosecondes mais est inadaptée à la description du début de la dynamique. Ces deux montages présentent donc une complémentarité dont nous discutons dans la sous-section III.2.3.b suivante.

### III.2.3.b Comparaison quantitative

Bien que ce chapitre soit majoritairement qualitatif, nous dressons dans cette sous-section une approche critique des mesures quantitatives réalisées à l’aide des deux montages. Nous exposons en figure III.2.22 un bilan comparatif de nos valeurs mesurées avec deux modèles différents. Nos mesures expérimentales sont indiquées en vert. Pour les mesures en Schlieren cohérent, les vitesses parallèles et perpendiculaires sont respectivement symbolisées par des carrés et des losanges. En ce qui concerne les mesures en Schlieren thermique, l’unique vitesse obtenue post-traitement est indiquée par des cercles. Nous notons la présence de deux rectangles. La zone hachurée indique l’intervalle temporel sur lequel aucune mesure n’a pu être réalisée. Le rectangle gris représente la zone d’extrapolation des premiers instants observés en strioscopie thermique. Nous rappelons ici que l’incertitude sur ces valeurs, bien que les points soient présents sur le graphe, peut être très importante.



**FIGURE III.2.22** – Bilan comparatif des vitesses mesurées sur tungstène avec le modèle de Jones dans l’air et plusieurs dynamiques obtenues à l’aide du code ECHREM.

La dynamique indiquée en bleu est tirée des travaux de Gregorčič *et al.* [119] (voir figure I.1.11). Nous soulignons le fait que l’évolution de  $u$  indiquée en bleu résulte de l’étude d’un PIL en gaz (air ambiant) en régime nanoseconde. Les valeurs de rayons d’expansion sont obtenues à l’aide d’un algorithme de détection de front semblable à ce qui est développé dans la sous-section III.2.2.b. Les auteurs s’intéressent à la position du front de choc longitudinale à l’axe optique laser en amont du *waist*. L’éclairement maximum est environ deux fois inférieur à nos conditions expérimentales. Les auteurs montrent que leurs points expérimentaux sont en très bon accord avec le modèle géométrique de Jones (voir équation Eq. I.1.2.14) valable pour une expansion sans dissipation (régime non explosif). Nous remarquons que nos valeurs sur tungstène suivent une tendance voisine à l’exception près que la relaxation vers un régime sonique intervient plus rapidement. D’un point de vue quantitatif, nos valeurs sont supérieures pour deux raisons : les conditions d’éclairement et, *a fortiori*, le fait qu’il s’agisse d’un claquage sur cible solide. En effet, la détente et l’éjection de matière permettent d’atteindre des vitesses globalement supérieures à ce qui est observable en gaz. Bien que cela ne permette pas de dresser une conclusion directe quant aux vitesses instantanées, nous constatons de manière très nette cette propagation plus lente en gaz en comparant les figures B.3 (air ambiant,  $\varphi_{las} \approx 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ ) et III.2.12 (W,  $\varphi_{las} \approx 10^{16} \text{ W m}^{-2}$ ). En effet, malgré une irradiance un ordre de grandeur supérieur, les rayons caractéristiques en gaz demeurent quasiment deux fois inférieurs à ceux observés sur solide aux mêmes instants.

Enfin, nous indiquons en rouge des évolutions de  $u$  obtenues à l’aide d’un code développé au sein de notre équipe : ECHREM (*Euler code for CHemically REactive Multicomponent laser-induced plasmas*). Il s’agit d’un code qui modélise la relaxation du PIL et notamment la dynamique de la surface de contact et du front de choc. Ce modèle est basé sur les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement ainsi que de l’énergie sous leur forme eulérienne. La description physico-chimique du PIL est réalisée à l’aide d’un modèle collisionnel-radiatif. Le modèle est multi couches et la couche de choc est supposée à l’ETL. La dissipation intervient sous forme radiative à travers de la RR, du TB et de la SE. Pour plus d’informations, le lecteur peut se référer au papier de Morel *et al.* [221]. Nous représentons deux dynamiques distinctes : celle d’un PIL de W dans un environnement d’argon à pression atmosphérique (trait plein) et celles d’un PIL d’Al dans  $\text{N}_2$  aussi à pression atmosphérique (pointillés). La comparaison entre ces deux dynamiques modélisées confirme les mesures expérimentales des tableaux III.2.1 et III.2.2 : le front de choc semble se propager plus rapidement dans l’air (ici supposé être du diazote pur) que dans l’argon. Nos valeurs mesurées sur W dans Ar en strioscopie cohérente sont en bonne adéquation avec les valeurs de la courbe

en trait plein. En revanche, nous ne disposons malheureusement pas de données de modélisation concernant  $W$  dans  $N_2$ . Néanmoins, nous constatons que la relation d'ordre semble à nouveau en bonne adéquation avec les mesures réalisées. En effet, les vitesses d'expansion relevées sur  $W$  sont systématiquement supérieures à celles relevées sur  $Al$  et ce quel que soit le gaz.

### III.2.3.c Travaux à venir

Les perspectives sont nombreuses et il serait difficile d'être exhaustifs les concernant. Néanmoins, certains axes majeurs peuvent être mentionnés. D'un point de vue expérimental, le contexte de réalisation des mesures en Schlieren thermique n'a pas permis d'effectuer une étude multi-paramétrique aussi poussée que celle en Schlieren cohérent (gaz ambiant, pression). Compte tenu de la qualité des images obtenues, il serait intéressant de développer cela afin d'étoffer les résultats de ce chapitre. Nous pourrions aussi envisager d'utiliser une source laser continue qui, judicieusement utilisée, nous permettrait d'allier les avantages des deux approches strioscopiques évoquées dans la sous-section III.2.3.a. D'un point de vue traitement et exploitation, les résultats mériteraient très probablement une interprétation plus poussée et moins qualitative. En effet, mis à part les mesures d'expansion de ce chapitre, l'étude des régimes post-claquage aux temps courts ou des instabilités aux temps longs permettrait d'aller plus loin. Dans la mesure où les images le permettent, nous pourrions aussi envisager d'étendre les capacités analytiques de notre algorithme de suivi de front afin d'étudier des PIL en gaz aux géométries plus complexes (voir l'ensemble des figures de l'annexe B). Concernant les gaz, beaucoup de clichés sont fournis dans cette annexe pour une exploitation finalement très succincte. Nous donnons ces clichés afin d'alimenter en informations les développeurs de codes CFD. Enfin, d'un point de vue comparaison avec des sources externes (littérature ou modélisation), très peu d'informations sont disponibles, *a fortiori* en large gamme temporelle. Notre code ECHREM permet néanmoins d'établir des premières comparaisons. À ce titre, il serait idéal d'étendre ses capacités de modélisation à la situation de  $W$  dans  $N_2$  à  $10^5$  Pa afin de réaliser une comparaison pertinente. Enfin, la validité de la comparaison dépend des hypothèses du modèle. Deux principales voies d'amélioration sont prévues pour ECHREM : la discrétisation de la couche choquée (limitations des conditions de discontinuité d'une propagation Rankine-Hugoniot) mais aussi la prise en compte de la rétrodiffusion des éléments du gaz support au sein du PIL (à l'intérieur de la couche de choc).

---

# Chapitre III.3

## Comparaison de l'émission de W, Al et Be en régime ps

### Sommaire

<b>III.3.1 Émission d'un PIL de W à pression atmosphérique d'Ar . . . . .</b>	<b>179</b>
III.3.1.a Observations expérimentales autour de $H_\alpha$ et $H_\beta$ . . . . .	179
III.3.1.b Étude paramétrique de l'observabilité de H dans W . . . . .	183
<b>III.3.2 Émission d'un PIL d'Al à pression atmosphérique d'Ar . . . . .</b>	<b>185</b>
III.3.2.a Observations expérimentales autour de $H_\alpha$ et $H_\beta$ . . . . .	185
III.3.2.b Étude paramétrique de l'observabilité de H dans Al . . . . .	186
<b>III.3.3 Émission d'un PIL de Be à pression atmosphérique d'Ar . . . . .</b>	<b>188</b>
III.3.3.a Observations expérimentales UV-visible . . . . .	189
III.3.3.b Étude paramétrique de l'observabilité de H dans Be . . . . .	192

**Résumé :** Ce chapitre est le premier où des observations spectroscopiques sont présentées. Nous nous intéressons à l'émission des trois éléments prépondérants concernant les matériaux de parois de tokamak : le tungstène, l'aluminium (comme substitut de Be) ainsi que le béryllium lui-même. Nous adoptons ici une approche systématique afin de fournir le plus de détails au lecteur. Nous présentons des spectres expérimentaux aux conditions d'acquisitions standardisées, centrés sur certaines transitions de la série de Balmer afin de déceler la présence d'éventuelles raies interférentes pour l'inventaire tritium. Dans un second temps, nous évaluons l'émission théorique à l'ETL pour des PIL idéaux métal-hydrogène dans des conditions typiques d'observation et à l'aide des données radiatives les plus complètes.

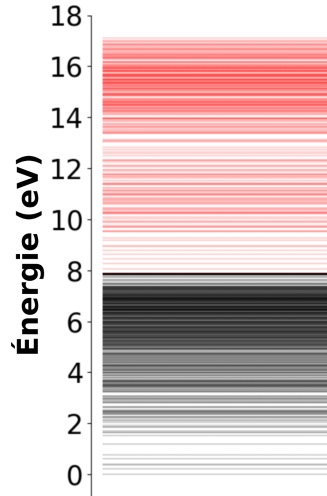
### III.3.1 Émission d'un PIL de W à pression atmosphérique d'Ar

Nous étudions dans cette première section un échantillon de W de composition  $\mathcal{C}_{W,ITER}$  (identique à celui étudié dans le chapitre III.2). Cette section est composée de deux sous-sections. La première présente les observations expérimentales sur W massif en environnement d'argon sous flux laser picoseconde et discute de l'identification des raies à l'aide des données spectrales disponibles. La seconde vise à dresser un bilan d'influence de l'émergence de  $H_\alpha$  et  $H_\beta$  dans une matrice de W au travers d'une sélection de calculs à l'ETL à l'aide du code MERLIN (voir chapitre II.2).

#### III.3.1.a Observations expérimentales autour de $H_\alpha$ et $H_\beta$

Les données radiatives concernant les transitions possibles du tungstène sont peu nombreuses et souvent incomplètes. Comme la plupart des éléments dont le numéro atomique est élevé, le diagramme des niveaux de W est particulièrement fourni. Nous représentons en figure III.3.1 les 509 et 264 niveaux du neutre et de l'ion monochargé de W. Les potentiels d'ionisation associés sont  $E_{io}(W) = 7,86403$  eV et  $E_{io}(W^+) = 16,37$  eV. Parmi les transitions tabulées qui ne représentent pas l'ensemble des transitions observées, peu d'entre elles sont données avec une probabilité d'émission spontanée (voir tableau II.2.3). De plus, peu d'auteurs fournissent des informations relatives

à l'élargissement et au décalage Stark. Ces deux points rendent l'identification des transitions observées particulièrement complexe. Cet aspect réduit les capacités analytiques lorsqu'il s'agit de sonder un élément dans W. Cela impose notamment de connaître avec précision les  $\lambda_{ki}$  d'émission de l'élément sondé. Malgré cela, les raies de W interfèrent généralement avec celles de cet élément.

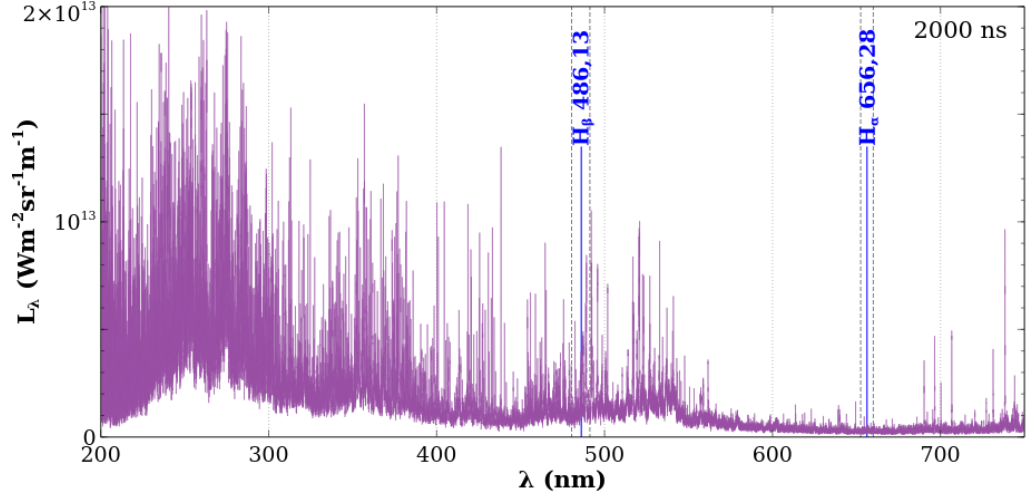


**FIGURE III.3.1** – Diagramme d'énergie des 773 niveaux de W (en noir) et  $W^+$  (en rouge) sur [0, 18] eV [173].

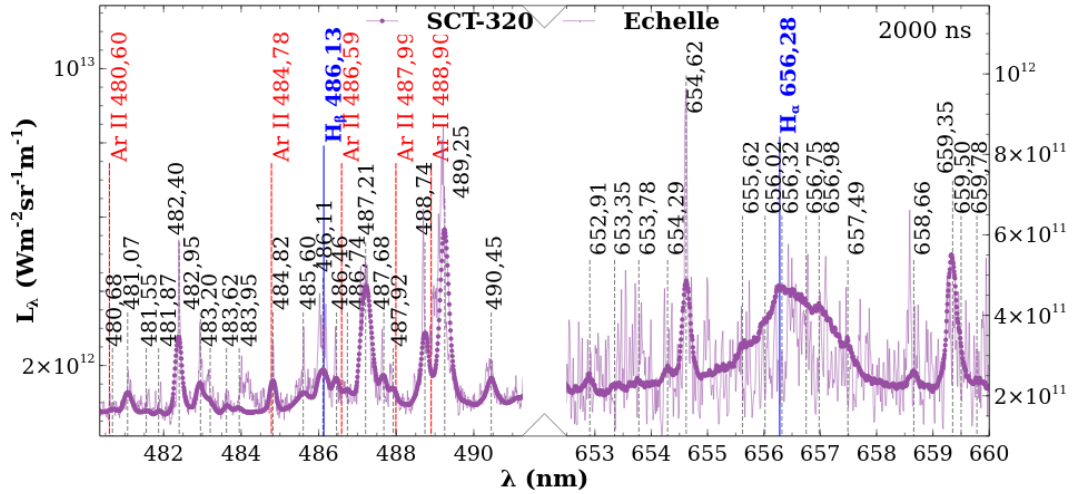
L'objet des paragraphes qui suivent est de fournir des indications relatives à l'émission de W autour de  $\lambda_{H\beta} = 486,13$  nm et  $\lambda_{H\alpha} = 656,28$  nm. Pour ce faire, nous utilisons le montage C de la figure III.1.6. Puisque l'objectif est d'établir des spectres de référence sous irradiation picoseconde, nous imposons un environnement d'argon de type Airliquide Alphagaz 1 pour éviter toute pollution de l'acquisition. Afin de limiter les effets de rugosité, nous effectuons systématiquement 10 tirs avant chaque observation. Nous exposons en figure III.3.2 un spectre large bande obtenu avec le spectromètre Échelle. Nous précisons ici que la réception de ce matériel est récente et que l'expérience relative à l'utilisation de ce type de spectromètre est trop faible pour entreprendre une quelconque exploitation de ces données. Il s'ajoute à cela que le dispositif semble souffrir de dysfonctionnements caractérisés par l'apparition de *ghost lines* (raies non physiques observées à plusieurs ordres d'interférences). Nous sommes actuellement en contact avec le fournisseur pour pallier ce problème. Néanmoins, nous présentons ce type de spectre sur [200, 750] nm qui permet d'avoir une idée globale de l'émission de W. Naturellement, comme tous les métaux, une forte composante UV est observée. Dans nos conditions, le module `find_peaks` de `scipy` décompte  $\approx 8100$  raies en imposant une distance inter-pic de 5 pixels. La procédure de calibration en luminance spectrale est réalisée comme suit. Des spectres des lampes  $H_2D_2$  et à ruban de W pour l'UV et le visible (voir figure III.1.1) sont acquis rigoureusement dans les mêmes conditions d'acquisition de l'émission du PIL. Les spectres du PIL ainsi que des sources de calibrations sont enregistrés sans soustraction du bruit thermique. La correspondance est alors réalisée de manière très simple :

$$L^{ech} = \frac{\text{signal}^{ech}}{\text{signal}^{cal}} L^{cal} \quad (\text{Eq. III.3.1.1})$$

où  $L$  est une luminance et les exposants  $^{ech}$  et  $^{cal}$  correspondent respectivement au spectromètre Échelle et à la calibration. Nous faisons apparaître sur la figure III.3.2 deux zones centrées sur  $\lambda_{H\beta}$  et  $\lambda_{H\alpha}$ . Nous exposons respectivement en figures III.3.4 et III.3.5 les spectres associés acquis au SCT-320. Les descriptions qui suivent se font conjointement avec la figure III.3.3 et les tableaux C.1 et C.2 de l'annexe C. Sur celle-ci, l'observation du dernier instant (2000 ns, en violet) est accompagnée d'indications relatives aux transitions observées. Par ailleurs, nous représentons les signaux calibrés résultant des acquisitions Échelle et SCT-320. Le très bon accord en terme de niveau signal constitue une validation préliminaire de la procédure de calibration adoptée.



**FIGURE III.3.2** – Spectre large bande du tungstène à pression atmosphérique d'argon.  $\varphi_{las} = (2,34 \pm 0,02) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 100 \text{ mm}$ ) après 10 tirs de polissage dans les mêmes conditions d'éclairement. *order width relative* et *remove crosstalk* : activés, *smoothing* : désactivé, *hbinning* = *vbinning* = 2, Gain : 4000.  $t = 2 \mu\text{s}$ . Intégration temporelle : 0,1  $\mu\text{s}$ .

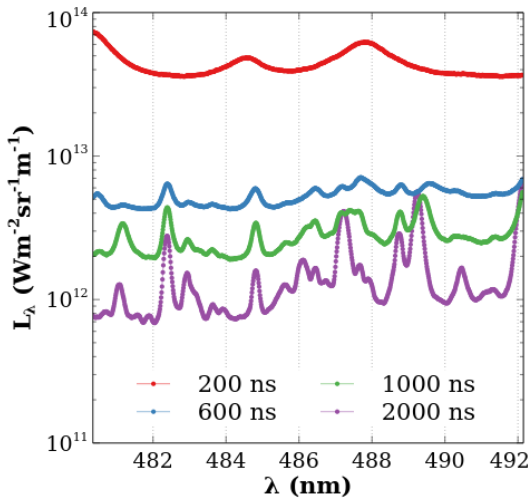


**FIGURE III.3.3** – Identification spectrale et comparaison transversale des signaux des figures III.3.2, III.3.4 et III.3.5 à  $t = 2000 \text{ ns}$ . Les raies d'argon (I et II) présentant un  $A_{ki} > 10^7 \text{ s}^{-1}$  dans le NIST sont indiquées en rouge [173]. Les deux transitions de la série de Balmer (longueur d'onde associée au  $A_{ki}$  le plus fort) sont indiquées en bleu. Enfin, les raies observées sont indiquées en noir.

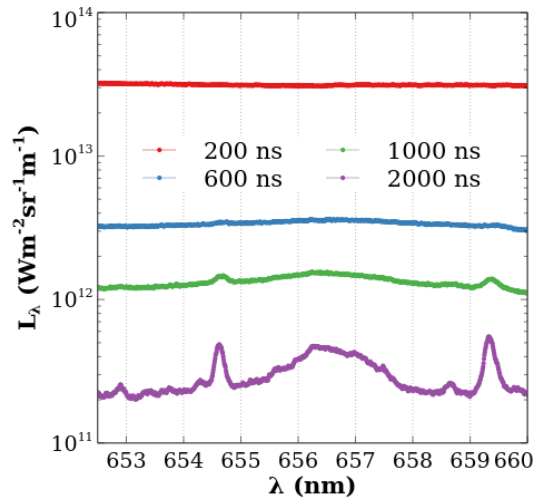
Concernant les spectres autour de  $\lambda_{H_\beta}$ , les transitions observées à  $t = 200 \text{ ns}$  sont attribuées à l'argon (Ar II 480,60 nm, Ar II 484,78 nm et Ar II 487,99 nm). Des composantes de ces trois transitions persistent d'ailleurs tout au long de la dynamique. En considérant les données du NIST, de KURUCZ et de DESIRE combinées, pas moins de 131 transitions sont répertoriées sur l'intervalle [480,35, 492,12] nm ici étudié (voir tableau C.1). Il est difficile d'identifier avec certitude les transitions de  $W^+$ . En effet, seule W II 486,46 nm présente un  $A_{ki} > 10^6 \text{ s}^{-1}$  ( $6,048 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , KURUCZ). Les bases DESIRE et NIST fournissent des valeurs respectivement 10 et 30 fois inférieures. Cette transition est observée et identifiée à  $\lambda_{ki} \pm 0,05 \text{ nm}$  à  $t = 2000 \text{ ns}$  (lorsque le décalage Stark devient plus faible). Une autre dynamique intéressante est observée autour de 487,50 nm. Nous y voyons clairement l'extinction de la transition W II 487,59 nm (identifiée à  $\lambda_{ki} \pm 0,10 \text{ nm}$ ). Concernant l'émission atomique, les deux transitions présentant un  $A_{ki} > 10^7 \text{ s}^{-1}$  sont W I 481,68 nm et W I 487,83 nm ( $1,88 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  et  $1,17 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , KURUCZ). Nous les identifions toutes les deux à  $\lambda_{ki} \pm 0,15 \text{ nm}$ . Là encore, des données concernant le décalage Stark permettraient de réduire



ces incertitudes d'attribution. Nous notons enfin que les transitions observées à  $\lambda = 482,40$  nm,  $\lambda = 487,21$  nm et  $\lambda = 489,25$  nm, bien qu'étant les plus intenses, ne présentent pas les  $A_{ki}$  les plus forts sur les transitions tabulées. Ceci ouvre le débat de la précision des probabilités d'émission fournies et ne facilite bien entendu pas l'analyse. Pour conclure, dans le cadre des résolutions spectrales atteintes par le dispositif et la transition  $H_\beta$  étant fortement élargie à haute densité (plus de 4 nm à  $n_e = 10^{23}$  m $^{-3}$ ), les nombreuses raies périphériques à  $\lambda_{H_\beta}$  ne sont pas nécessairement un problème pour l'analyse. Les limitations se posent surtout quant aux élargissements de ces raies périphériques. En effet, afin de pouvoir réaliser une déconvolution réaliste permettant d'estimer la contribution de H au signal, il est nécessaire de connaître avec précision ces élargissements. À basse densité, une unique transition peut sembler limitante : W II 486,20 nm. Celle-ci est *a priori* faiblement interférente dans la mesure où elle possède un  $A_{ki}$  relativement faible. Les transitions ioniques n'émettent généralement plus à faible densité. Nous filtrons l'éventuelle émission de second ordre pour les spectres autour de  $\lambda_{H_\alpha}$ . Sur l'intervalle [652,5, 660] nm, 31 transitions sont répertoriées dans les trois bases. Cet intervalle est pauvre en transitions ioniques (seulement deux fournies dans DESIRE) ; s'ajoute à cela qu'elles présentent de très faibles probabilités d'émission ( $< 10^5$  s $^{-1}$ ). Concernant les transitions atomiques, là encore elles sont de faible intensité. La plus intense, W I 657,39 nm avoisine les  $10^6$  s $^{-1}$ . Cette transition est décrite dans les trois bases de données et les écarts inter-bases relatifs aux valeurs des  $A_{ki}$  sont faibles (de l'ordre de 40%). Cette transition est observée et identifiée à  $\lambda_{ki} \pm 0,10$  nm. Nous avons par ailleurs W I 652,97, W I 653,24, W I 653,80, W I 654,51 nm qui sont identifiées respectivement à  $\lambda_{ki} \pm 0,06, 0,11, 0,02$  et  $0,11$  nm. L'épaule observé à 656,7 nm est attribué à la transition W I 656,77 nm qui présente un  $A_{ki}$  plus fort et un  $E_k$  plus faible que W I 656,73 nm. Aucune transition ne peut être raisonnablement attribuée à la raie la plus intense du spectre située à  $\lambda = 659,39$  nm. Enfin, deux raies interférentes avec la transition  $H_\alpha$  sont tabulées : W II 656,27 nm et W I 656,32 nm. La raie ionique présente des caractéristiques radiatives qui laissent entendre une faible émergence quelles que soient les conditions plasma. En revanche, la raie atomique est ici identifiée et observée. Le NIST fournit un  $A_{ki}$  deux fois supérieur à la valeur de DESIRE. Aucune information n'est relatée dans le KURUCZ concernant cette raie. Contrairement à la raie  $H_\beta$ , la raie  $H_\alpha$  est moins élargie et plus piquée à haute densité. Cela met en exergue le fait que la transition de W I peut constituer un frein à l'analyse.



**FIGURE III.3.4** – Dynamique temporelle de l'émission du tungstène à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda_{H_\beta}$ . Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.2. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400$  t mm $^{-1}$ .  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle :  $0,1$   $\mu$ s. Largeur de fente :  $300$   $\mu$ m.



**FIGURE III.3.5** – Dynamique temporelle de l'émission du tungstène à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda_{H_\alpha}$ . Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.2. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400$  t mm $^{-1}$ .  $1 < \text{Intensification} < 100$  selon l'instant. Intégration temporelle :  $0,1$   $\mu$ s. Largeur de fente :  $300$   $\mu$ m.

### III.3.1.b Étude paramétrique de l'observabilité de H dans W

Dans cette sous-section, nous discutons, au travers d'une approche numérique, de la réponse émissive de H à la composition initiale du PIL mais aussi aux paramètres plasmas. Les calculs qui suivent sont réalisés à l'aide du code MERLIN, et donc à l'ETL (voir chapitre II.2). Il s'agit ici de calculs en plasma homogène à dimension  $L_p = 500 \mu\text{m}$  maintenue constante. Par ailleurs, nous fixons la fonction d'appareil et n'effectuons aucun filtrage concernant les transitions calculées. Concernant celles-ci, les données sources sont celles du NIST pour H [173] et celles de DESIRE pour W [236] (voir tableaux C.1 et C.2). L'élargissement de H est calculé selon les équations Eq. II.2.3.62 et Eq. II.2.3.63 et celui de W et  $W^+$  selon la corrélation par défaut exposée en équation Eq. II.2.3.53.

Nous exposons en figure III.3.6 l'influence des fractions molaires initiales sur l'émission de H. Naturellement, deux conditions limites sont identifiées : celle où seul le tungstène rayonne (en rouge) et celle où seul l'hydrogène rayonne (en mauve). La réponse ne présente pas de seuillage et n'est pas linéaire. Le saut perceptible au passage de la condition  $(x_W, x_H) = (0, 1, 0, 9)$  à  $(x_W, x_H) = (0, 0, 1, 0)$  en atteste. La réponse à la densité électronique exposée cette fois en figure III.3.7 est fortement dépendante des deux paramètres fixés. Afin de garantir une cohérence entre les trois graphes, nous choisissons ici de maintenir  $T = 10^4$  K. L'influence de  $n_e$  serait plus visible à plus haute température. Néanmoins, à mesure que la densité augmente, l'élargissement Stark progresse jusqu'à inclure la raie au sein de la ligne de base. Ce comportement est d'autant plus rapide que la raie est sensible à la densité. En effet,  $H_\beta$  n'est ici pas perceptible malgré une représentation semi-logarithmique favorable à son observation.

Enfin, nous dressons en figure III.3.8 l'influence de la température. Bien que H soit visible (principalement  $H_\alpha$ ) quelle que soit la valeur de  $T$ , il semble qu'un seuil très net apparaisse. En effet, pour des fractions molaires initiales égales à  $(x_W, x_H) = (0, 5, 0, 5)$  et une densité électronique égale à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , le tungstène devient difficilement perceptible au delà de 11250 K. Il s'ajoute à cela que l'émission de  $H_\alpha$  peut être optimisée en fonction de la valeur de  $T$ . En effet, nous observons un maximum de luminance de la  $H_\alpha$  pour  $T = 15000$  K. Ce maximum croît pour  $11250 \text{ K} < T \leq 15000 \text{ K}$  puis décroît pour  $T > 15000 \text{ K}$ . Ceci s'explique par le fait que pour  $T > 15000 \text{ K}$ , la densité  $n_H$  diminue au profit de  $n_{H^+}$ . Il en résulte des niveaux émetteurs de H moins peuplés et donc une baisse de l'émission atomique.

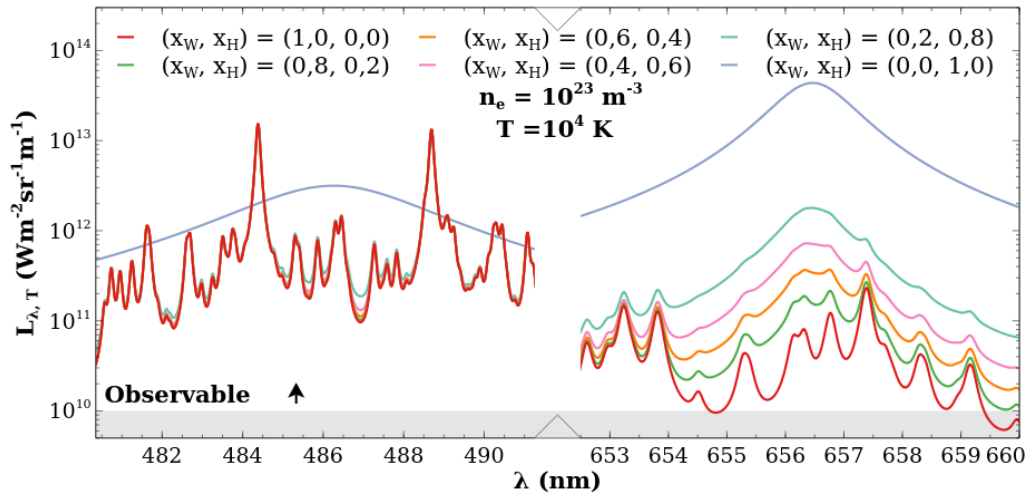


FIGURE III.3.6 – Influence des fractions molaires sur l'émission de H dans W. La densité électronique ainsi que la température sont respectivement fixées à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $10^4$  K.

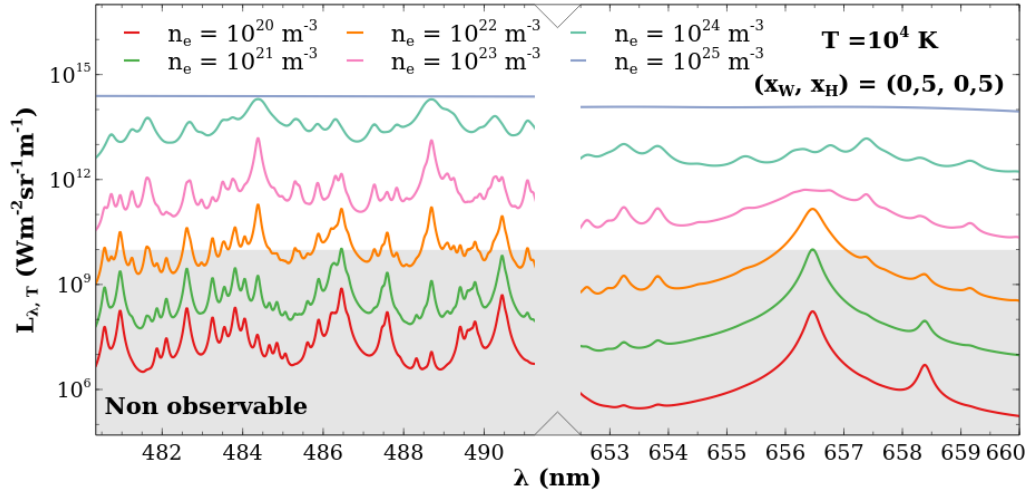


FIGURE III.3.7 – Influence de  $n_e$  sur l'émission de H dans W. Les fractions molaires initiales ainsi que la température sont respectivement fixées à  $(x_W, x_H) = (0, 5, 0, 5)$  et  $10^4$  K.

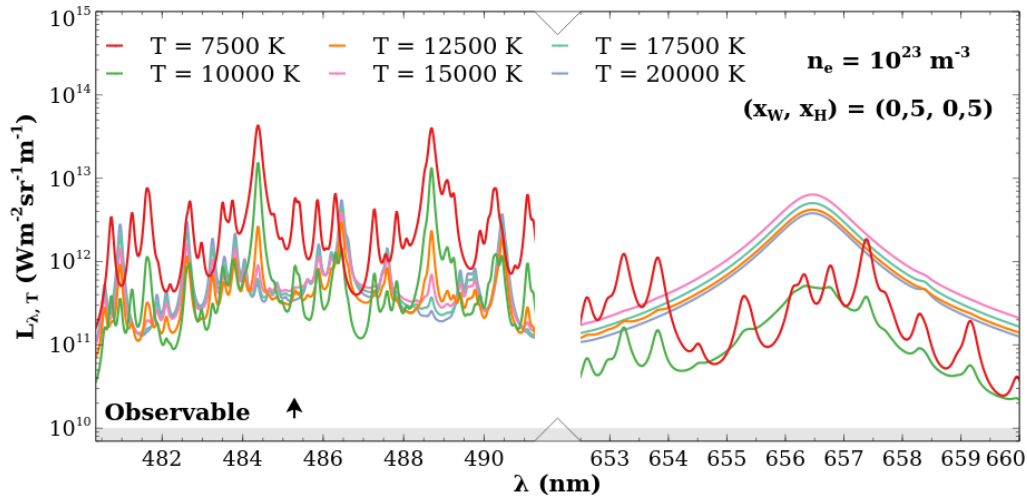


FIGURE III.3.8 – Influence de  $T$  sur l'émission de H dans W. Les fractions molaires initiales ainsi que la densité électronique sont respectivement fixées à  $(x_W, x_H) = (0, 5, 0, 5)$  et  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Pour résumer, les réponses aux compositions initiales et à la densité électronique sont notables mais dans nos conditions d'observation, les ordres de grandeurs sont maintenus constants ( $x_H \approx 10\%$  et  $n_e \approx 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ). En revanche, la dynamique de recombinaison entraîne une forte réponse sur la température. L'instant d'acquisition conditionne donc grandement l'observation. La ré-excitation du plasma par une seconde impulsion laser permet de satisfaire ces prérequis (voir chapitre III.6).

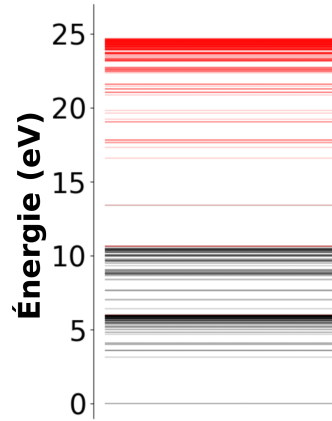
**En bref.** Cette première section montre toute la complexité de l'étude du tungstène de par : (1) son nombre très important de transitions et (2) le manque de données radiatives (probabilités d'émission et paramètres Stark). De ce fait, il est difficile à l'heure actuelle de reconstruire de manière fidèle un spectre expérimental. Nous mettons actuellement en place un arc stabilisé produisant du rayonnement à l'ETL afin de dresser une étude complète de l'émission de W. Nous disposons par ailleurs d'algorithmes basés sur MERLIN, capables de faire du traitement raie par raie afin de déterminer  $A_{ki}$  ou  $\omega_{ki}$ .

### III.3.2 Émission d'un PIL d'Al à pression atmosphérique d'Ar

Cette seconde section est dédiée à l'aluminium (de composition  $\mathcal{C}_{DURAL}$ ). Au même titre que les résultats sur le tungstène de la section III.3.1 précédente, nous commençons par exposer les observations expérimentales puis nous analysons des calculs à l'ETL.

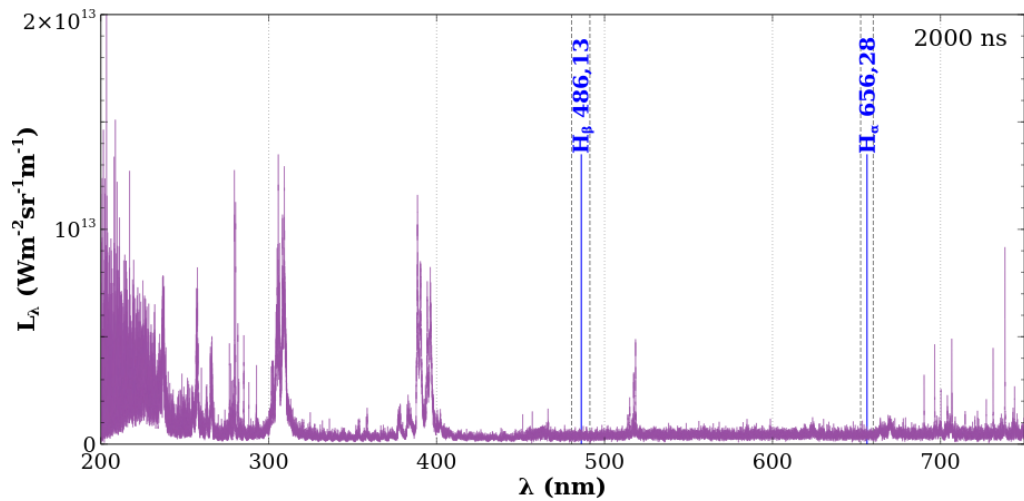
#### III.3.2.a Observations expérimentales autour de $H_\alpha$ et $H_\beta$

Le diagramme d'énergie de l'aluminium est moins fourni que celui de W. Nous présentons en figure III.3.9 les 192 et 219 niveaux du neutre et de l'ion monochargé d'Al. Les potentiels d'ionisation sont  $E_{io}(Al) = 5,985769$  eV et  $E_{io}(Al^+) = 18,82855$  eV. Nous notons la présence de nombreux niveaux auto-ionisants (niveaux du neutre indiqués en noir ayant une énergie d'excitation supérieure au potentiel d'ionisation  $E_{io}(Al)$ ). Les données spectrales disponibles sont mieux connues que pour W :  $\approx 30\%$  (Al I) et  $\approx 55\%$  (Al II) des transitions observées du NIST sont dotées d'un  $A_{ki}$  [173].



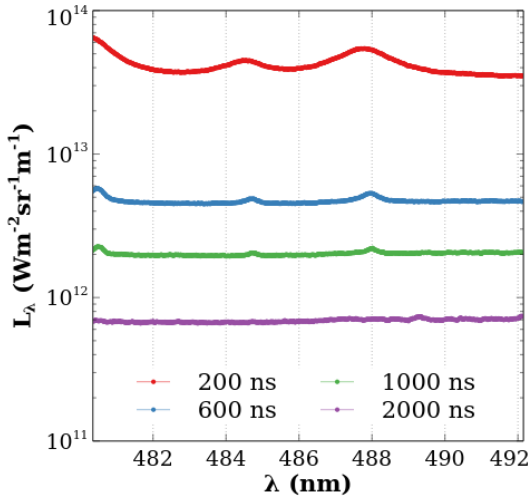
**FIGURE III.3.9** – Diagramme d'énergie des 411 niveaux de Al (en noir) et Al<sup>+</sup> (en rouge) sur [0, 25] eV [173].

Le montage C de la figure III.1.6 est utilisé dans des conditions rigoureusement similaires aux explications fournies dans la sous-section III.3.1.a dédiée à W. Nous donnons en figure III.3.10 le spectre large bande d'Al observé à  $t = 2$   $\mu$ s pour  $\varphi_{las} = (2,34 \pm 0,02) \times 10^{17}$  W m<sup>-2</sup>.

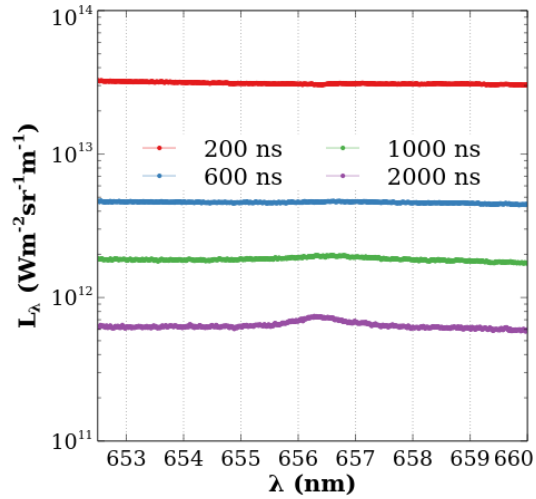


**FIGURE III.3.10** – Spectre large bande de l'aluminium à pression atmosphérique d'argon.  $\varphi_{las} = (2,34 \pm 0,02) \times 10^{17}$  W m<sup>-2</sup> ( $f = 100$  mm) après 10 tirs de polissage dans les mêmes conditions d'éclairage. *order width relative* et *remove crosstalk* : activés, *smoothing* : désactivé, *hbinning = vbinning = 2*, Gain : 4000.  $t = 2$   $\mu$ s, Intégration temporelle : 0,1  $\mu$ s.

L'émission UV est relativement riche en raies. Les transitions Al II 209,43 nm et Al I 237,31 nm sont observées. Nous discernons par ailleurs la transition ionique répertoriée comme étant la plus intense : Al II 281,62 nm. Les deux doublets résonnants autour de 308,7 nm et 395,2 nm émergent aussi clairement. De l'émission de l'argon atomique autour de 522 nm est observée. Nous déplorons cependant la présence des *ghost lines* associées. Celles-ci sont clairement identifiées pour les doublets de résonance (structures et luminances relatives identiques). Elles sont spectralement situées vers les longueurs d'onde décroissantes ( $\lambda \approx 305,3$  nm pour le doublet du neutre autour de 308,7 nm et  $\lambda \approx 389,5$  nm pour celui autour de 395,2 nm). Nous fournissons en figures III.3.11 et III.3.12 les intervalles autour de  $\lambda_{H\beta}$  et  $\lambda_{H\alpha}$  mis en évidence sur le spectre large bande.



**FIGURE III.3.11** – Dynamique temporelle de l'émission de l'aluminium à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda_{H\beta}$ . Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.10. Caméra HBF couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400 \text{ t mm}^{-1}$ .  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle :  $0,1 \mu\text{s}$ . Largeur de fente :  $300 \mu\text{m}$ .



**FIGURE III.3.12** – Dynamique temporelle de l'émission de l'aluminium à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda_{H\alpha}$ . Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.10. Caméra HBF couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400 \text{ t mm}^{-1}$ .  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle :  $0,1 \mu\text{s}$ . Largeur de fente :  $300 \mu\text{m}$ .

Nous identifions sur la série de spectres centrés en  $\lambda_{H\beta}$  les trois mêmes transitions de l'argon que pour les acquisitions sur tungstène (Ar II 480,60 nm, Ar II 484,78 nm et Ar II 487,99 nm). Le niveau de signal à la retombée du continuum présente une similarité satisfaisante avec les signaux sur W aux mêmes instants (voir figure III.3.4). Cela montre que les conditions de confinement par l'argon sont bien contrôlées et identiques d'une série de mesures à l'autre. À  $t = 2 \mu\text{s}$ , nous constatons uniquement la présence de la transition Al I 487,66 nm sur les spectres de la figure III.3.11. L'émission de l'hydrogène est observée sur la figure III.3.12. Celle-ci ne provient pas de l'échantillon dans la mesure où celui-ci subit de manière systématique 10 tirs de polissage laser avant acquisition. À ce titre, toute éventuelle trace d'humidité en surface est éliminée. Il s'agit ici de l'hydrogène résiduel contenu dans l'argon (pourtant de haute pureté) que nous injectons dans la chambre à vide. Il n'est malheureusement pas possible de ne pas observer ce signal. Nous abordons dans le détail cette problématique dans les chapitres III.4 et III.5.

### III.3.2.b Étude paramétrique de l'observabilité de H dans Al

Les spectres expérimentaux montrent que l'aluminium semble être un matériau idéal pour des essais de laboratoire relatifs à la détection de H, D ou T. En effet, le nombre de transitions observées dans les conditions qui sont les nôtres est nul à l'exception de Al I 487,66 nm. Mis à part cette transition, un total de 40 transitions sont répertoriées dans KURUCZ et ATLL (voir tableaux C.3 et C.4), les niveaux émetteurs ont tous une énergie d'excitation supérieure à 17 eV pour des  $A_{ki}$  de

l'ordre de quelques  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Là encore, la comparaison des données radiatives fournies pour des transitions communes aux deux bases montrent des disparités importantes concernant les probabilités d'émission. Nous laissons le lecteur consulter le tableau pour plus d'informations à ce sujet. La base KURUCZ est la plus fournie sur les intervalles spectraux expérimentaux de la sous-section III.3.2.a. À ce titre, nous utilisons, pour les résultats numériques des figures III.3.13, III.3.14 et III.3.15, les données de KURUCZ pour Al ainsi que  $\text{Al}^+$  [263] et celles du NIST pour H [173]. Les élargissements sont modélisés selon les équations Eq. II.2.3.62, Eq. II.2.3.63 et Eq. II.2.3.53 respectivement pour l'hydrogène et l'aluminium.

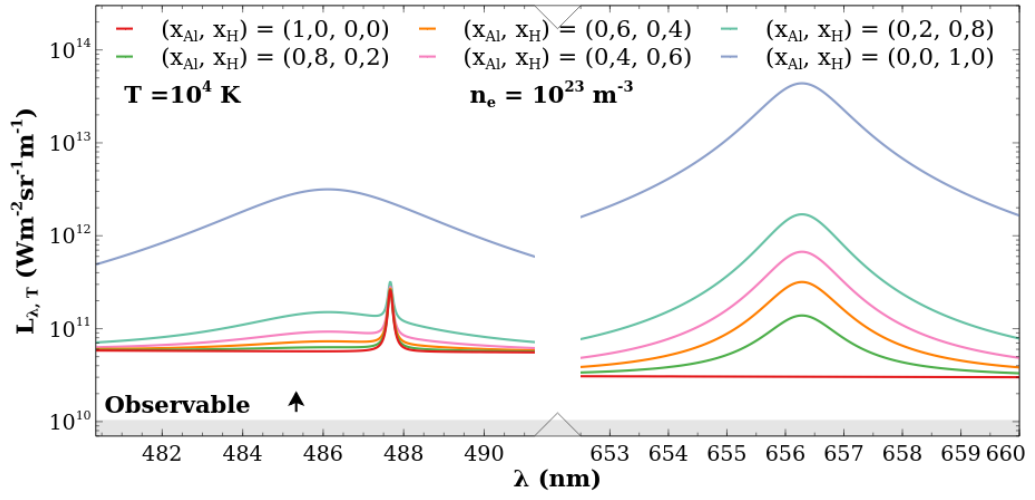


FIGURE III.3.13 – Influence des fractions molaires sur l'émission de H dans Al. La densité électronique ainsi que la température sont respectivement fixées à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $10^4 \text{ K}$ .

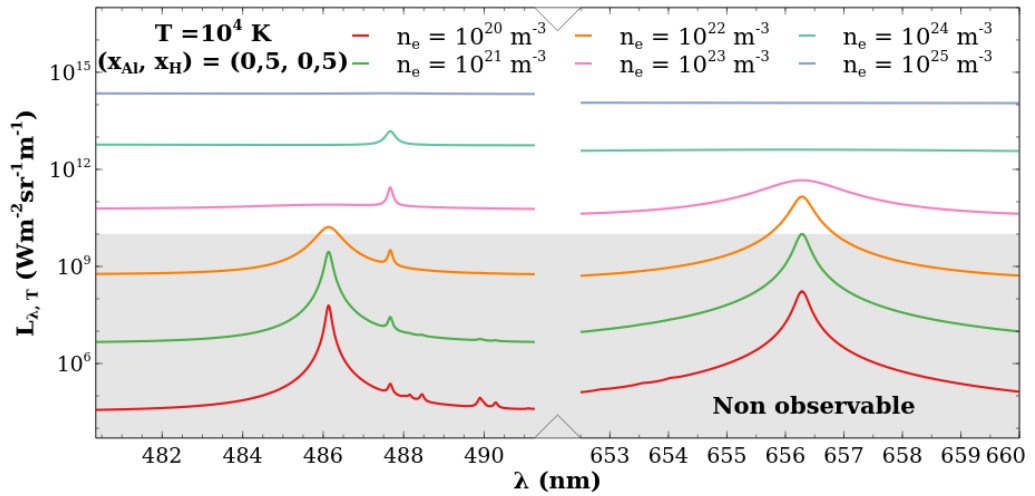
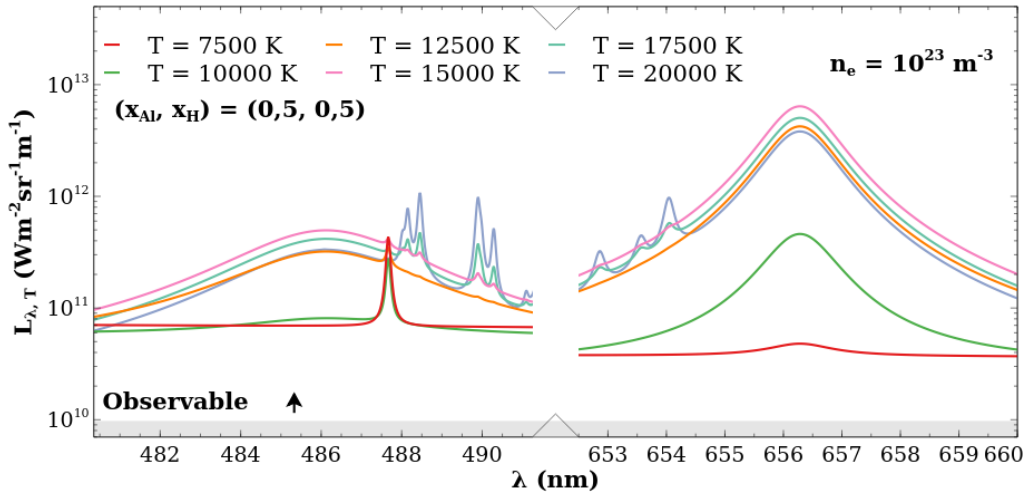


FIGURE III.3.14 – Influence de  $n_e$  sur l'émission de H dans Al. Les fractions molaires initiales ainsi que la température sont respectivement fixées à  $(x_{Al}, x_H) = (0,5,0,5)$  et  $10^4 \text{ K}$ .



**FIGURE III.3.15** – Influence de  $T$  sur l'émission de H dans Al. Les fractions molaires initiales ainsi que la densité électronique sont respectivement fixées à  $(x_{Al}, x_H) = (0,5, 0,5)$  et  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

La figure III.3.13 montre que pour des paramètres plasmas nominaux ( $n_e = 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $T_e = 10^4 \text{ K}$ ) les fractions molaires en Al et H conditionnent l'émergence des transitions de Balmer. La réponse en densité électronique (figure III.3.14) est identique à celle sur W. La transition  $H_\beta$  émerge nettement à faible densité mais présente des niveaux de luminance spectrale en dessous du seuil d'observabilité expérimental. En revanche, la transition  $H_\alpha$  émerge assez nettement avec une largeur à mi-hauteur facilement mesurable pour des conditions plasma tout à fait réalistes d'un point de vue expérimental. Enfin, dans la mesure où le nombre de transitions est faible et que celles-ci présentent des niveaux hauts de forte énergie, la dépendance en température (figure III.3.15) révèle la présence de deux groupes de transitions en  $\lambda > \lambda_{H_\beta}$  et  $\lambda < \lambda_{H_\alpha}$ . Pour ces calculs, nous adoptons un mélange stœchiométrique. Naturellement, pour des charges en hydrogène plus faibles et donc des fractions molaires en aluminium plus fortes, l'émergence de ces transitions de Al II interviendrait à des valeurs de  $T$  plus faibles.

**En bref.** L'aluminium, de par sa structure électronique, présente un nombre de transitions relativement faible. Autour des deux transitions de la série de Balmer, aucune raie interférente n'est expérimentalement observée. Deux groupements de raies de l'ion  $\text{Al}^+$  sont susceptibles d'émerger autour de 489 nm et 653,5 nm. Ceci n'est en rien limitant pour une détection de H ou de ses isotopes en matrice de Al dans la mesure où ces raies de Al II sont spectralement éloignées et uniquement visibles à haute température.

### III.3.3 Émission d'un PIL de Be à pression atmosphérique d'Ar

Nous consacrons cette dernière section à la description de l'émission d'un élément clé relatif à la fusion : le béryllium. La composition  $\mathcal{C}_{Be}$  de l'échantillon étudié présente un niveau de pureté  $> 99,9\%$ . Un cliché caractéristique de l'état de surface de l'échantillon est donné en annexe A. Nous fournissons ici une description plus détaillée dans la mesure où l'émission de cet élément est beaucoup moins décrite dans la littérature. En effet, les manipulations d'ablation de Be nécessitent des autorisations préalables en raison de la toxicité des poussières générées lors du claquage laser. À l'image de ce qui est fait dans les deux sections précédentes, les résultats expérimentaux sont d'abord présentés, puis une approche paramétrique est développée.

### III.3.3.a Observations expérimentales UV-visible

Le béryllium est caractérisé par une structure électronique complexe. En effet, tel qu'exposé en figure III.3.16, parmi les 219 et 258 niveaux de Be I et Be II certains sont des niveaux auto-ionisants de très haute énergie ( $> 100$  eV). Son faible numéro atomique engendre un remplissage des orbitales en  $1s^2 2s^2 \equiv [\text{He}]2s^2$ . Ceci signifie que l'excitation des électrons des orbitales périphériques 2s est relativement aisée alors que ceux des orbitales profondes 1s présentent des potentiels d'excitation colossaux. Les potentiels de première et deuxième ionisation du béryllium sont  $E_{io}(\text{Be}) = 9,322699$  eV et  $E_{io}(\text{Be}^+) = 18,21115$  eV. Dans la mesure où l'énergie d'un photon laser de longueur d'onde  $\lambda_{las} = 532$  nm est égale à 2,33 eV, les transitions de Be observables par excitation laser sont uniquement celles relatives aux couches périphériques. Nous représentons en figure III.3.17 les niveaux de ces couches périphériques.

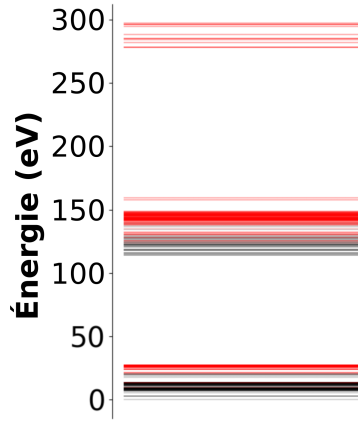


FIGURE III.3.16 – Diagramme d'énergie de Be et  $\text{Be}^+$  sur  $[0, 310]$  eV [173].

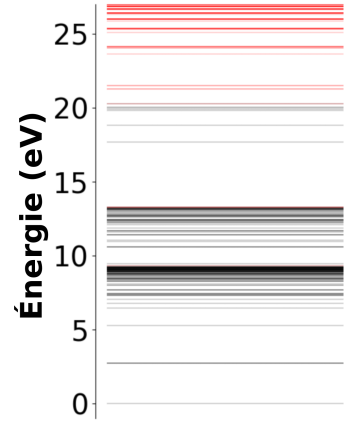


FIGURE III.3.17 – Diagramme d'énergie de Be et  $\text{Be}^+$  sur  $[0, 27]$  eV [173].

Là encore, le montage C de la figure III.1.6 est utilisé dans des conditions rigoureusement similaires aux explications fournies dans la sous-section III.3.1.a dédiée au W. Nous donnons en figure III.3.18 le spectre large bande de Be observé à  $t = 2$   $\mu\text{s}$  pour  $\varphi_{las} = (2,34 \pm 0,02) \times 10^{17}$   $\text{W m}^{-2}$ .

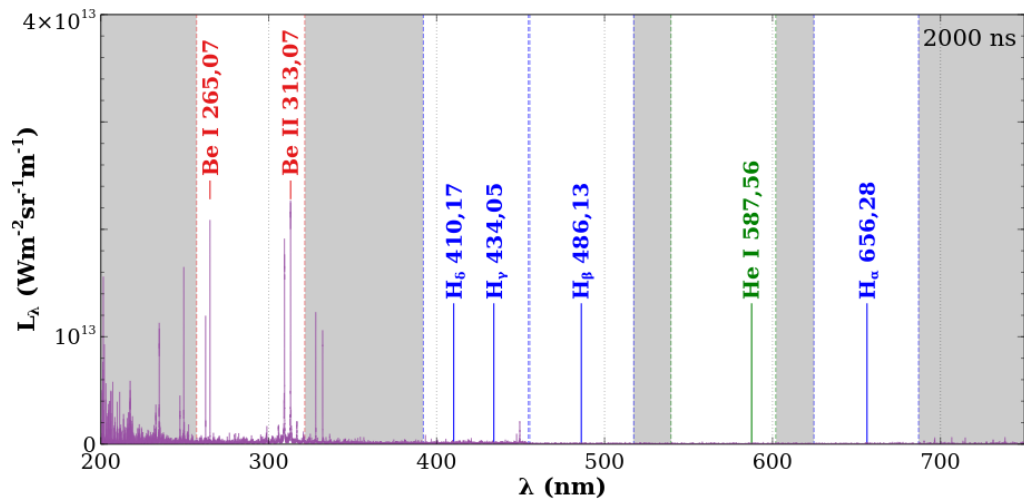


FIGURE III.3.18 – Spectre large bande du béryllium à pression atmosphérique d'argon.

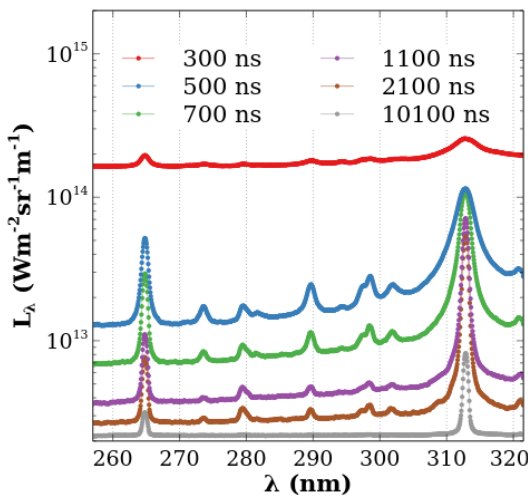
Les intervalles spectraux non étudiés dans cette sous-section sont représentés par un encadré gris.  $\varphi_{las} = (2,34 \pm 0,02) \times 10^{17}$   $\text{W m}^{-2}$  ( $f = 100$  mm) après 10 tirs de polissage dans les mêmes conditions d'éclairement. *order width relative* et *remove crosstalk* : activés, *smoothing* : désactivé, *hbinning = vbinning = 2*, Gain : 4000.  $t = 2$   $\mu\text{s}$ , Intégration temporelle : 0,1  $\mu\text{s}$ .



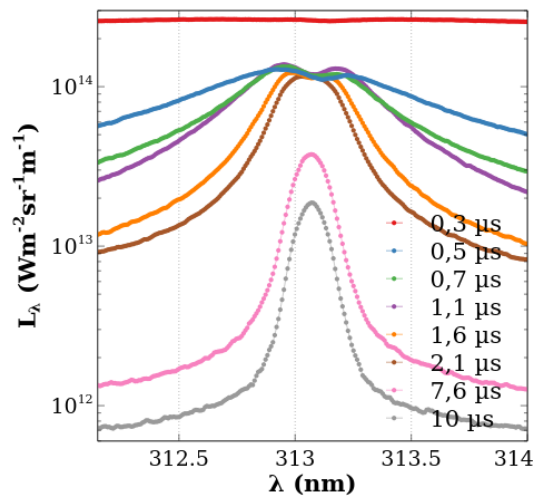
Sur ce spectre, les transitions les plus intenses du béryllium neutre et mono-chargé sont observées (Be I 234,86 nm, Be I 249,46 nm, Be I 265,07 nm, Be II 313,07 nm et Be I 332,10 nm). Compte tenu de la présence de *ghost lines*, nous ne sommes malheureusement pas en mesure d'attribuer sans équivoque le pic observé à  $\lambda = 328,07$  nm à la transition Be I 328,29 nm. Nous indiquons sur ce spectre large bande les intervalles spectraux où des acquisitions au SCT-320 sont réalisées. Nous fournissons dans les pages qui suivent les spectres obtenus. La description est réalisée selon les longueurs d'onde croissantes.

Nous commençons avec la figure III.3.19 dédiée à l'émission de Be I 265,07 nm et Be II 313,07 nm. Le pic observé autour de  $\lambda = 265$  nm résulte d'une multitude de transitions non résonnantes (voir tableau C.5) parmi lesquelles celle à  $\lambda_{ki} = 265,07$  nm présente la probabilité d'émission la plus importante ( $\approx 4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  selon la base de données considérée). Le pic observé autour de  $\lambda = 313$  nm résulte de deux transitions résonnantes de Be II (Be II 313,04 nm et Be II 313,11 nm). Les transitions situées entre 265 et 313 nm sont attribuées à Ar I et Ar II.

Nous donnons en figure III.3.20 une dynamique détaillée de l'émission vers 313 nm. Les deux transitions sont caractérisées par des  $A_{ki} \approx 1,1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  avec un très bon accord entre les bases de données. Aux premiers instants, l'élargissement Stark est important ( $\Delta\lambda_{1/2,L}^S = 1,59 \pm 0,02$  nm à  $t = 500$  ns). Le décalage Stark s'effectue selon les longueurs d'onde croissantes. Nous mesurons  $\delta_{\lambda_{ki}} = 0,05 \pm 0,01$  nm à  $t = 500$  ns. D'autre part, la présence du creusement caractéristique de réabsorption par les bords froids (malgré un environnement d'argon) confirme la résonance de ce doublet (pour plus de détails, voir section II.2.3). Bien que cette émission ionique intense soit facilement observable et persistante durant la dynamique plasma, celle-ci souffre d'une importante auto-absorption selon Gaft *et al.* [104]. Une forme analytique corrective est fournie dans son papier. À notre connaissance, aucun paramètre Stark n'est disponible pour ces transitions bien que Dojcinović *et al.* [80] mettent en avant des régularités entre transitions concernant leur élargissement.

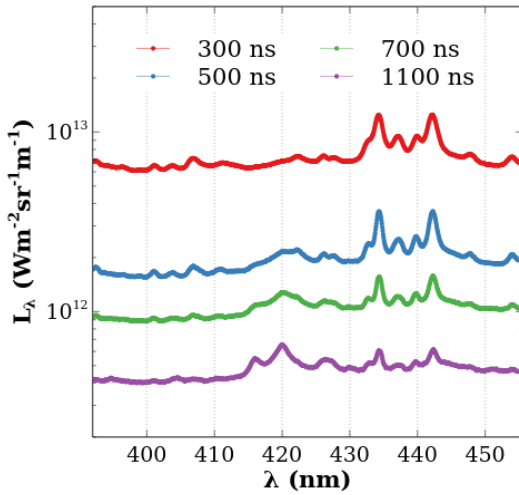


**FIGURE III.3.19** – Dynamique temporelle de l'émission du béryllium à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda = 289$  nm. Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.18. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400 \text{ t mm}^{-1}$ .  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle :  $0,1 \mu\text{s}$ . Largeur de fente :  $300 \mu\text{m}$ .

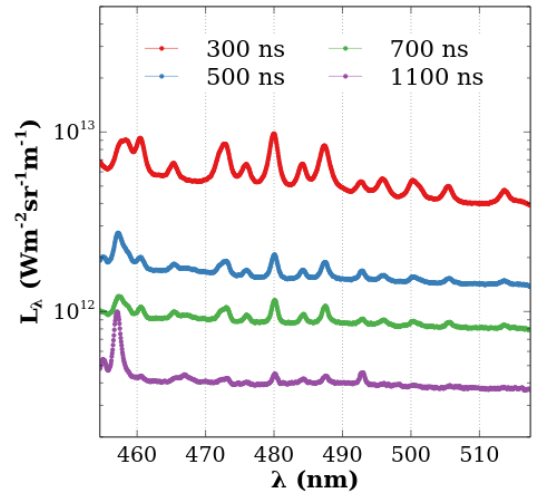


**FIGURE III.3.20** – Dynamique temporelle de l'émission du béryllium à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda = 313$  nm. Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.18. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400 \text{ t mm}^{-1}$ .  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle :  $0,1 \mu\text{s}$ . Largeur de fente :  $300 \mu\text{m}$ .

Nous reproduisons en figure III.3.21 les acquisitions réalisées sur [392,08, 455,46] nm. Cet intervalle permet d'évaluer l'émission de Be autour de  $\lambda_{H_\delta} = 410,17$  nm et  $\lambda_{H_\gamma} = 434,05$  nm. Le lecteur peut s'appuyer sur le tableau C.6 en complément de la brève description suivante. Nous observons ici la présence de Be I 396,67 nm à  $t = 1,1$   $\mu$ s. Les transitions Be I 440,79 nm et Be I 452,64 nm sont, quant à elles, visibles à tout instant. Enfin, nous identifions Be II 436,09 nm à  $\lambda_{ki} \pm 0,75$  nm. Dans la mesure où nous ne disposons pas d'informations relatives au décalage Stark et que cette transition est susceptible d'émerger aux temps courts (forts  $n_e$ ) puisqu'elle est ionique, nous émettons des réserves quant à cette identification. Les autres transitions sont attribuables à Ar I et Ar II. Nous retrouvons sur l'intervalle [454,62, 517,38] nm (voir tableau C.7) de la figure III.3.22 les transitions Ar II 480,60 nm, Ar II 484,78 nm et Ar II 487,99 nm déjà observées sur W et Al. Cette fenêtre spectrale est particulièrement riche en transitions d'argon. À ce titre, nous ne pouvons ici qu'identifier Be I 457,27 nm dont l'émergence à  $t = 1,1$   $\mu$ s est flagrante ainsi que Be II 467,34 nm visible durant toute la dynamique.

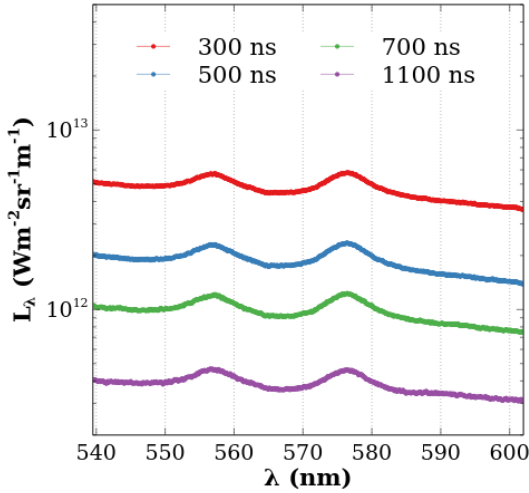


**FIGURE III.3.21** – Dynamique temporelle de l'émission du béryllium à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda_{H_\delta}$  et  $\lambda_{H_\gamma}$ . Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.18. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400$   $\text{t mm}^{-1}$ .  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle :  $0,1$   $\mu$ s. Largeur de fente :  $300$   $\mu$ m.

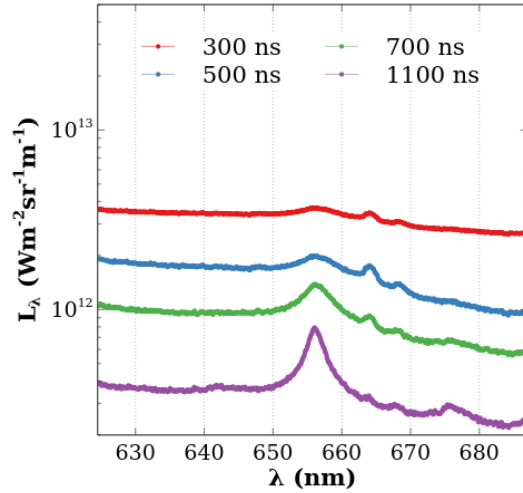


**FIGURE III.3.22** – Dynamique temporelle de l'émission du béryllium à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda_{H_\beta}$ . Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.18. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400$   $\text{t mm}^{-1}$ .  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle :  $0,1$   $\mu$ s. Largeur de fente :  $300$   $\mu$ m.

Dans l'objectif d'un futur diagnostic dédié à He en plus de H, nous nous intéressons en figure III.3.23 à une fenêtre spectrale centrée sur He I 587,56 nm. Le tableau C.8 n'indique aucune transition du béryllium autour de 587 nm. D'un point de vue observation, deux transitions particulièrement élargie persistent à tout instant. Étant donné leur positionnement, celles-ci sont respectivement attribuées à Ar I 557,25 nm et Ar I 577,21 nm. Les trois transitions de Be les plus probables sur cet intervalle sont Be I 554,65 nm, Be I 585,70 nm et Be I 594,12 nm ( $10^5 \text{ s}^{-1} < A_{ki} < 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Enfin, nous nous intéressons à la fenêtre spectrale autour de  $\lambda_{H_\alpha}$  en figure III.3.24. Seules deux transitions de Be I sont identifiées parmi celles du tableau C.9. En effet, dans nos conditions d'éclairement nous observons Be I 647,35 nm (épaulement visible à  $t = 1,1$   $\mu$ s) et Be I 656,45 nm (niveau de signal bien plus important que ce qui est visible sur Al résultant de l'hydrogène résiduel provenant de la bouteille d'argon, voir figure III.3.12). Mis à part cela, les autres pics sont attribués à Ar I 641,63 nm, Ar I 675,28 nm (visibles à  $t = 1,1$   $\mu$ s) et à Ar II 663,97 nm, Ar II 668,43 nm (visibles à partir de  $t = 300$  ns). Outre quelques transitions ioniques de Be II pour lesquelles  $A_{ki} \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$  et  $E_k \approx 17$  eV, cet intervalle spectral semble relativement pauvre pour l'observation du béryllium.



**FIGURE III.3.23** – Dynamique temporelle de l'émission du béryllium à pression atmosphérique d'argon autour de He I 587,56 nm. Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.18. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à 2400 t mm<sup>-1</sup>.  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle : 0,1  $\mu$ s. Largeur de fente : 300  $\mu$ m.



**FIGURE III.3.24** – Dynamique temporelle de l'émission du béryllium à pression atmosphérique d'argon autour de  $\lambda_{H_\alpha}$ . Éclairement et polissage identiques à la figure III.3.18. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à 2400 t mm<sup>-1</sup>.  $1 < \text{Intensification} < 50$  selon l'instant. Intégration temporelle : 0,1  $\mu$ s. Largeur de fente : 300  $\mu$ m.

### III.3.3.b Étude paramétrique de l'observabilité de H dans Be

Nous clôturons cette section et ce chapitre avec une étude paramétrique de l'émission de l'hydrogène dans le béryllium. Afin de conserver une parfaite comparabilité avec les cas du tungstène et de l'aluminium, les paramètres ainsi que les intervalles spectraux restent identiques. La consultation des tableaux relatifs à Be en annexe C laisse apparaître que les observations de  $H_\beta$  et  $H_\alpha$  peuvent respectivement interférer avec la transition Be II 485,92 nm ( $A_{ki} = 1,05 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  et  $E_k = 17,36 \text{ eV}$ ) et les transitions Be II 656,22 nm ( $A_{ki} \approx 3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  et  $E_k = 16,69 \text{ eV}$ ) et/ou Be I 656,45 nm ( $A_{ki} = 3,38 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  et  $E_k = 8,94 \text{ eV}$ ). Nous rappelons que cette dernière est observée sur les spectres expérimentaux de la figure III.3.24. La base ATLL est la base la plus fournie pour le Be. À ce titre, nous utilisons, pour les résultats numériques des figures III.3.25, III.3.26 et III.3.27, les données de ATLL pour Be ainsi que Be<sup>+</sup> [323] et celles du NIST pour H [173]. Les élargissements sont modélisés selon les équations Eq. II.2.3.62 pour la raie  $H_\alpha$ , Eq. II.2.3.63 pour la raie  $H_\beta$  et Eq. II.2.3.53 pour les raies du béryllium.

Nous constatons sur la figure III.3.25 que, pour une très faible fraction molaire en Be, la transition Be I 656,45 nm émerge très nettement pour des paramètres plasma standard. Un multiplet atomique dont la transition la plus probable est située en  $\lambda_{ki} = 659,34 \text{ nm}$  apparaît également. En plus du manque de précision sur son  $A_{ki}$ , il est fort probable que la corrélation par défaut modélise de manière inexacte l'élargissement de cette transition dans la mesure où celle-ci n'est pas observée sur les spectres expérimentaux de la sous-section précédente. Concernant la dépendance en  $n_e$  exposée en figure III.3.26, nous pouvons uniquement avancer qu'il n'est pas favorable de réaliser des observations à fortes densités étant donné les recouvrements de raies que cela engendre (notamment pour  $H_\alpha$ ). Enfin, nous exposons en figure III.3.27 l'influence de la température sur un mélange stœchiométrique de Be/H à densité fixée. Il est intéressant de constater que l'hydrogène n'émet pas à  $T = 7500 \text{ K}$ . En effet, autour de  $\lambda_{H_\beta}$ , les basses températures semblent favorables à l'observation sans interférences de H (nombreuses transitions de Be II à forts  $E_k$ ). Une balance intervient pour  $T \approx 12500 \text{ K}$ . Il semble qu'indépendamment du niveau de température, l'observation de  $H_\alpha$  est nécessairement perturbée par des raies de Be I (pour  $T < 12500 \text{ K}$ ) ou de Be II (pour  $T > 12500 \text{ K}$ ).

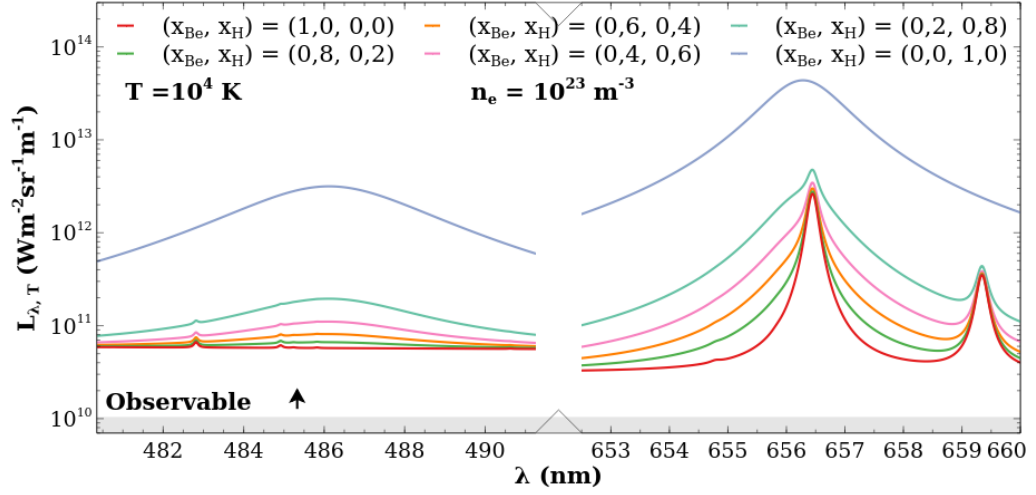


FIGURE III.3.25 – Influence des fractions molaires sur l'émission de H dans Be. La densité électronique ainsi que la température sont respectivement fixées à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $10^4 \text{ K}$ .

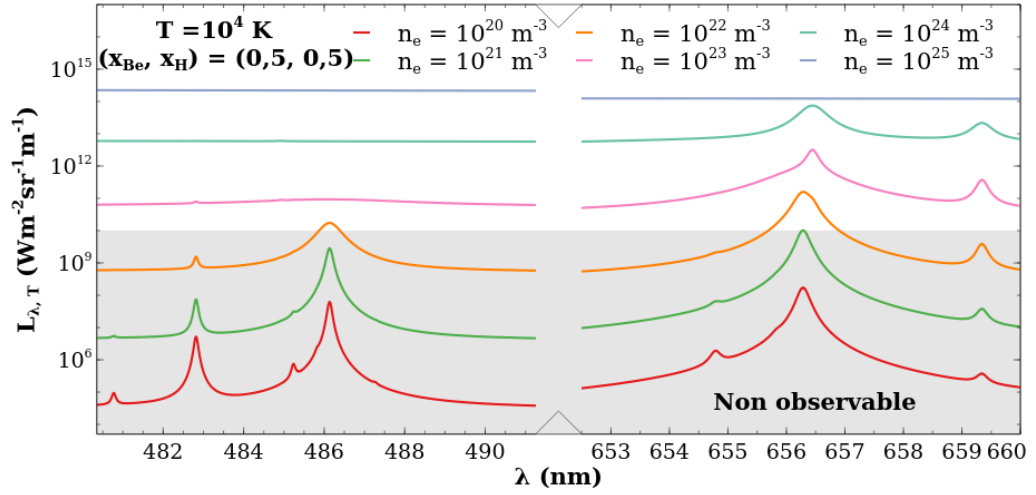


FIGURE III.3.26 – Influence de  $n_e$  sur l'émission de H dans Be. Les fractions molaires initiales ainsi que la température sont respectivement fixées à  $(x_{Be}, x_H) = (0,5,0,5)$  et  $10^4 \text{ K}$ .

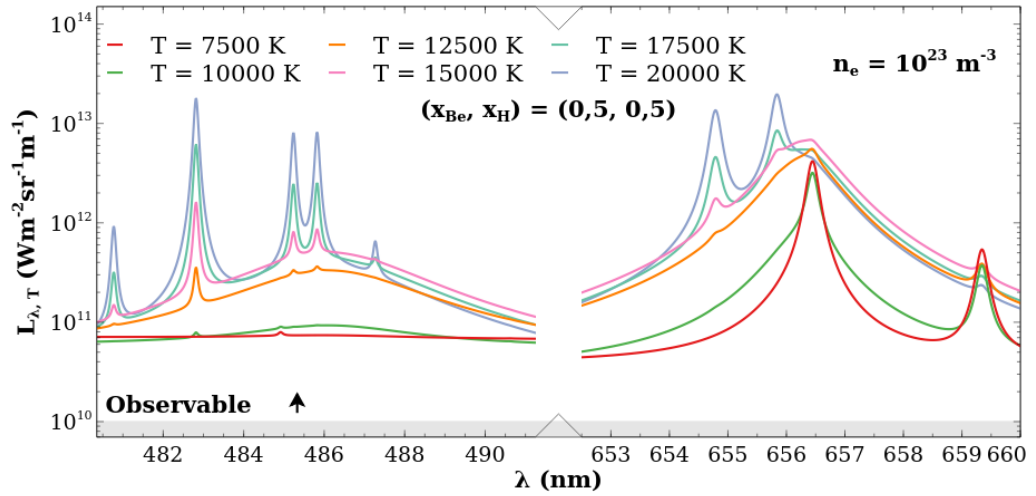


FIGURE III.3.27 – Influence de  $T$  sur l'émission de H dans Be. Les fractions molaires initiales ainsi que la densité électronique sont respectivement fixées à  $(x_{Be}, x_H) = (0,5,0,5)$  et  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

**En bref.** Le béryllium est un élément pour lequel peu d'études spectroscopiques sont disponibles. En raison de sa structure électronique et de son haut potentiel d'ionisation, les transitions de Be II présentent, sauf exception, des niveaux émetteurs de très haute énergie qui les rendent difficilement observables. Il semble donc tout indiqué d'effectuer des acquisitions autour de  $\lambda_{H_\beta}$  afin d'observer H dans Be. En effet, deux transitions, l'une de Be I et l'autre de Be II, semblent compromettre l'observation de  $H_\alpha$ . Néanmoins, il convient de relativiser ces conclusions dans la mesure où une acquisition à des instants tardifs de la dynamique de recombinaison peut permettre de résoudre spectroscopiquement les 0,17 nm qui séparent la raie  $H_\alpha$  de Be I 656,45 nm.

# Analyse de couches minces à base de W sur tuiles de tokamak en simple impulsion

## Sommaire

---

<b>III.4.1</b>	<b>Détection d'interface sur cible W-CuCrZr</b>	<b>195</b>
III.4.1.a	Présentation de l'échantillon	195
III.4.1.b	Caractérisation de l'ablation laser	196
III.4.1.c	Profilométrie spectroscopique	198
III.4.1.d	Influence de l'éclairement sur la profilométrie	200
<b>III.4.2</b>	<b>Caractérisation dans WEST de la redéposition sur base W</b>	<b>201</b>
III.4.2.a	Objectifs et aspects techniques	201
III.4.2.b	Observations multi-élémentaires sur PFC	202
III.4.2.c	Procédure de quantification et résultats	203

---

**Résumé :** Nous développons dans ce chapitre tous les travaux réalisés en simple impulsion sur des échantillons à base de tungstène. La première section décrit des travaux dédiés à la profilométrie laser picoseconde de couches minces de W sur substrat cuivré. La seconde section expose les résultats obtenus dans le cadre de mesures sur le tokamak WEST.

## III.4.1 Détection d'interface sur cible W-CuCrZr

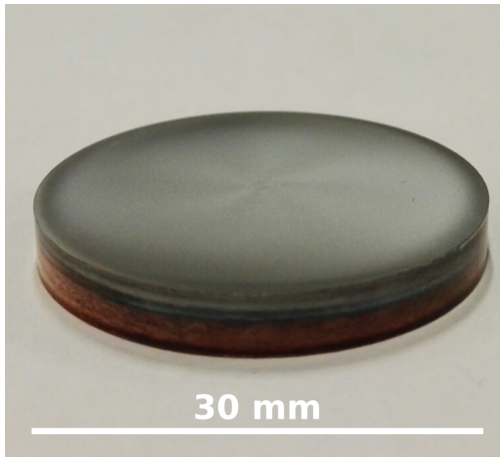
*Les travaux de cette section font l'objet d'un article publié, consultable en annexe E.*

Nous développons ici une étude relative à la sensibilité du diagnostic LIBS au passage d'une interface. Il s'agit ici d'un revêtement micrométrique de W déposé par PVD sur un substrat de CuCrZr. L'idée est de discuter de la précision avec laquelle nous pouvons mettre en place un décapage laser de ce revêtement sans endommager le substrat. Ces manipulations exigent un contrôle très strict de l'éclairement laser en plus d'un suivi profilométrique qui s'appuie sur un couplage de moyens spectroscopiques et microscopiques. Pour ce faire, le montage D exposé en figure III.1.7 est utilisé. Dans la mesure où beaucoup de détails sont donnés dans le papier associé, nous rappelons brièvement dans cette section les objectifs, la démarche entreprise, ainsi que les principaux résultats et interprétations.

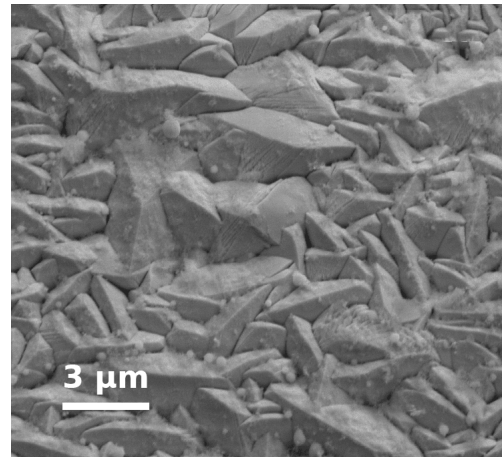
### III.4.1.a Présentation de l'échantillon

Nous évoquons dans la section I.3.1 l'utilisation du tungstène au sein des tokamak notamment pour ses propriétés thermiques, mécaniques mais aussi de rétention. L'usure engendrée par le fonctionnement des réacteurs impose de remplacer l'ensemble des tuiles en tungstène massif. Dans WEST, l'ensemble des tuiles ne sont pas en tungstène massif. Afin de permettre un refroidissement par convection forcée, les tuiles sont composées d'un alliage CuCrZr (point de fusion autour de 1300 K) et protégées par un revêtement de tungstène. Lipa *et al.* [191] donnent dans leur papier des détails relatifs à cet alliage. L'enjeu de l'étude présentée dans cette section est d'évaluer notre aptitude à retirer ce revêtement par moyen laser lorsque la tuile est détériorée afin de pouvoir en déposer un nouveau. Le papier de Diez *et al.* [76] dresse un bilan comparatif des différents moyens

de retirer ce revêtement afin de réparer les PFC. Cela permet de grandement réduire les coûts de fonctionnement des réacteurs tout en présentant des avantages logistiques (les tuiles revêtues sont bien plus légères que celles en tungstène massif).



**FIGURE III.4.1** – Cliché à l'échelle macroscopique de l'échantillon W-CuCrZr étudié. L'épaisseur du dépôt tungstène est estimée à  $\mathcal{L}_d = (15,9 \pm 0,1) \mu\text{m}$ .



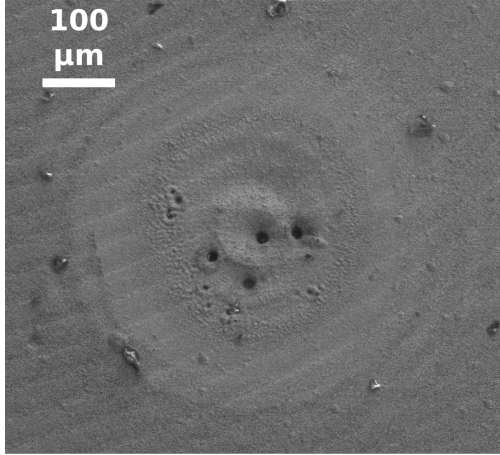
**FIGURE III.4.2** – Cliché MEB du revêtement de tungstène visible sur la figure III.4.1. Le processus de dépôt PVD engendre une organisation en agrégats de dimension caractéristique  $\approx 3 \mu\text{m}$ .

L'échantillon d'étude provient de WEST et est exposé en figure III.4.1. Un cliché complémentaire de l'état de surface est présenté en figure A.4 de l'annexe A. La couche déposée est caractérisée à l'aide de différentes méthodes. D'un point de vue mécanique, l'homogénéité, la dureté ou même l'épaisseur sont mesurées par *ball cratering* et l'adhérence du dépôt est évaluée par la méthode Mercedes (ou *Rockwell C indentation*). La rugosité est évaluée par MEB. Le profil élémentaire est obtenu par GDOES. De tous ces tests, les caractéristiques suivantes sont déterminées. L'épaisseur du dépôt de W est  $\mathcal{L}_d = (15,9 \pm 0,1) \mu\text{m}$ . Le dépôt présente une rugosité micrométrique (agrégats de dimension caractéristique  $\approx 3 \mu\text{m}$ , voir figure III.4.2). En extrême surface, de l'oxygène et du carbone sont détectés (fractions molaires respectives de l'ordre de 6% et 1%). La composition atomique du substrat est  $\mathcal{C}_{Cu-Cr-Zr} = (0,9905\text{Cu}, 0,008\text{Cr}, 0,0015\text{Zr})$ . La rugosité pré-dépôt PVD est  $< 1 \mu\text{m}$  (estimation par microscopie confocale).

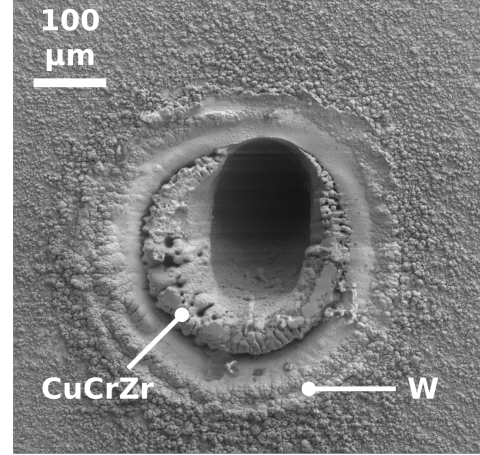
### III.4.1.b Caractérisation de l'ablation laser

Dans le cadre de ces manipulations, nous utilisons une lentille de focalisation de distance focale  $f_0 = 400 \text{ mm}$  (voir figure III.1.7). Selon la distance lentille échantillon, nous sommes en mesure de produire les conditions d'éclairement  $4 \times 10^{16} \text{ W m}^{-2} < \varphi_{las} < 4 \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$ . La valeur maximale est mesurée au *waist* tandis que la valeur minimale correspond à une distance lentille-échantillon égale à 260 mm. Les résultats de cette sous-section sont obtenus en positionnant l'échantillon au *waist*. Un visuel de la réponse du revêtement de tungstène à plusieurs dizaines d'impulsions laser picosecondes est donné en figure III.4.3. La répartition d'irradiance au *waist* présente un diamètre égal à  $96 \mu\text{m}$  à  $1/e^2$ . Nous constatons au centre du cliché une zone plus profonde de diamètre  $(100 \pm 20) \mu\text{m}$  en bon accord avec la valeur calculée de la tâche laser. Néanmoins, nous constatons la présence d'une zone de dommage de diamètre bien supérieur  $(500 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m})$ . Il s'agit ici de l'influence des ailes périphériques de la répartition gaussienne d'éclairement. Si une modification structurelle est visible, aucune différence de cote n'a pu être relevée. Enfin, la présence de sous cratères d'ablation est flagrante. Le profil d'éclairement est gaussien et quasi monomode. À ce titre, il n'est pas possible d'attribuer ces sur-ablations à la source laser. Afin de s'assurer de cette observation, le diagnostic microscopique est réalisé au MEB mais aussi en microscopie optique et opto-numérique (clichés visibles en annexe E). Enfin, l'observation d'autres cratères résultant du

même nombre d'impulsions dans des conditions d'éclairement identiques montre que la localisation de ces sous cratères est aléatoire. Nous attribuons donc ce type de réponse à la cible. Le fait qu'il s'agisse d'un revêtement déposé par PVD n'est en rien responsable de cette réponse atypique au flux laser. Des clichés microscopiques sur tungstène massif mettent en évidence une réponse similaire. Ce type de comportement est donc propre au tungstène (en régime picoseconde tout du moins).



**FIGURE III.4.3** – Cliché MEB du revêtement de tungstène visible sur la figure III.4.1 après 175 impulsions laser ( $\lambda_{las} = 532$  nm,  $\tau_{las} = 30$  ps,  $\varphi_{las} = 4 \times 10^{16}$  W m<sup>-2</sup>).



**FIGURE III.4.4** – Cliché MEB du revêtement de tungstène visible sur la figure III.4.1 après 4000 impulsions laser (conditions d'éclairement identiques à la figure III.4.3).

La figure III.4.4 montre un cratère résultant de plusieurs milliers d'impulsions dans des conditions d'éclairement inchangées. À mesure des tirs, le taux d'ablation est modifié pour plusieurs raisons. En effet, malgré le fait que  $z_R = 14$  mm, l'éclairement est sensiblement modifié pour des cratères profonds. L'évolution de la géométrie éclairée joue aussi un rôle majeur à mesure du creusement et de la redéposition, la répartition d'irradiance est modifiée. Enfin, dans le cas présent, nous changeons de matériaux à l'interface W PVD-CuCrZr. Nous constatons que pour un nombre important d'impulsions, les effets de sur-ablation aléatoire ne sont plus visibles et que le matériau propre au substrat se redépose en périphérie du cratère d'ablation.

Étant donné la réponse du tungstène aux irradiations laser, il est indispensable d'établir un protocole de mesure adapté afin de ne pas surévaluer les profondeurs ablatées. Nous adoptons une approche statistique permettant d'évaluer une différence de dénivellation moyenne entre la surface intacte et la surface endommagée. Cette approche est répétée pour plusieurs moyens microscopiques. Nous renvoyons le lecteur vers l'annexe E pour plus de détails. Cette procédure réitérée pour différents cratères à différents nombres de tirs permet d'aboutir aux résultats de la figure III.4.5. Conformément à la procédure évoquée dans la section I.1.1, nous estimons  $r_W = 500$  nm/tir,  $r_{WPVD} = 90$  nm/tir et  $r_{CuCrZr} = 600$  nm/tir. Les mesures montrent donc que le taux d'ablation dans le substrat est plus de 6 fois supérieur à celui du revêtement. Cette mesure est réalisée sur l'échantillon retourné (aucun passage d'interface). Nous constatons par ailleurs que le taux d'ablation du tungstène massif est supérieur à celui du tungstène déposé. Nous montrons dans le papier que le processus d'ablation intervient selon des mécanismes thermiques dépendant de la conductivité thermique, de la masse volumique et de la capacité thermique. La conclusion dressée est que ces paramètres diffèrent nécessairement entre W et W PVD.



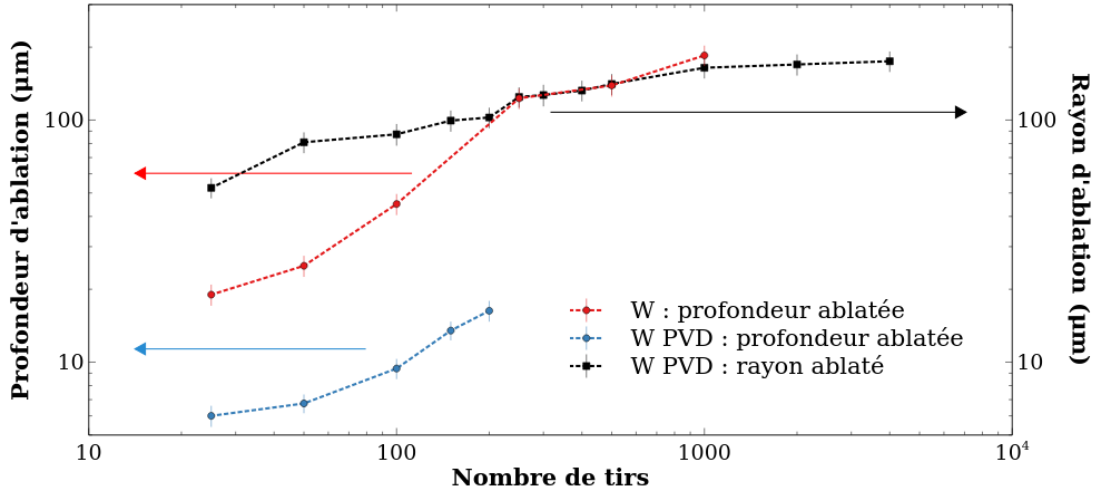


FIGURE III.4.5 – Profondeurs et rayons d’ablation pour W massif et W déposé par PVD.

### III.4.1.c Profilométrie spectroscopique

Nous effectuons une profilométrie spectroscopique en relevant la luminance spectrale des transitions listées dans le tableau III.4.1 au fur et à mesure des impulsions sur l’intervalle [502,75, 507,75] nm. Le choix de cet intervalle est motivé par le fait qu’il permet, selon une unique acquisition, d’effectuer le suivi de l’émission du revêtement et du substrat. Dans le cadre de ce type d’analyse, la bonne connaissance des caractéristiques radiatives de chaque transition n’est pas nécessaire (trois transitions ne présentent pas de  $A_{ki}$  renseigné) tant que l’identification est réalisée sans ambiguïté. Les spectres obtenus sont consultables dans le papier (annexe E).

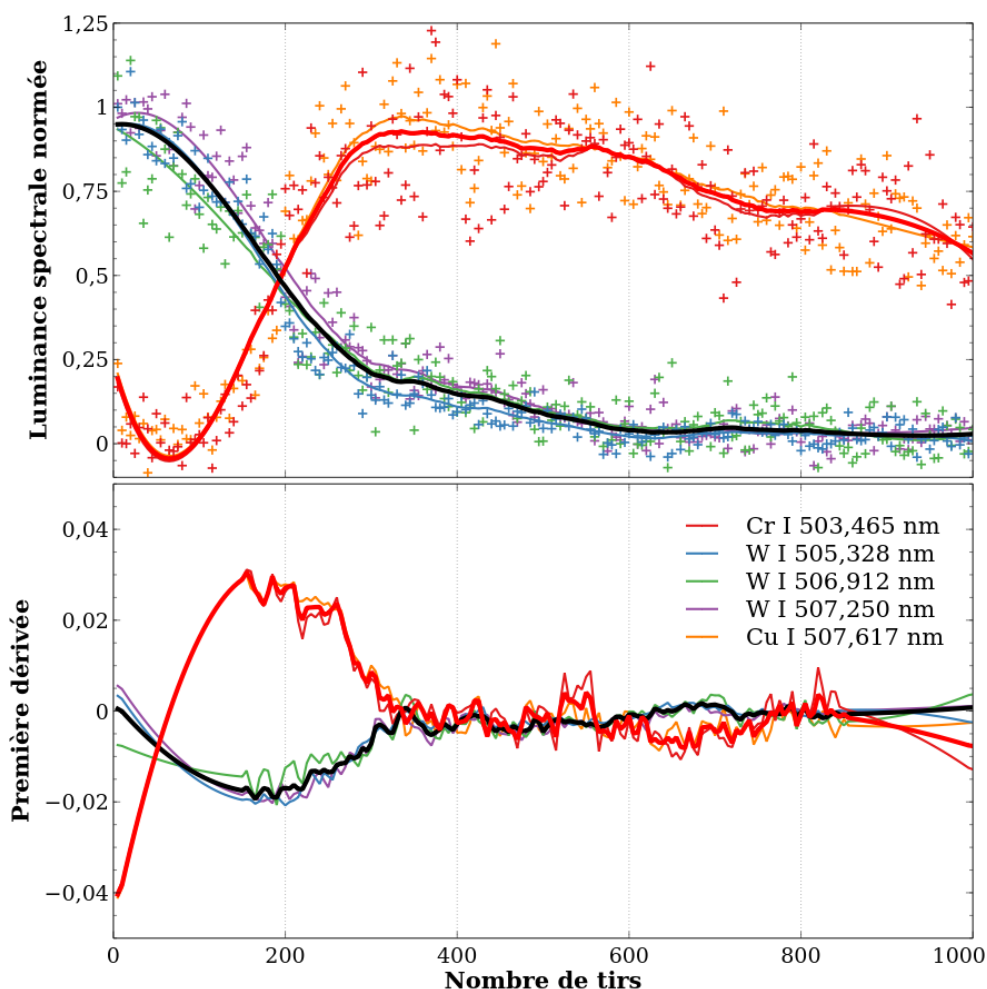
Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
Cr I	503,465	$1,7 \times 10^6$	4,449	6,911	11,0	13,0	[173]
W I	505,328	$1,9 \times 10^6$	0,207	2,659	3,0	3,0	[173]
W I	506,912	-	0,412	2,857	5,0	7,0	[173]
W I	507,250	-	3,654	6,098	9,0	11,0	[173]
Cu I	507,617	-	5,574	8,016	8,0	6,0	[173]

Tableau III.4.1 – Tableau récapitulatif des 5 transitions de W I, Cr I et Cu I de suivis choisies sur l’intervalle spectral [502,75, 507,75] nm.

Le suivi au fur et à mesure des tirs de ces cinq transitions permet d’aboutir aux résultats la figure III.4.6. Chaque point, représenté par une croix, correspond à une relève sur un spectre résultant de l’accumulation de 5 tirs. Nous considérons que le substrat est atteint au maximum de la dérivée de sa tendance moyenne (trait large rouge sur le graphe du bas). C’est à dire lorsque le signal moyen normé résultant des transitions Cr I 503,465 nm et Cu I 507,617 nm présente sa variation la plus forte. Ce point est en très bonne adéquation avec le minimum de la dérivée de la tendance moyenne relative au dépôt (trait large noir sur le graphe du bas). Ceci signifie que l’interface entre le dépôt et le substrat est fine (pas ou peu de diffusion d’atomes de W au sein du substrat lors du dépôt). D’autre part, cela montre que la rugosité sub-micrométrique pré-dépôt du substrat ne joue pas de rôle majeur quant à la réponse au diagnostic laser. Nous notons une rupture de pente dans la décroissance des signaux de W. Ceci est attribué à la redéposition périphérique qui contribue au signal pour un nombre de tirs  $\lesssim 600$  dans nos conditions d’éclairement. Nous constatons par ailleurs une décroissance du signal moyen attribué au substrat à partir de  $\approx 600$  tirs. Nous rappelons que la collection du signal est réalisée tangentielle à la surface de l’échantillon (voir figure III.1.7). Nous entrons dans le régime d’écrantage du plasma (lorsque la profondeur du cratère excède son diamètre caractéristique). Enfin, dans la mesure où le taux d’ablation est déterminé, il serait tentant d’indiquer en abscisses une profondeur. Cela n’est pas scientifiquement recevable car le taux d’ablation évolue ici fortement au fur et à mesure des tirs.

En effet, au passage de l'interface, le matériau irradié est hybride (mélange dans des proportions inconnues de W et CuCrZr). Il s'ajoute à cela que le régime d'ablation s'éloigne de la linéarité pour des raisons géométriques. Ceci est d'autant plus rapide que le taux d'ablation du matériau est fort (la géométrie du cratère évolue d'autant plus vite que le matériau s'ablate facilement). D'un point de vue quantitatif, l'interface est franchie pour  $N_d = (170 \pm 10)$  tirs. En considérant une ablation linéaire, ceci équivaut à une profondeur de  $(15,3 \pm 0,9)$   $\mu\text{m}$  en très bon accord avec la valeur de  $\mathcal{L}_d$ .

Ce résultat dépend des tendances moyennes calculées à partir des points expérimentaux. Ces tendances sont obtenues à partir d'un filtrage de Savitzky-Golay sur la figure III.4.6. Nous utilisons le module `savgol_filter` de la bibliothèque `scipy`. La consistance des résultats vis-à-vis de la méthode de calcul des tendances a été vérifiée selon une approche polynomiale mais aussi selon un filtrage de Fourier. Les trois approches permettent d'obtenir la même valeur de profondeur (dans son intervalle d'incertitude). Là encore, nous renvoyons le lecteur vers le papier en annexe E pour plus d'informations.



**FIGURE III.4.6** – Suivis des transitions du tableau III.4.1 pendant 1000 tirs dans les conditions d'éclairage de la figure III.4.3. Les points expérimentaux sont indiqués par des croix, les interpolations par espèces sont représentées en traits fins, les tendances moyennes pour le revêtement et le substrat sont respectivement en traits larges noir et rouge.

### III.4.1.d Influence de l'éclairement sur la profilométrie

Nous illustrons un dernier aspect de cette étude par une généralisation à différentes valeurs de l'éclairement de la méthodologie présentée en figure III.4.6. Les résultats obtenus sont présentés en figure III.4.7. Nous constatons qu'une réduction de l'éclairement mène à une surface de décapage plus importante. Ceci provient du fait que nous réduisons la distance lentille-échantillon ce qui induit l'augmentation du diamètre de la tâche laser en surface de cible. Néanmoins, une saturation est observée pour  $\varphi_{las} \lesssim 3 \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$ . En effet, la diminution de l'irradiance en deçà de cette valeur n'entraîne plus d'augmentation du rayon ablaté. Il est ensuite nécessaire d'augmenter significativement le nombre de tirs afin de constater un cratère de même diamètre. Enfin, pour des valeurs d'irradiance  $< 10^{14} \text{ W m}^{-2}$ , le seuil d'ablation ne semble pas atteint dans la mesure où aucun cratère n'est observé quel que soit le nombre d'impulsions reçues par l'échantillon. Une dynamique semblable est constatée concernant le nombre de tirs nécessaires pour ablater le revêtement d'épaisseur  $\mathcal{L}_d$ . Le graphe de la figure III.4.7 permet d'optimiser le processus pour une éventuelle application à grande échelle.

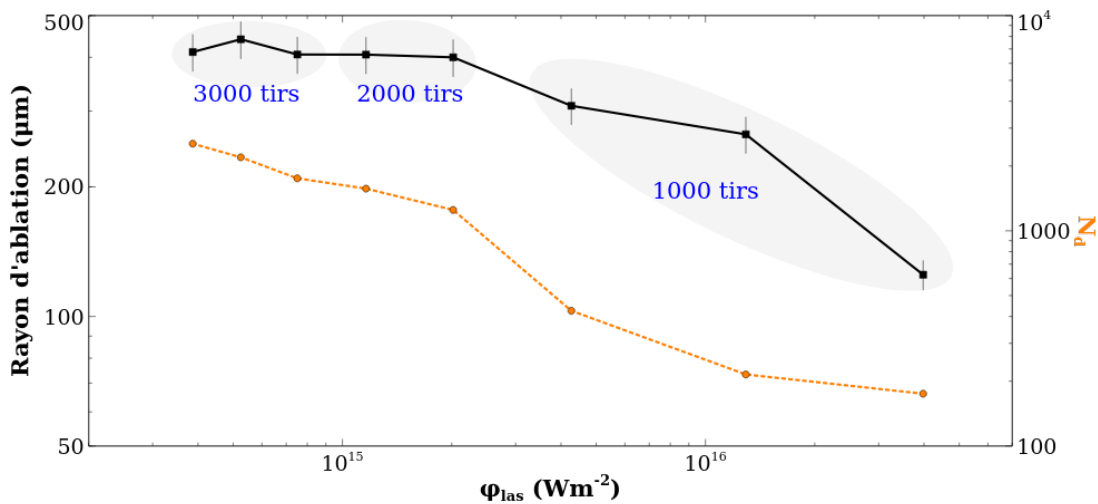


FIGURE III.4.7 – Évolutions du rayon d'ablation (en noir, ordonnées de gauche) et de la valeur de  $N_d$  (en orange, ordonnées de droite) en fonction de  $\varphi_{las}$ .

En effet, nous remarquons ici qu'il existe une valeur de  $\varphi_{las}$  pour laquelle le décapage laser s'opère de manière optimisée en profondeur (basse valeur de  $N_d$ ) mais aussi en terme de surface traitée (forte valeur du rayon ablaté). Nous estimons cette valeur à  $(4 \pm 1) \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$ .

**En bref.** Cette étude démontre la faisabilité d'un traitement laser des tuiles de tokamak afin de permettre leur maintenance. Néanmoins, des voies d'amélioration peuvent être mises en avant. L'utilisation d'un faisceau *top hat* permettrait de fortement limiter les effets de bords et la contribution de la redéposition aux signaux acquis. L'usage d'une source laser de plus courte longueur d'onde (idéalement UV) à basse irradiance permettrait de gagner en résolution spatiale sur la profilométrie. Une source à plus haute cadence d'émission permettrait de réduire significativement la durée de traitement des surfaces. D'un point de vue collection et observation, nous pourrions gagner en sensibilité en traitant un plus grand nombre de transitions du revêtement et du substrat. Ceci pourrait être réalisé à l'aide d'un spectromètre Échelle.

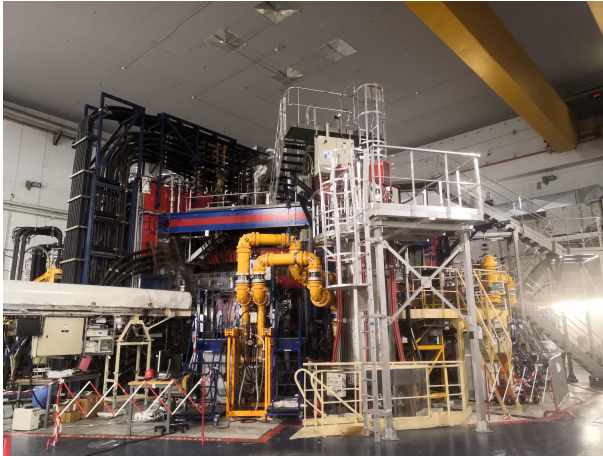
## III.4.2 Caractérisation dans WEST de la redéposition sur base W

*Les travaux de cette section font l'objet d'un article en cours de rédaction.*

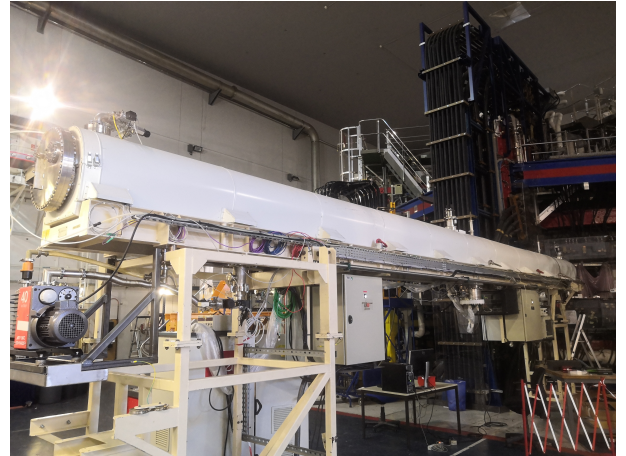
La dernière section de ce chapitre est consacrée à la présentation de résultats obtenus au travers d'une campagne de mesures réalisées dans le tokamak WEST. Nous présentons ce travail en trois sous-sections. La première est dédiée aux objectifs et permet de fournir des précisions relatives aux conditions opératoires. Dans la seconde, nous analysons les spectres obtenus. Enfin, nous donnons dans la dernière sous-section une estimation des quantités élémentaires analysées par moyen laser.

### III.4.2.a Objectifs et aspects techniques

Cette campagne de mesures est réalisée dans le cadre du projet EXLIBRIS (EXpériences de LIBs emBarquée sur Robot d'InSpection) porté par le PE-PTC (Programme Exploratoire - Programmes Transversaux de Compétences) du CEA. L'objectif principal est de démontrer la faisabilité technique de l'implantation d'un diagnostic LIBS sur le bras d'inspection articulé AIA. Pour des raisons pratiques mais aussi de sécurité, le cahier des charges impose l'utilisation d'un dispositif totalement fibré. La seule partie du trajet optique en libre propagation est celle se situant entre la lentille de focalisation et la surface à analyser. D'un point de vue technique, cela demande d'injecter une impulsion laser de puissance au sein d'une fibre optique. Cette contrainte associée aux problématiques logistiques imposent l'utilisation d'une source laser nanoseconde compacte. Nous fournissons en figures III.4.8 et III.4.9 deux photographies en situation. Notre poste de travail est localisé sur la partie gauche du cliché III.4.8 entre l'enceinte de conditionnement blanche du bras AIA (partie blanche longitudinale) et les tubulures orangées au centre de l'image. Afin de fournir des échelles, cette enceinte blanche mesure près de 11 mètre de long (voir cliché III.4.9).



**FIGURE III.4.8** – Photographie du tokamak WEST dans son ensemble.



**FIGURE III.4.9** – Photographie de l'enceinte de conditionnement du bras d'inspection AIA.

Les analyses sur site sont conduites à l'aide d'une plateforme itinérante spécialement conçue pour cette campagne de mesures : LIBS4WEST. Il s'agit du montage E de la figure III.1.8. Pour ces manipulations, aucun appareil (laser, spectromètre ou caméra) n'est localisé au sein même de la chambre torique. L'injection laser est réalisée à l'extérieur, la fibre d'injection est reliée au bras AIA à l'extrémité duquel la tête LIBS est fixée. Les contraintes technologiques limitent l'énergie incidente à une dizaine de millijoules ( $\varphi_{las} \approx 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  dans nos conditions au *waist*). Une fois le PIL généré, son rayonnement est retro-collecté à l'aide d'une seconde fibre optique, elle aussi reliée au bras AIA en direction du spectromètre. Nous exposons en figure III.4.10 un visuel dans les conditions opératoires décrites dans les lignes précédentes.



**FIGURE III.4.10** – Photographie du dispositif fibré à l’extrémité du bras AIA au sein de WEST. La chambre torique est caractérisée par un grand rayon de 2,5 m pour une hauteur de 1,5 m.

Le positionnement interne de la tête LIBS est motorisé et piloté depuis l’extérieur du tokamak. La focalisation est peaufinée manuellement avant nos mesures. Une phase préparatoire en laboratoire dans des conditions d’éclairement et de collection rigoureusement identiques a permis de dresser des spectres de W de référence (présentés dans la sous-section III.4.2.b suivante) afin de s’assurer du bon fonctionnement de l’ensemble de notre matériel sur site. Dans la mesure où l’accès interne au tore nécessite certaines habilitations et puisque chaque entrée impose une décontamination et le port de certaines protections vestimentaires, un agent CEA habilité a réalisé l’optimisation de la focalisation à l’aide d’une pige calibrée et a supervisé chaque tir laser. L’échantillon analysé est un PFC dont la couche déposée est reportée comme étant  $< 1 \mu\text{m}$  selon Balden *et al.* [22]. Il s’agit du 4<sup>ième</sup> *monoblock* dans la direction poloïdale de l’aiguille WECN001 (dénomination pour la localisation toroïdale). Cet échantillon a été exposé aux campagnes N° 3 et N° 4 de WEST ( $\approx 4$  h de fonctionnement). L’historique de cet échantillon est précisé dans le récent papier de Diez *et al.* [75]. Dans la suite, nous appelons cet échantillon *MB<sub>4</sub>*. Un cliché microscopique de son état de surface est visible sur la figure A.5 de l’annexe A.

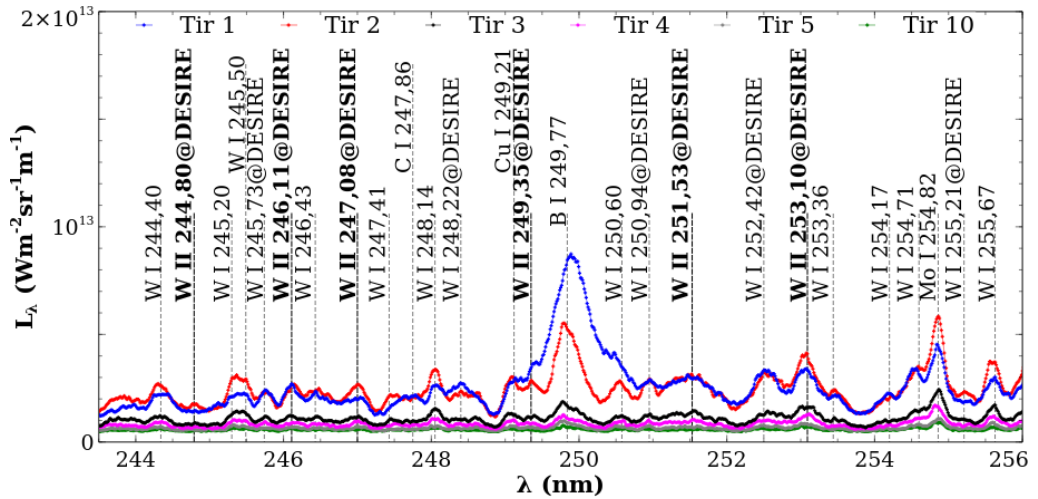
### III.4.2.b Observations multi-élémentaires sur PFC

Parmi les éléments attendus, nous pouvons mentionner le bore provenant de la boronisation de la machine, le cuivre, le nickel et l’argent issus de l’érosion de sondes diverses, le tungstène qui est le revêtement de protection des PFC, le molybdène qui est utilisé comme élément traceur et le carbone qui compose les PFC. Dans la mesure où nous réalisons ici des mesures monotir afin de dresser une profilométrie, nous sommes contraints de choisir des transitions très intenses. En effet, étant donné la faible épaisseur des dépôts, nous ne pouvons pas acquérir de spectres accumulés comme cela est fait dans la section III.4.2 pour une couche micrométrique. Nous donnons dans le tableau III.4.2 les caractéristiques spectrales ainsi que d’élargissement des transitions retenues pour l’analyse. Les spectres obtenus autour de B I 249,77 nm, de Cu I 327,39 nm, de Ni I 352,45 nm et de W I 429,46 nm sur *MB<sub>4</sub>* au fur et à mesure des tirs laser sont respectivement affichés en figures III.4.11, III.4.12, III.4.13 et III.4.14. L’identification est réalisée à l’aide des bases DESIRE (pour W) et du NIST (pour les autres éléments) à  $\lambda_{ki} \pm 0,1$  nm.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	$\omega_{ki}$ (pm)	Réf.
C I	247,86	$2,8 \times 10^7$	2,68401	7,68477	1,0	3,0	3,61	[122][173]
B I	249,77	$1,68 \times 10^8$	0,00189	4,96429	4,0	2,0	6,4	[170][173]
W I	254,71	$1,75 \times 10^8$	0,41231	5,27844	5,0	3,0	6	[94][173]
Mo I	324,45	$2,8 \times 10^7$	2,27591	6,09621	5,0	3,0	11	[173][299]
Cu I	327,39	$1,395 \times 10^8$	0,00000	3,81669	2,0	4,0	9,5	[170][173]
Ag I	328,07	$1,4 \times 10^8$	0,00000	3,77812	2,0	4,0	4,65	[78][173]
Ni I	352,45	$1,0 \times 10^8$	0,02539	3,54213	7,0	5,0	2,9	[170][173]
Cu I	324,75	$1,395 \times 10^8$	0,00000	3,81669	2,0	4,0	9,5	[170][173]
W I	426,94	$3,04 \times 10^6$	0,36591	3,26913	7,0	5,0	6,34	[173][230]
W I	429,46	$1,24 \times 10^7$	0,36591	3,25208	7,0	5,0	5,13	[173][230]
W I	430,21	$3,6 \times 10^6$	0,36591	3,24705	7,0	7,0	3,3	[173][230]
W I	430,76	$5,4 \times 10^6$	2,45811	5,33555	11,0	11,0	6	[94][173]

**Tableau III.4.2** – Tableau récapitulatif des transitions étudiées dans le cadre des manipulations sur WEST. Les transitions de la partie supérieure du tableau sont utilisées pour les analyses quantitatives. Les transitions de la partie inférieure servent au suivi et à l'estimation de  $n_e$ . Les facteurs d'impact sont donnés tels que  $n_{e0} = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  (neutres).

Le suivi du maximum de luminance spectrale sur ces quatre séries de spectres des raies de la partie supérieure du tableau III.4.2 permet d'aboutir aux évolutions exposées en figure III.4.15. Cette relève est indispensable au traitement développé dans la sous-section III.4.2.c suivante.



**FIGURE III.4.11** – Évolution des luminances spectrales observées à  $t = 200$  ns sur l'intervalle [243,51, 255,99] nm sur  $MB_4$  au fur et à mesure des tirs. Caméra VUV couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400 \text{ t mm}^{-1}$ . Intensification : 2000. Intégration temporelle : 10  $\mu\text{s}$ . Largeur de fente : 300  $\mu\text{m}$

### III.4.2.c Procédure de quantification et résultats

Dans cette dernière sous-section, nous effectuons l'exploitation quantitative des spectres III.4.11, III.4.12, III.4.13 et III.4.14 avec pour objectif de dresser une profilométrie élémentaire. Nous choisissons de ne pas effectuer cette quantification par une reconstruction des spectres pour les raisons suivantes. Tel qu'évoqué en section III.3.1, la présence d'un grand nombre de transitions de W est limitante en ce qui concerne la fidélité de modélisation (données radiatives et Stark insuffisantes). Il s'ajoute à cela que certaines raies choisies pour l'exploitation sont dotées de forts  $A_{ki}$  et peuvent même être résonnantes : l'auto-absorption de raie doit donc être corrigée. Pour ces raisons, nous adoptons ici une exploitation raie par raie que nous explicitons dans les lignes qui suivent.

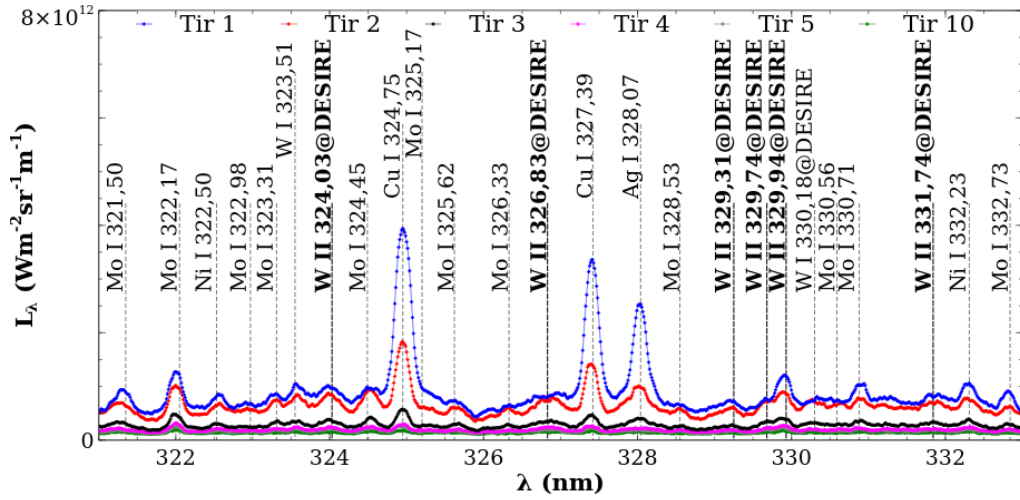


FIGURE III.4.12 – Évolution des luminances spectrales observées à  $t = 200$  ns sur l'intervalle [321,01, 332,99] nm sur  $MB_4$  au fur et à mesure des tirs. Caméra VUV couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400 \text{ t mm}^{-1}$ . Intensification : 2000. Intégration temporelle :  $10 \mu\text{s}$ . Largeur de fente :  $300 \mu\text{m}$

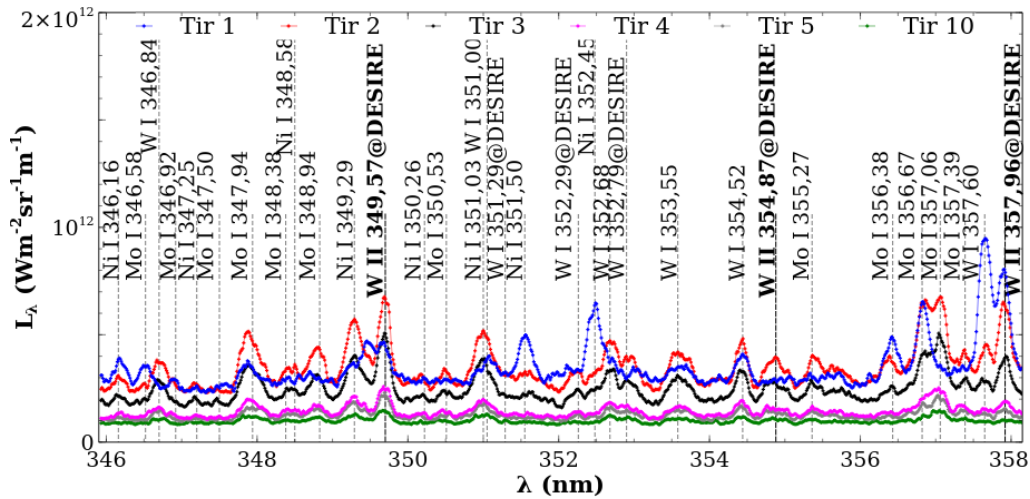
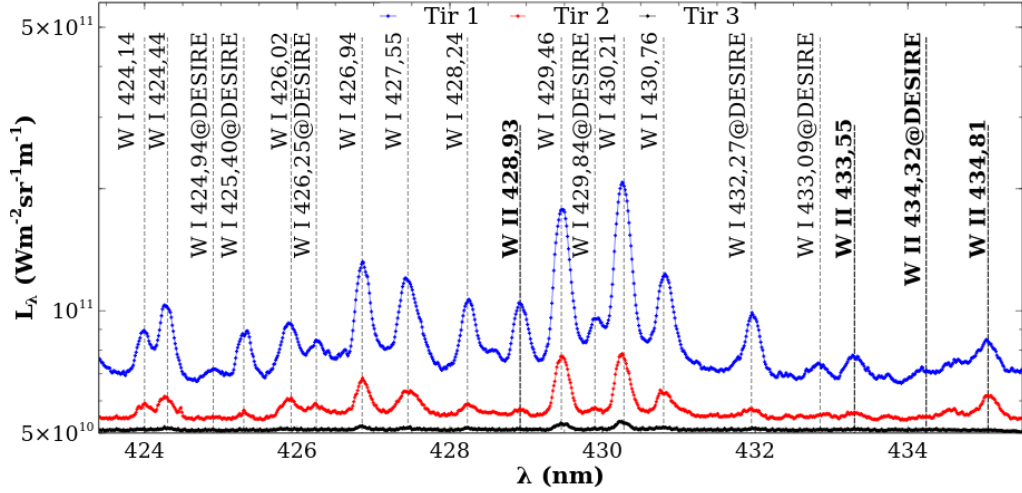
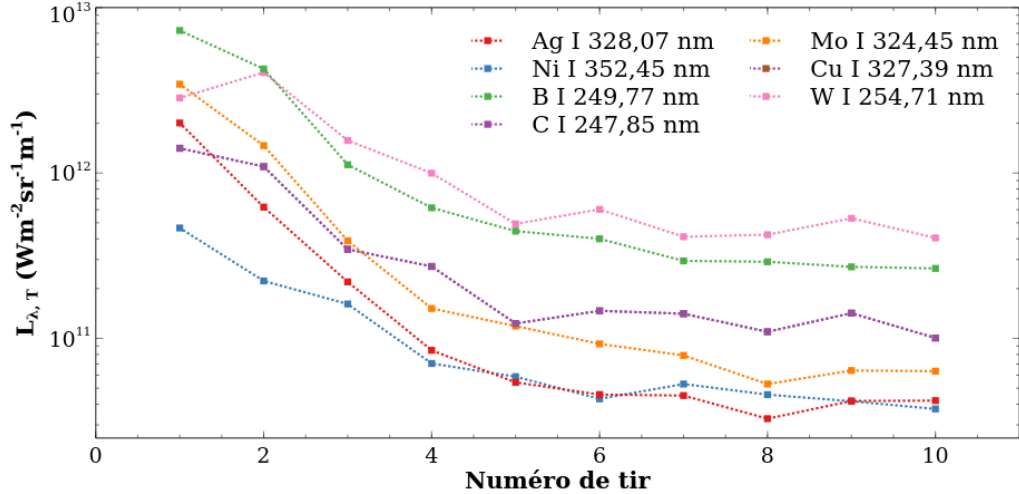


FIGURE III.4.13 – Évolution des luminances spectrales observées à  $t = 200$  ns sur l'intervalle [345,93, 358,14] nm sur  $MB_4$  au fur et à mesure des tirs. Caméra VUV couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400 \text{ t mm}^{-1}$ . Intensification : 2000. Intégration temporelle :  $10 \mu\text{s}$ . Largeur de fente :  $300 \mu\text{m}$



**FIGURE III.4.14** – Évolution des luminances spectrales observées à  $t = 200$  ns sur l'intervalle  $[423,40, 435,50]$  nm sur  $MB_4$  au fur et à mesure des tirs. Caméra Hbf couplée au spectromètre SCT-320 avec un réseau à  $2400$  t  $\text{mm}^{-1}$ . Intensification : 100. Intégration temporelle :  $10$   $\mu\text{s}$ . Largeur de fente :  $300$   $\mu\text{m}$



**FIGURE III.4.15** – Évolution des maxima de luminance spectrale des transitions d'intérêt relevés sur les figures III.4.11, III.4.12, III.4.13 et III.4.14.

À l'ETL, les équations Eq. II.2.3.35 et Eq. II.2.3.36 nous permettent d'exprimer la densité volumique de l'élément  $X$  :

$$n_X = I_{ki} C_{ki}^{AA} \frac{4\pi Q_X(T) \lambda_{ki}}{hc A_{ki} g_k L_p} \exp\left(\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. III.4.2.1})$$

L'intensité de la transition  $k \rightarrow i$  de l'élément  $X$  est calculée à l'aide de l'équation Eq. II.2.3.66 en tenant compte de l'auto-absorption à l'aide d'un coefficient correctif  $C_{ki}^{AA}$  dont la forme analytique est donnée par El Sherbini *et al.* [88] :

$$C_{ki}^{AA} = \left( \frac{2\omega_{ki}}{\Delta\lambda_{1/2,L}^S(X)} \frac{n_e}{n_{e0}} \right)^{-\frac{0,46}{0,54}} \quad (\text{Eq. III.4.2.2})$$

En ce qui concerne la densité  $n_{X^+}$  de l'ion monochargé de  $X$ , l'équilibre de Saha donné en équation Eq. II.2.2.9 permet de l'exprimer sous la forme :

$$n_{X^+} = \frac{n_X}{n_e} \frac{Q_{X^+} Q_e}{Q_X} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{io}(X)}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. III.4.2.3})$$



À ce stade, nous sommes en mesure de déduire la densité totale de chaque espèce  $X$  :

$$n_{tot,X} = n_X + n_{X+} \quad (\text{Eq. III.4.2.4})$$

et la densité totale du plasma :

$$n_{tot} = \sum_X n_{tot,X} \quad (\text{Eq. III.4.2.5})$$

Le calcul de la fraction massique impose de connaître la masse molaire  $M_X$  de l'élément  $X$ . De manière générale, nous calculons les fractions molaires et massiques à l'aide des deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} x_X &= \frac{n_{tot,X}}{n_{tot}} \\ y_X &= \frac{n_{tot,X} M_X}{\sum_X n_{tot,X} M_X} \end{aligned} \quad (\text{Eq. III.4.2.6})$$

Nous rappelons, à toutes fins utiles, les relations qui lient les fractions molaires  $x_X$  aux fractions massiques  $y_X$  et inversement :

$$\begin{aligned} x_X &= \frac{y_X}{M_X \sum_X \frac{y_X}{M_X}} \\ y_X &= \frac{x_X M_X}{\sum_X x_X M_X} \end{aligned} \quad (\text{Eq. III.4.2.7})$$

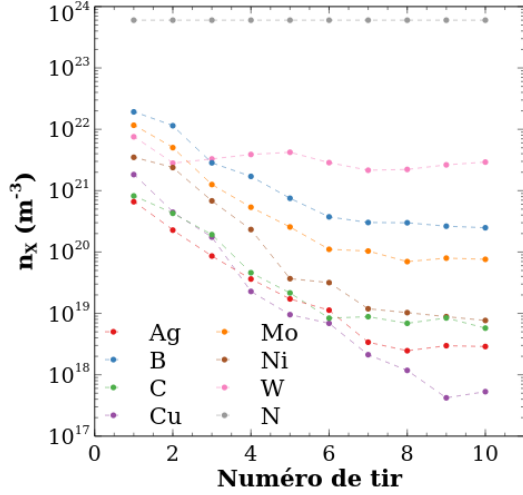
Ceci étant, nous donnons dans le tableau III.4.3 les valeurs utilisées pour l'obtention des résultats qui suivent. Dans la mesure où les acquisitions sont réalisées dans l'air ambiant, et afin de satisfaire la condition limite de pression, nous considérons que notre mélange contient de l'azote dans une proportion discutée plus loin.

Élément $X$	$Q_X$	$Q_{X+}$	$E_{io}$ (eV)	$M_X$ (g mol <sup>-1</sup> )	Réf.
C	10,58	6,03	11,26029	12	[173]
B	6,57	1,09	8,29802	10,81	[173]
W	64,40	56,65	7,86403	183,84	[173]
Mo	50,89	35,05	7,09243	95,95	[173]
Cu	5,33	2,12	7,72638	63,54	[173]
Ag	2,63	1,12	7,57623	107,87	[173]
Ni	47,47	22,36	7,63988	58,69	[173]
N	4,72	9,45	14,53	14	[173]

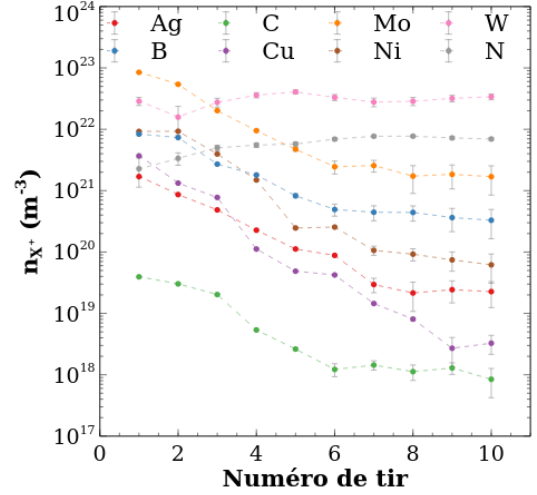
**Tableau III.4.3** – Tableau récapitulatif des fonctions de partitions, des énergies d'ionisation et des masses molaires des éléments étudiés dans le cadre des manipulations sur WEST. Les fonctions de partition sont considérées pour  $T = 10^4$  K et issues du NIST [173].

Les signaux reportés en figures III.4.11, III.4.12, III.4.13 et III.4.14 ne permettent pas d'estimer avec précision la valeur de la température. En effet, ils contiennent peu de transitions d'un même élément où les niveaux de départ diffèrent de plusieurs électronvolts. Étant donné l'intégration temporelle des acquisitions, nous fixons  $T = 10^4$  K. Les fonctions de partition sont alors relevées à ce niveau de température. Nous ne disposons pas, non plus, de mesures expérimentales de  $L_p$  à ce niveau d'éclairement et pour ce type d'échantillon. Nous imposons une dimension caractéristique égale à 1 mm. Le reste de la procédure de traitement est itérative. Nous commençons par mesurer la densité électronique à partir de l'élargissement de Cu I 324,75 nm et des trois transitions de W autour de 430 nm. Le choix de ces transitions est motivé par le fait que W est l'élément majoritaire et que des informations d'élargissement autres que la corrélation par défaut de l'équation Eq. II.2.3.53 existent pour ces raies. Il s'ajoute à cela que Cu I 324,75 nm est parfaitement isolée. Les valeurs obtenues à l'aide des transitions du cuivre et du tungstène sont cohérentes entre elles et mènent à  $n_e = 9,87 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  au premier tir. Une correction sur cette valeur est effectuée afin de satisfaire l'électro-neutralité du mélange. Cette correction de l'ordre de 28% n'affecte pas l'ordre

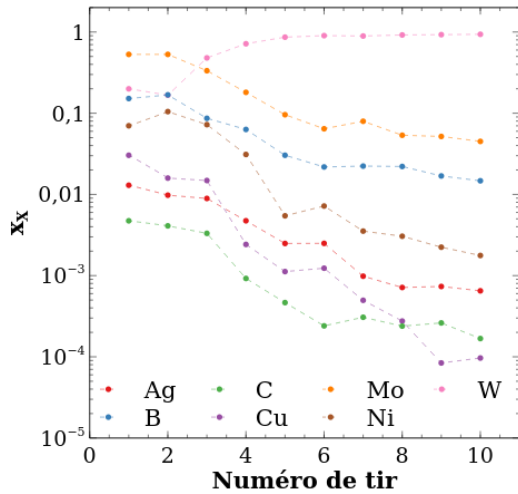
de grandeur. L'écart moyen à l'électro-neutralité pour les dix tirs est de l'ordre de 0,2%. Enfin, nous fixons une valeur de  $n_{tot,N}$  de manière à ce que  $n_{tot}k_B T$  soit proche de  $10^5$  Pa. La procédure renvoie  $n_{tot,N} = 6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Ceci représente une dilution globale moyenne de l'ordre de 90%. Cette valeur est maintenue constante et le processus est itéré sur l'ensemble des tirs pour obtenir les figures III.4.16 et III.4.17.



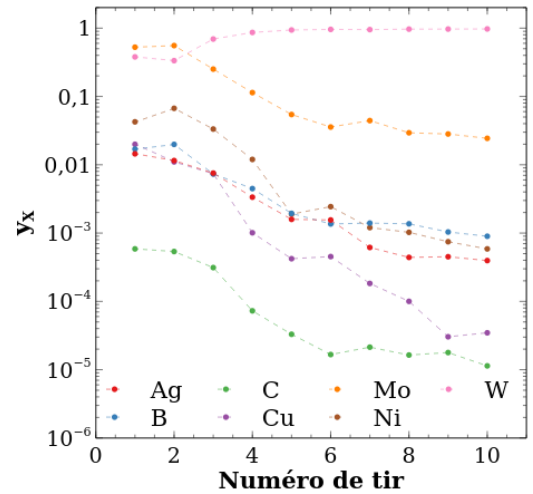
**FIGURE III.4.16** – Évolutions des densités volumiques d'espèces neutres présentes dans le PIL au fur et à mesure des tirs.



**FIGURE III.4.17** – Évolutions des densités volumiques d'espèces monochargées présentes dans le PIL au fur et à mesure des tirs.



**FIGURE III.4.18** – Évolutions des fractions molaires des éléments présents dans l'échantillon *MB4* au fur et à mesure des tirs.



**FIGURE III.4.19** – Évolutions des fractions massiques des éléments présents dans l'échantillon *MB4* au fur et à mesure des tirs.

Nous excluons ensuite l'azote (qui est ici inerte et non observé) des espèces afin de déterminer les fractions molaires et massiques des éléments constitutifs de l'échantillon. Cette approche permet d'obtenir les résultats exposés en figures III.4.18 et III.4.19. Si une incertitude pourrait être déterminée à partir de l'estimation de  $n_e$ , il reste difficile d'estimer l'erreur commise sur le maximum net de chaque raie suivie. Il s'ensuit que nous fixons ici la température alors que l'influence de celle-ci n'est très probablement pas neutre (surtout en ce qui concerne le carbone qui possède un potentiel d'ionisation plus important que les autres espèces). À ce titre, nous choisissons de présenter les résultats obtenus sans incertitude.

Le diagnostic reste le même selon que l'on considère  $x_X$  ou  $y_X$  : la dynamique d'émission au fur et à mesure des tirs au sein de la couche de dépôt est très rapide ( $\approx 3$  tirs). Sur les trois premiers tirs, quelques % de Cu, Ag, C et Ni sont détectés. Le molybdène est présent en forte quantité en extrême surface. La quantité de bore est relativement stable à mesure que nous ablatons l'échantillon (évolution sur un ordre de grandeur). Le tungstène devient très largement majoritaire après 5 tirs. De manière plus globale, nous retrouvons ici une couche submicrométrique multi-élémentaire sur un substrat de tungstène très similaire à la description schématique de la figure I.3.2 concernant JET.

**En bref.** Cette campagne de mesures démontre la faisabilité de l'implantation d'un diagnostic laser fibré pour des quantifications *in situ*. L'objectif initial était uniquement de générer un PIL et de suivre le niveau de signal au fur et à mesure des tirs (figure III.4.15). La qualité des spectres obtenus nous a menés plus loin dans l'analyse. Nous dressons ici une première quantification qui reste perfectible sur bien des aspects (mesure de  $T$ , détermination de  $L_p$ , observation d'une transition de N, prise en compte de O, etc.). Si les densités absolues présentent probablement des incertitudes notables, l'expression des résultats sous forme de fractions molaires et massiques permet d'obtenir une information relative moins sensible aux hypothèses de calcul. Une série de mesures plus poussées permettant d'améliorer notre capacité analytique devrait idéalement être couplée à des observations MEB afin d'indiquer en abscisse une profondeur à la place d'un numéro de tir. Néanmoins, il convient de rester prudent dans la mesure où de forts gradients de concentrations élémentaires sont visibles. Les voies d'amélioration données pour l'étude de la sous-section III.4.2 sont aussi valables pour ces mesures.

## Analyse d'éléments légers en simple impulsion

### Sommaire

<b>III.5.1</b>	<b>Détection du deutérium dans Al en environnement contrôlé . . . . .</b>	<b>209</b>
III.5.1.a	Influence de l'environnement sur l'émission de H . . . . .	209
III.5.1.b	Présentation des échantillons d'étude . . . . .	211
III.5.1.c	Contamination en D par implantation thermique . . . . .	211
III.5.1.d	Contamination en D par faisceau d'ions rapides . . . . .	214
<b>III.5.2</b>	<b>Caractérisation du tritium sur cibles activées Pd-Ti/T-Si . . . . .</b>	<b>217</b>
III.5.2.a	Préparation des échantillons et cibles témoins . . . . .	217
III.5.2.b	Discussions relatives à l'ablation . . . . .	218
III.5.2.c	Validité de l'hypothèse d'ETL . . . . .	220
III.5.2.d	Exploitation des spectres expérimentaux . . . . .	221

**Résumé :** Si le chapitre III.4 précédent aborde les aspects relatifs au diagnostic de surface (revêtement et dépôt) dans l'air ambiant, nous nous intéressons à présent à des analyses en environnement contrôlé. Nous commençons par présenter les observations réalisées sur différentes cibles d'aluminium contaminées en deutérium. Ensuite, nous développons une analyse approfondie de l'inventaire d'une couche mince de titane activée au tritium.

### III.5.1 Détection du deutérium dans Al en environnement contrôlé

Comme nous le montrons expérimentalement dans la section III.3.2 du chapitre III.3, l'aluminium est un métal particulièrement favorable d'un point de vue spectral à l'observation de la rétention au sein de sa matrice de H et/ou de ses isotopes. Afin d'évaluer nos capacités de détection, deux échantillons spécialement préparés sont étudiés. L'ensemble des résultats de cette section sont obtenus à l'aide de la plateforme LIBS3H (montage F exposé en figure III.1.9) à l'exception des observations présentées en sous-sections III.5.1.a et III.5.1.c pour lesquelles nous utilisons la source laser Q-Smart 450 (voir tableau III.1.1) et la chambre à vide **a** de la figure III.1.3.

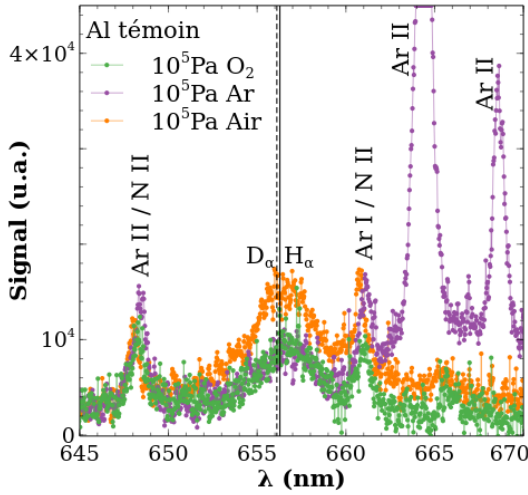
Dans une première sous-section, nous caractérisons l'influence de l'environnement sur l'émission de H en plus d'exposer le niveau de signal nominal causé par l'humidité ambiante et/ou l'adsorption en surface. Nous présentons ensuite les deux échantillons de l'étude. Puis, dans les deux dernières sous-sections, nous dressons des conclusions quant aux protocoles expérimentaux à adopter selon le profil de concentration en léger au sein de la matrice métallique.

#### III.5.1.a Influence de l'environnement sur l'émission de H

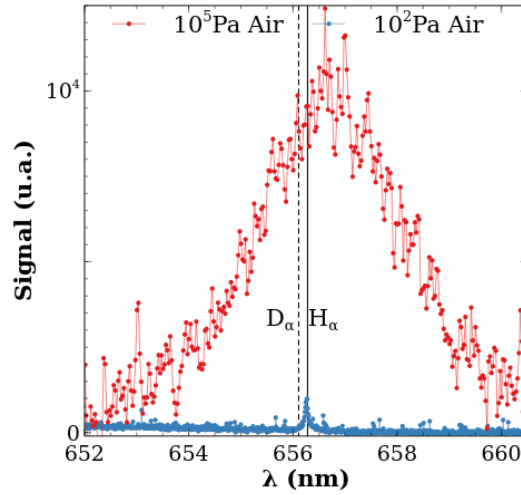
Deux principales difficultés liées à l'observation, et *a fortiori*, à la quantification de H et/ou de ses isotopes au sein d'un solide existent. La première est conditionnée par le niveau de signal résiduel de l'hydrogène dû à l'humidité ambiante (sous forme gaz ou liquide en surface du solide analysé). La seconde provient de l'élargissement des transitions de H, D ou T (en supposant que D et T présentent des élargissements similaires à H). En effet, le faible décalage isotopique pilote fortement les conditions d'acquisition. Travailler à basse pression est efficace pour réduire cet élargissement, néanmoins, la dynamique de relaxation du PIL n'assure plus un couplage satisfaisant et

les conditions d'ETL ne sont alors plus vérifiées. Nous mettons ces deux aspects en évidence dans cette première sous-section.

Nous testons en figure III.5.1 l'influence du gaz support sur l'émission de  $H_\alpha$ . Pour ces observations, un échantillon témoin (charge nulle en D) est irradié dans différents gaz de type Airliquide AlphaGaz 1 dont la pression est maintenue constante. Les conditions d'éclairement sont aussi fixées d'un essai à l'autre. L'émission du second ordre est écartée en utilisant un filtre passe-haut. Les identifications qui suivent sont effectuées à l'aide du NIST [173]. Nous observons de manière récurrente l'émission de l'azote (N II 648,20 nm et N II 661,05 nm). Il semble que malgré plusieurs vidanges de la chambre à vide avant remplissage, l'azote résiduel en environnement d' $O_2$  (en vert) soit suffisant pour l'observation. Le signal d'argon (en violet) laisse apparaître les transitions Ar II 648,31 nm, Ar I 660,48 nm, Ar II 664,37 et Ar II 668,43 nm. Aucune de ces transitions ne semble présenter d'obstacle à l'observation de  $H_\alpha$  et/ou  $D_\alpha$ . De manière plus générale, nous remarquons que  $H_\alpha$  est systématiquement observé. Les deux sources de H conditionnant l'émission sont l'hydrogène résiduel contenu dans les bouteilles (Ar et  $O_2$ ) ainsi que l'humidité adsorbée en surface de l'échantillon solide. Le niveau de signal obtenu autour de  $\lambda_{H_\alpha}$  est  $\approx 50\%$  supérieur dans l'air comparativement aux deux autres gaz. Ceci provient de la forte teneur en eau de l'air (humidité ambiante).



**FIGURE III.5.1** – Émission autour de  $\lambda_{H_\alpha}$  d'un PIL d'Al témoin dans différents gaz à pression atmosphérique. L'hydrogène est systématiquement observé. 3 accumulations à  $\varphi_{las} = (4,4 \pm 0,1) \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 150 \text{ mm}$ ) sans polissage laser.  $t = 300 \text{ ns}$ . Intégration temporelle : 20 ns.



**FIGURE III.5.2** – Émission autour de  $\lambda_{H_\alpha}$  d'un PIL d'air à deux niveaux de pression. 1 accumulation à  $\varphi_{las} = (7,4 \pm 0,1) \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 150 \text{ mm}$ ).  $t = 130 \text{ ns}$ . Intégration temporelle : 500 ns. Nous indiquons respectivement en rouge et en bleu les cas  $p = 10^5 \text{ Pa}$  et  $p = 10^2 \text{ Pa}$ .

La figure III.5.2 expose l'influence de la pression sur l'émission de H dans l'air (sans cible solide). Afin d'obtenir un niveau de signal observable à plus basse pression, nous sommes contraints d'augmenter la densité de flux au *waist* en comparaison avec la figure III.5.1. La réduction du nombre de particules conduit à une réduction du niveau de signal (moins de particules émettrices). La densité électronique dépend du nombre de particules neutres ionisables. Naturellement, à conditions d'éclairement identiques, la densité électronique maximale à basse pression est inférieure à celle que nous obtenons avec un mélange gazeux plus riche en neutres. Le signal à  $10^5 \text{ Pa}$  est caractérisé par de forts élargissement et décalage Stark. En effet, nous mesurons  $\Delta\lambda_{1/2,L}^S = 2,94 \pm 0,15 \text{ nm}$  et  $\delta_{\lambda_{ki}} = 0,47 \pm 0,20 \text{ nm}$ . En nous appuyant sur l'équation Eq. II.2.3.62 ainsi que sur la forme empirique déduite du papier de Büscher *et al.* [41] :

$$n_e(\delta_{\lambda_{ki}})[\text{m}^{-3}] = 10^{22} \left( \frac{\delta_{\lambda_{ki}}[\text{nm}]}{0,00413} \right)^{0,9128} \quad (\text{Eq. III.5.1.1})$$

nous obtenons respectivement  $n_e = (4,26 \pm 0,05) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $n_e = (7,53 \pm 3,45) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Dans ces conditions de pression, d'éclairement mais aussi d'acquisition, nous comprenons bien qu'il

est difficile de discriminer l'émission isotopique. En ce qui concerne le signal à  $p = 100$  Pa, nous mesurons uniquement  $\Delta\lambda_{1/2,L}^S = 0,09 \pm 0,03$  nm. L'équation Eq. II.2.3.62 permet alors d'obtenir  $n_e = (2,5 \pm 0,5) \times 10^{21}$  m<sup>-3</sup>. Nous atteignons ici des conditions plasmas où l'élargissement Stark est inférieur à celui induit par la fonction instrumentale (voir figures II.2.7 et II.2.8). Dans le cas d'une cible gazeuse, pour des niveaux de pression inférieurs, le seuil de claquage augmente considérablement, ce qui rend difficile, si ce n'est impossible, la génération d'un PIL. Dans nos conditions d'éclairement, réduire la pression de trois ordres de grandeur engendre une diminution d'un facteur  $\approx 200$  de la densité électronique. Il convient de rester prudent quant à cette conclusion dans la mesure où les corrélations  $n_e(\Delta\lambda_{1/2,L}^S)$  présentent un intervalle de validité limité.

Pour résumer, nous montrons ici toute la difficulté de l'observation de la rétention de H et/ou d'un isotope. En effet, pour la rétention de H, l'hydrogène dans le gaz environnant ou à l'extrême surface de la cible réduit considérablement la capacité analytique. En ce qui concerne l'observation du décalage isotopique, il convient d'effectuer celle-ci dans des conditions particulières. En effet, un compromis entre le niveau de signal, l'élargissement et l'atteinte de l'ETL est indispensable. Il vient en complément de cela que le profil de concentration ajoute des restrictions dans le protocole expérimental. En effet, en cas de forts gradients de concentration, aucune accumulation n'est possible, il est alors nécessaire d'opérer en tir unique.

### III.5.1.b Présentation des échantillons d'étude

Nous présentons dans cette sous-section les deux échantillons d'étude. Leur état de surface respectif est montré en annexe A. Pour ces deux échantillons, un substrat à base d'aluminium pur ( $> 99,99\%$ ) est utilisé. Le choix de l'aluminium est justifié par les considérations développées dans la section III.3.2 du chapitre III.3. Le premier, résultant d'une implantation thermique effectuée au CEA Cadarache, est nommé  $Al_{IT}$ . Le profil résultant est exposé en figure III.5.3. Le substrat d'aluminium est placé dans une chambre thermorégulée ( $T \approx 600$  K) en surpression ( $p \approx 1,5$  bar) de deutérium durant plusieurs heures. Il en résulte un profil quasi uniforme sur  $\approx 300$  nm présentant une concentration de l'ordre de 3 at. % en D. Le profil de concentration du second est obtenu par faisceaux d'ions au CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les MATériaux et la Photonique) à Caen et exposé en figure III.5.4. L'échantillon  $Al_{FI}$  subit un bombardement d'ions D<sup>+</sup> accélérés à  $\approx 1$  MeV à des fluences de l'ordre de quelques  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Nous constatons que les profils des deux échantillons présentent des maxima de dopage en D différents. Nous avons d'une part un profil de faible épaisseur plutôt surfacique pour  $Al_{IT}$  et d'autre part un profil en volume dont la distribution s'étale sur quasiment 1  $\mu$ m pour  $Al_{FI}$ .

### III.5.1.c Contamination en D par implantation thermique

Nous exposons dans cette sous-section les résultats associés à l'échantillon  $Al_{IT}$ . Nous rappelons que ces derniers sont obtenus à l'aide du montage F (figure III.1.9) couplé à la source laser Q-Smart 450 (voir tableau III.1.1) et la chambre à vide **a** de la figure III.1.3.

Une première série de tests à  $p \approx 1$  Pa a été menée. Comme cela est exposé en figure III.5.5, l'émission de l'hydrogène est systématiquement observée (même sur échantillon non chargé). Comme nous l'avons évoqué plus haut, ceci peut être relié à une pollution résiduelle attribuable à deux causes qui ne sont pas nécessairement indépendantes l'une de l'autre.

- L'humidité adsorbée en surface des échantillons chargé et non chargé. Les tests ne semblent pas soutenir cette hypothèse : une désorption à 0,5 Pa de 24 heures n'a pas permis d'effacer ni même de réduire l'intensité de  $H_\alpha$ . Nous avons par ailleurs effectué une profilométrie en hydrogène de la cible solide (suivi spectral de l'émission de l'hydrogène à mesure des irradiations sur un même site d'ablation). Après plus de 100 tirs ( $\approx 300$   $\mu$ m au sein de la cible), l'émission de l'hydrogène est diminuée (écranage par la géométrie du cratère) mais toujours visible donc non attribuable à la composition propre de la cible.

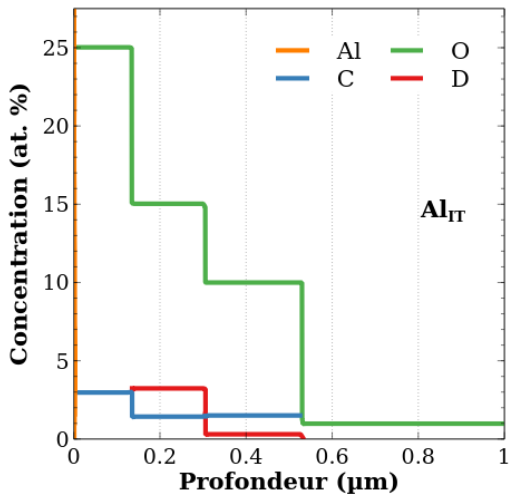


FIGURE III.5.3 – Profils de concentrations en Al, O, C et D obtenus par NRA à l’institut Jozef Stefan (Ljubljana, Slovénie) de l’échantillon  $Al_{IT}$ . Le maximum de 3 at. % en D (en rouge) est situé entre 130 nm et 300 nm de profondeur.

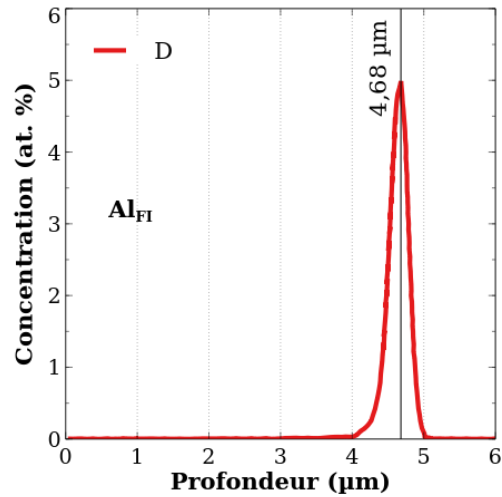


FIGURE III.5.4 – Profil théorique de concentration en D de l’échantillon  $Al_{FI}$ . Ce profil présente un maximum de 4,7 at. % entre 4,0 µm et 5,0 µm de profondeur. La largeur à mi-hauteur de cette distribution est  $\approx 290$  nm.

- L’humidité ambiante résultant du niveau de pression de la chambre à vide. Il semblerait que l’hydrogène résiduel choqué par la propagation de l’onde de choc liée au claquage en surface soit suffisante à une émission caractérisée ici par l’observation de  $H_\alpha$ .

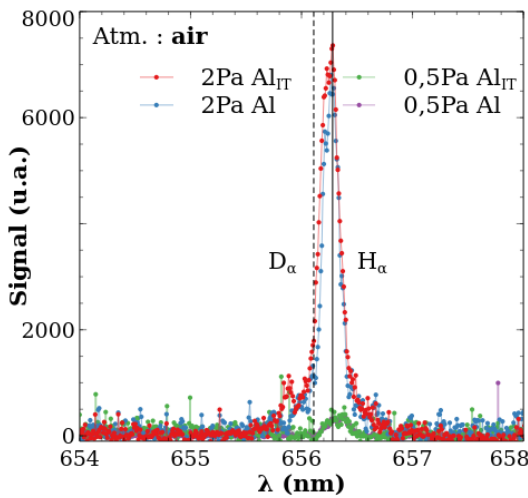


FIGURE III.5.5 – Comparaison de l’émission de  $H_\alpha$  d’un PIL généré sur un échantillon témoin et sur  $Al_{IT}$  à 0,5 Pa et 2 Pa. 1 accumulation à  $\varphi_{las} = (7,4 \pm 0,1) \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 150$  mm).  $t = 1 \mu\text{s}$ . Intégration temporelle : 500 ns.

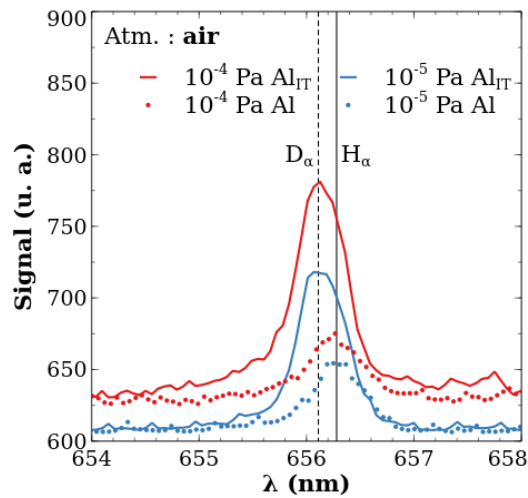
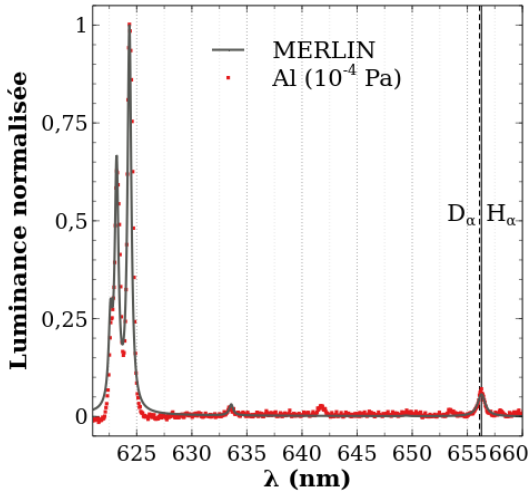


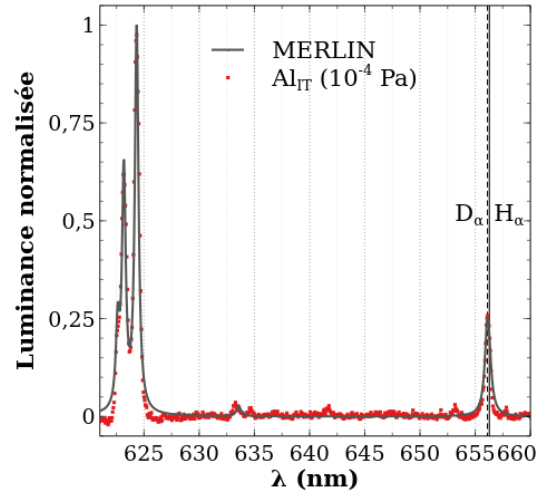
FIGURE III.5.6 – Comparaison de l’émission de  $H_\alpha$  d’un PIL généré sur un échantillon témoin et sur  $Al_{IT}$  à  $10^{-4}$  Pa et  $10^{-5}$  Pa. 1 accumulation à  $\varphi_{las} = (3,9 \pm 0,5) \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 125$  mm).  $t = 130$  ns. Intégration temporelle : 500 ns.

À la suite des tests préliminaires de la figure III.5.5 effectués autour de 1 Pa, le protocole expérimental a été revu afin de gagner en contrôle concernant l’atmosphère environnante. Nous avons modifié notre montage afin de réduire les pertes de charge et de gagner en capacité de pompage. Des tests pour  $10^{-1} \text{ Pa} > p > 10^{-3} \text{ Pa}$  ont été effectués avec des résultats similaires aux observations de la figure III.5.5. Laisser un échantillon témoin à  $p < 10^{-3} \text{ Pa}$  nous a permis de constater que le métal se comporte comme une source de H et qu’il contamine l’atmosphère de la chambre. À ce titre, nous avons décidé d’optimiser cette désorption naturelle en effectuant un étuvage de la

chambre. La thermodésorption basse pression (chambre chauffée à  $T = 400$  K à  $p = 10^{-4}$  Pa) nous a permis d'obtenir les résultats exposés en rouge sur la figure III.5.6. Une campagne de validation du protocole (thermodésorption à  $T = 400$  K et  $p = 10^{-4}$  Pa puis acquisition à  $p = 10^{-5}$  Pa) met en évidence la reproductibilité de nos observations. Celle-ci est exposée en bleu sur la figure III.5.6. Ceci montre que baisser le niveau de pression permet de gagner en sensibilité de détection dans la mesure où la ligne de base devient quasiment égale au niveau de signal résiduel (voir équation Eq. I.1.3.21). Nous constatons pour les signaux témoins, que ce protocole réduit considérablement l'émission résiduelle de  $H_\alpha$ . L'émission de l'échantillon  $Al_{IT}$  est centrée en  $\lambda_{D_\alpha} = 656,11$  nm et présente des niveaux de signaux systématiquement supérieurs au cas témoin, et ce quel que soit le niveau de pression. L'émission résiduelle de H est visible sur les signaux résultant de l'irradiation de l'échantillon  $Al_{IT}$ . En effet, nous constatons une dissymétrie du profil de raie (épaulement vers les longueurs d'onde croissantes) provoquée par la présence de  $H_\alpha$ .



**FIGURE III.5.7** – Comparaison de l'émission d'un PIL généré sur un échantillon d'Al témoin avec un calcul à l'ETL.



**FIGURE III.5.8** – Comparaison de l'émission d'un PIL généré sur l'échantillon  $Al_{IT}$  avec un calcul à l'ETL.

Afin de statuer sur l'observation de D, nous présentons en figure III.5.7 et III.5.8 des calculs à l'ETL effectués à l'aide de MERLIN (voir chapitre II.2) comparés aux spectres expérimentaux respectivement témoin et chargé en D. Il convient de souligner plusieurs points. L'élargissement à mi-hauteur de la transition  $H_\alpha$  permet d'estimer  $n_e = (3,42 \pm 0,58) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Cette densité révèle, selon le critère de McWhirter (voir équation Eq. I.2.5.14) que l'ETL n'est pas vérifié, il convient de nuancer cette infirmation. Dans les conditions de pression imposées au sein de la chambre à vide, le plasma connaît une expansion libre qui ne permet pas de totalement vérifier les conditions d'ETL. En effet, les acquisitions effectuées résultent d'une intégration temporelle sur la quasi totalité de la durée de vie du PIL. Une partie des informations contenues dans le signal collecté résulte donc des premiers instants (où la pression interne au plasma est suffisante pour assurer l'ETL) mais aussi des instants suivants où l'expansion libre intervient et où les conditions d'ETL ne sont plus vérifiées. S'ajoute à cela que le contexte n'a pas permis d'effectuer une calibration en luminance spectrale, à ce titre les calculs à l'ETL présentés sont normalisés. Tout ceci indique qu'aucune quantification à l'aide de la reconstruction des spectres n'est envisageable d'un point de vue physique. Cette reconstruction permet uniquement de constater qu'un calcul à l'ETL dans des conditions plasmas adaptées permet de mettre en évidence l'observation de D. Il s'agit ici d'effectuer indirectement une déconvolution. Pour ces calculs, nous considérons un simple mélange (Al, D, H). Cela est justifié par le niveau de pression au sein de la chambre. Par ailleurs, nous fixons la valeur de  $n_e$  (mesurée), et adaptons la valeur de  $T = (1,14 \pm 0,02) \times 10^4$  K selon l'émergence des raies ioniques. En dehors de cet intervalle de température, la morphologie du spectre expérimental n'est pas retrouvée. Dans la mesure où le spectre est normalisé, le plasma est considéré optiquement mince. Nous nous appuyons sur les



données du NIST pour Al, D et H [173]. En ce qui concerne les élargissements, nous modélisons ceux de D et H à l'aide de l'équation Eq. II.2.3.62 et ceux de  $Al^+$  à l'aide de l'équation Eq. II.2.3.53. Un algorithme d'optimisation permet de déterminer la proportion en hydrogène résiduel  $x_H = 7 \times 10^{-3}$  en travaillant sur le spectre témoin (figure III.5.7). Cette quantité étant déterminée, le même algorithme fournit (à  $x_H$  fixé)  $x_D = 2,8 \times 10^{-2}$  afin de reconstruire le spectre de la figure III.5.8. Bien que nous ne puissions considérer cela comme une quantification étant donné les considérations relatives à l'ETL, ce résultat est cohérent avec la caractérisation par NRA de l'échantillon  $Al_{IT}$  (voir figure III.5.3). Enfin, le profil de raie dissymétrique de la figure III.5.6 est reconstruit de manière satisfaisante. L'aluminium est ici considéré comme un substrat (sa fraction molaire est donc le complémentaire à l'unité de  $x_H$  pour le cas témoin et  $x_H + x_D$  pour la cible chargée).

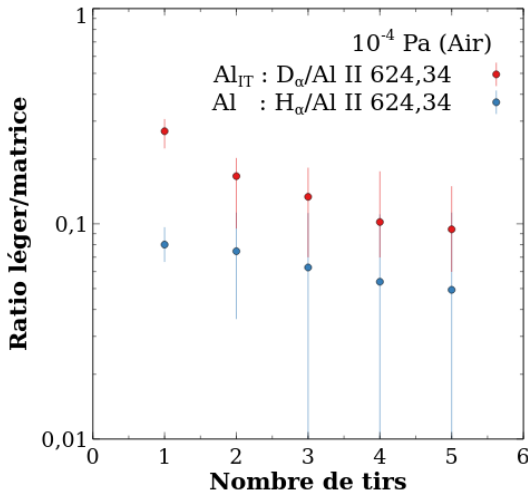


FIGURE III.5.9 – Évolutions des ratios d'émission léger/matrice au fur et à mesure des tirs pour les échantillons témoins et  $Al_{IT}$  à  $10^{-4}$  Pa.

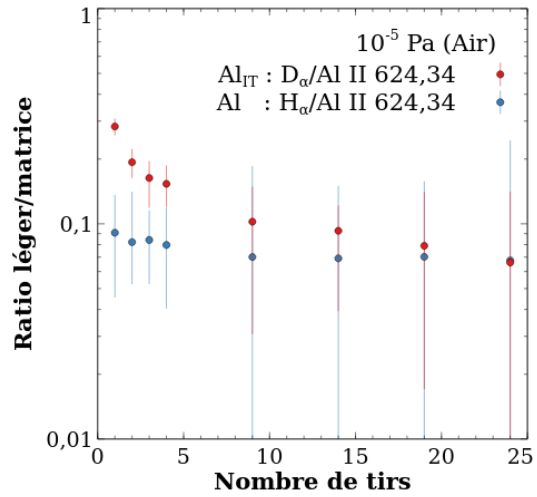


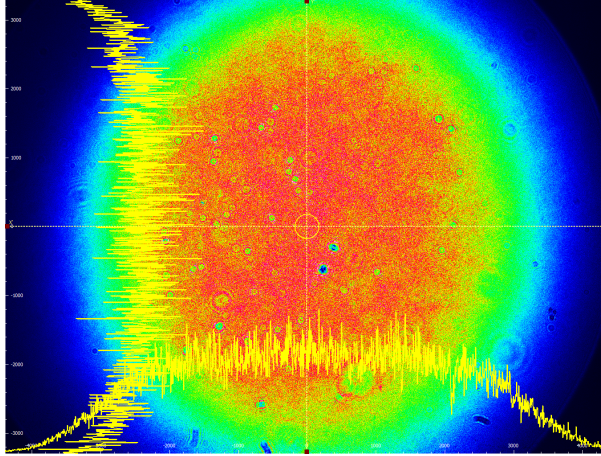
FIGURE III.5.10 – Évolutions des ratios d'émission léger/matrice au fur et à mesure des tirs pour les échantillons témoins et  $Al_{IT}$  à  $10^{-5}$  Pa.

Ces reconstructions théoriques nous permettent d'introduire un dernier aspect de l'étude : l'évolution des rapports de raies. Sur les figures III.5.7 et III.5.8, l'intervalle spectral choisi permet d'observer distinctement Al II 624,34 nm ( $A_{ki} = 1,11 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_k = 15,062 \text{ eV}$  et  $g_k = 7,0$  [173]). Nous présentons en figures III.5.9 et III.5.10 les suivis des rapports de luminance maximale  $H_\alpha/Al$  II 624,34 nm et  $D_\alpha/Al$  II 624,34 nm pour les échantillons témoins et  $Al_{IT}$  à  $p = 10^{-4}$  Pa et  $p = 10^{-5}$  Pa. Dans la mesure où le profil de concentration en D présente une fraction molaire sur une épaisseur restreinte, effectuer un suivi d'émission relative permet de gagner en pouvoir analytique. En effet, dans nos conditions d'éclairement ( $F_{las} \approx 33 \text{ J cm}^{-2}$ ,  $z_f = 10 \text{ mm}$ ) Stafe *et al.* [294] ainsi que Cristoforetti *et al.* [62] estiment le taux d'ablation à  $\approx 3 \mu\text{m}/\text{tir}$ . Cela signifie que l'émission de D s'effectue majoritairement au premier tir. Les mesures de ratios montrent une émission de D nette (sans recouvrement d'incertitude de relève) jusqu'au tir 3. Nous associons ceci à la répartition gaussienne d'énergie du faisceau qui engendre un taux d'ablation plus faible sur les ailes périphériques et donc des effets de bords. Opérer cette procédure avec la transition Al II 683,71 nm ( $A_{ki} = 5,94 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_k = 14,889 \text{ eV}$  et  $g_k = 3,0$  [173]) mène aux mêmes conclusions. Nous concluons donc ici qu'en deçà de  $10^{-4}$  Pa et pour plusieurs transitions de la matrice métallique, la reproductibilité des mesures est satisfaisante.

### III.5.1.d Contamination en D par faisceau d'ions rapides

Nous clôturons cette première section avec l'étude de l'échantillon  $Al_{FI}$  réalisée à l'aide de la plateforme LIBS3H (montage F exposé en figure III.1.9). Afin de réduire les effets de bord évoqués dans la sous-section précédente, nous optons ici pour une source dont la répartition d'irra-

diance est très uniforme (voir figure III.5.11). L'analyse de faisceau révèle une valeur du facteur de qualité (défini comme étant l'écart au comportement gaussien d'un faisceau laser) importante ( $M^2 > 16$ ). Dans nos conditions expérimentales nominales ( $\lambda_{las} = 532$  nm,  $E_{las} = (25 \pm 0,3)$  mJ,  $\tau_{las} = 6,93$  ns,  $d_{las} = \frac{200}{50} \times 2,57 = 4 \times 2,57 \approx 10,3$  mm,  $f = 100$  mm,  $z_f = 0$  et  $M^2 = 16,43$ ), un calcul comme celui développé dans la section II.3.1 donne une valeur crête de l'éclairement  $\varphi_{las} = (7,39 \pm 0,09) \times 10^{14}$  W m<sup>-2</sup>. Dans la mesure où cette approche suppose un faisceau gaussien, nous commettons vraisemblablement une erreur sur l'estimation de l'éclairement. À ce titre, la valeur crête ne semble pas adaptée. Nous retenons donc la valeur moyenne définie comme  $\varphi_{las} = \frac{7,39}{2} \times 10^{14} \approx 4 \times 10^{14}$  W m<sup>-2</sup>.

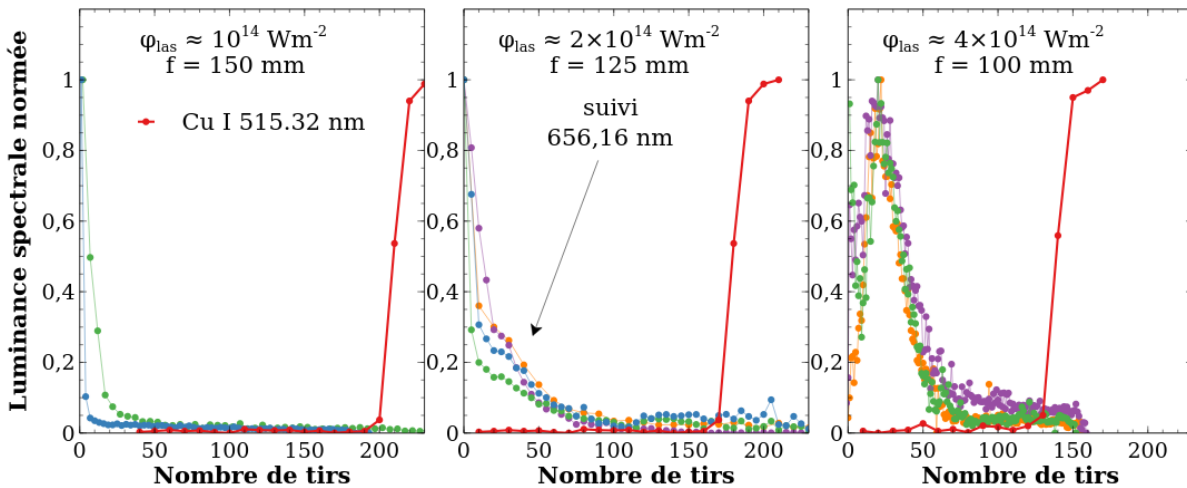


**FIGURE III.5.11** – Répartition d'éclairement laser de la source UL222511 (voir tableau III.1.1) acquise par analyseur de faisceau. L'analyse est réalisée en fin de trajet optique (analyseur positionné entre la lentille de focalisation et le *waist*). Dans nos conditions expérimentales, l'éclairement moyen retenu sur la section du *waist* est estimé à  $\approx 4 \times 10^{14}$  W m<sup>-2</sup>.

Dans la mesure où le maximum de concentration en D de l'échantillon  $Al_{FI}$  est situé à plusieurs micromètres de profondeur (4,68  $\mu$ m, voir figure III.5.4), il n'est à présent plus nécessaire de s'affranchir de l'humidité ambiante et/ou adsorbée en surface. À ce titre, les résultats qui suivent sont obtenus dans un environnement d'argon de type Airliquide Alphagaz 1 (afin de limiter l'émission résiduelle de H) à pression atmosphérique. Nous mettons en évidence en figure III.5.12 l'influence de l'éclairement sur le suivi de l'émission autour de 656,16 nm. Cette valeur est la longueur d'onde moyenne entre  $\lambda_{D_\alpha}$  et  $\lambda_{H_\alpha}$ . Afin de gagner en précision de relèvement du maximum de luminance spectrale, nous adoptons ici un suivi du maximum local. Ceci permet de prendre en compte le décalage Stark à l'inverse d'un suivi à longueur d'onde fixée. S'ajoute à cela qu'il n'est ici pas possible de discerner les raies  $D_\alpha$  et  $H_\alpha$ , les expériences étant réalisées à pression atmosphérique.

L'échantillon  $Al_{FI}$  mesure  $(300 \pm 30)$   $\mu$ m d'épaisseur. Celui-ci est posé sur une surface de cuivre, ici utilisée comme marqueur. En effet, cela nous permet de savoir précisément le nombre de tirs nécessaires à la traversée de l'échantillon. Les acquisitions sont réalisées à l'aide de la caméra HBf. D'un point de vue temporel, différentes configurations sont testées (entre 1 et 5 accumulation(s),  $10 \mu$ s  $< t < 15 \mu$ s et  $1 \mu$ s  $<$  Intégration temporelle  $< 3 \mu$ s). Ceci permet de mettre en avant une grande répétabilité des observations. Les valeurs d'éclairement indiquées sur la figure III.5.12 prennent en considération les explications relatives à la répartition d'éclairement quasi uniforme du faisceau. Nous constatons ici que pour  $f = 150$  mm, l'hydrogène adsorbé en surface est détecté lors des  $\approx 6$  premiers tirs. Compte tenu de ce qui est exposé en figure III.5.11, les effets de bords sont minimes. L'hydrogène résiduel contenu dans la bouteille d'argon n'est pas observable à ce niveau d'éclairement. L'utilisation d'une lentille de focale  $f = 125$  mm induit l'apparition d'une rupture de pente. Le point d'inflexion visible entre 10 et 45 tirs résulte de l'excitation du deutérium contenu en volume. Nous notons aussi que ce niveau d'éclairement permet d'observer l'hydrogène résiduel

contenu dans Ar. Enfin, passer à une lentille de focale  $f = 100$  mm permet de gagner en résolution et laisse apparaître un double régime. En effet, nous constatons l'émission en surface visible avec une lentille de focale 150 mm mais aussi une émergence plus forte de l'épaule visible avec une lentille de focale intermédiaire. L'émission du deutérium en volume est ici observée entre 15 et 40 tirs (relèves à mi-hauteur) avec un maximum constaté pour  $\approx 22$  tirs. Augmenter la valeur de l'éclairement mène bien entendu à une augmentation de l'émission résiduelle (niveau de signal après le passage de la couche de D et avant l'arrivée dans Cu supérieur).



**FIGURE III.5.12** – Suivis de 656,16 nm et de Cu I 515,32 nm pour plusieurs centaines de tirs sur l'échantillon  $Al_{FI}$  dans différentes conditions d'éclairement. Les profils rouges indiquent systématiquement le suivi de Cu I 515,32 nm. Toutes les autres couleurs sont associées aux différentes mesures autour de 656,16 nm.

Si nous constatons que le nombre de tirs nécessaires pour traverser l'échantillon  $Al_{FI}$  diminue à mesure que  $\varphi_{las}$  augmente ( $\approx 200$ ,  $\approx 170$  puis  $\approx 130$  tirs), il n'est pas possible d'effectuer une comparaison directe entre le maximum théorique de concentration en D de la figure III.5.4 et le maximum d'émission de D observé pour le cas  $\varphi_{las} \approx 4 \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  avec une lentille de focale 100 mm. En effet, le taux d'ablation est très probablement modifié de par le fait même que l'échantillon a subi un procédé d'implantation. Suchoňová *et al.* [302] montrent même qu'une implantation d'atomes légers en matrice métallique peut induire une multiplication par  $\approx 10$  du taux d'ablation. En considérant l'ablation uniforme sur l'épaisseur théorique du dépôt, nous obtenons  $r_{Al,D} = 213 \pm 20 \text{ nm/tir}$ . En supposant qu'aucune modification structurale du matériau n'intervient au delà des 5  $\mu\text{m}$  de dépôt,  $r_{Al} = 2,73 \pm 0,28 \mu\text{m}$ . Si le taux d'ablation  $r_{Al}$  de l'aluminium massif est en accord avec les mesures de Stafe *et al.* [294] ainsi que Cristoforetti *et al.* [62], il convient de rester prudent quant à ces quantifications. Le taux d'ablation dans la couche de dépôt impactée par faisceau d'ions est recevable en l'état mais nécessite une vérification microscopique afin de valider le profil théorique. En revanche, l'estimation du taux d'ablation de l'aluminium massif est très probablement à relativiser pour deux raisons. Il est fort probable que l'exposition Al à des faisceaux d'ions rapides induise une modification de la structure sur plusieurs dizaines de micromètres. D'autre part, le creusement sur l'entière épaisseur de l'échantillon engendre nécessairement des modifications du régime d'ablation dans la mesure où le diamètre de la tâche laser au *waist* est  $\approx 108 \mu\text{m} < (300 \pm 30) \mu\text{m}$ . La bonne procédure serait d'effectuer une étude multi-cratères sur un échantillon d'aluminium massif identique et d'estimer  $r_{Al}$  à partir de la variation de la profondeur en fonction du nombre de tirs.

**En bref.** Les deux campagnes de mesures de cette section montrent que l'observabilité d'une faible charge de D (ou par extension de H ou T) dans une matrice métallique (ici aluminium pour des raisons pratiques) dépend du profil de concentration mais surtout du protocole expérimental adopté. En effet, pour un dopage majoritairement surfacique (profil sub-micrométrique) comme  $Al_{IT}$ , l'influence de l'environnement extérieur ainsi que de l'humidité adsorbée en surface est à considérer. Inversement, pour un dopage plus en volume (profil micrométrique) comme  $Al_{FI}$ , ces considérations apparaissent plus marginales. Notons enfin que le recours à un gaz pauvre en hydrogène résiduel facilite grandement les observations et que l'utilisation d'une source laser uniforme réduit très nettement les effets de bords néfastes à l'analyse. Enfin, l'observation isotopique n'est possible qu'à faible  $n_e$ . Réduire la pression du gaz est une solution aux dépens de l'ETL et donc de la modélisation de l'émission. Effectuer des observations aux temps longs et donc tardifs dans la dynamique de recombinaison apparaît tout indiqué. Cela est cependant au prix du niveau de signal. Un compromis raisonnable permettant l'analyse est donc à trouver pour ce genre d'étude.

## III.5.2 Caractérisation du tritium sur cibles activées Pd-Ti/T-Si

*Les travaux de cette section sont en cours de publication, le preprint est consultable en annexe F.*

Nous présentons dans cette section des résultats sur cible tritiée. Cela n'a, à notre connaissance, jamais été réalisé en raison des contraintes liées à la radiotoxicité du tritium. Cette campagne de mesures a été réalisée au SCBM (Service de Chimie Bioorganique et de Marquage) qui est un laboratoire du CEA Saclay. L'ensemble du protocole et des manipulations réalisées dans le cadre de ces acquisitions font l'objet de mesures de sécurité renforcées. En effet, les conceptions de la plateforme LIBS3H (montage F exposé en figure III.1.9) et de la chambre à vide **b** de la figure III.1.3 sont pilotées par les contraintes de radioprotection. Ces deux éléments sont donc pensés afin de répondre à un cahier des charges strict (étanchéité de la chambre, évacuation des poussières radioactives, déclenchement de la source laser à distance, disjoncteur pour un éventuel arrêt d'urgence, etc.).

La présentation des résultats est articulée comme suit. Nous commençons par décrire les échantillons de l'étude. Nous continuons avec une discussion concernant le processus d'ablation laser. Nous abordons ensuite les aspects relatifs à l'équilibre afin de justifier la recevabilité des quantifications effectuées à l'aide de calculs à l'ETL. Enfin, les spectres expérimentaux ainsi que leur exploitation sont donnés dans la dernière sous-section.

### III.5.2.a Préparation des échantillons et cibles témoins

Cette campagne de mesures a nécessité cinq échantillons différents.

- Un *wafer* de silicium monocristallin et un alliage titane-aluminium-vanadium (dénomination commerciale TA6V) de composition  $\mathcal{C}_{TA6V} \approx (0,862\text{Ti}, 0,102\text{Al}, 0,036\text{V})$  sont utilisés. L'état de surface de ces deux échantillons comparatifs est exposé en annexe A.
- L'étude spectroscopique porte sur la caractérisation de cibles Pd-Ti/T-Si. Pour les besoins microscopiques, nous utilisons un échantillon non radioactif ayant subi un protocole d'implantation identique : Pd-Ti/D-Si. Pour le visuel relatif à l'état de surface pré-ablation de la figure A.10, nous supposons qu'une implantation en D mène à une surface similaire à une implantation en T. Dans les paragraphes qui suivent, nous revenons en détail sur cette hypothèse et exposons des clichés MEB de la réponse au flux laser. Par ailleurs, nous disposons d'échantillons témoins non chargés : Pd-Ti-Si.

La déposition plasma des différentes couches est réalisée à l'institut Jozef Stefan situé à Ljubljana en Slovénie. Le protocole opératoire est le suivant. Le substrat de silicium monocristallin subit

une thermodésorption à 403 K. Une pulvérisation plasma de Ti sans exposition à l'air ambiant est ensuite opérée. Les conditions de puissance utilisées engendrent un taux de déposition de l'ordre de 11 nm/minute. Le substrat de Si est exposé 5 minutes. Dans un second temps, toujours sans exposition à l'air ambiant, la déposition de Pd est opérée à 14 nm/minute durant une minute. Les épaisseurs des dépôts de Pd et Ti sont respectivement mesurées à 16 nm et 60 nm par RBS. La phase d'implantation est réalisée au CEA Saclay. Ces échantillons sont placés dans un environnement en surpression ( $p = 1,6 \times 10^5$  Pa) de ( $H_2, T_2$ ) ou ( $H_2, D_2$ ) à 573 K durant 1 heure. La stabilisation des échantillons est ensuite opérée par désorption naturelle à température ambiante. Seuls les atomes de H et T piégés en volume sont alors analysables par LIBS.

La bibliographie permet d'obtenir des informations concernant le coefficient de diffusion de H ou D dans Pd, Ti ou Si en fonction de la température. Nous renvoyons le lecteur vers l'annexe F pour des détails sur le piégeage et les sources bibliographiques. La longueur caractéristique de diffusion de l'élément  $X_1$  dans la matrice  $X_2$  dépend du coefficient de diffusion  $D_{X_1, X_2}$  et du temps caractéristique de diffusion  $\tau_d$  par la relation

$$\delta_{X_1, X_2}(T) = \sqrt{D_{X_1, X_2}(T)\tau_d} \quad (\text{Eq. III.5.2.2})$$

Nous résumons dans les tableaux III.5.1 et III.5.2 les valeurs obtenues respectivement pour  $T = 293$  K et  $T = 573$  K durant  $\tau_d = 1$  heure.

Élément $X_2$	$D_{H, X_2}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\delta_{H, X_2}$ (m)	$D_{T, X_2}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\delta_{T, X_2}$ (m)
Pd	$2 \times 10^{-15}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-11}$	$2,6 \times 10^{-4}$
Ti	$1,6 \times 10^{-15}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-15}$	$2,7 \times 10^{-6}$
Si	$8,0 \times 10^{-19}$	$5,4 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-19}$	$5,4 \times 10^{-8}$

**Tableau III.5.1** – Tableau récapitulatif des caractéristiques du processus de diffusion de  $X_1 \equiv H$  et  $X_1 \equiv T$  dans  $X_2 \equiv Pd, Ti$  et  $Si$  à  $T = 293$  K pendant  $\tau_d = 1$  heure.

Élément $X_2$	$D_{H, X_2}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\delta_{H, X_2}$ (m)	$D_{T, X_2}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\delta_{T, X_2}$ (m)
Pd	$2,9 \times 10^{-9}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-9}$	$3,2 \times 10^{-3}$
Ti	$4,3 \times 10^{-11}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-11}$	$3,5 \times 10^{-4}$
Si	$5,1 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-5}$

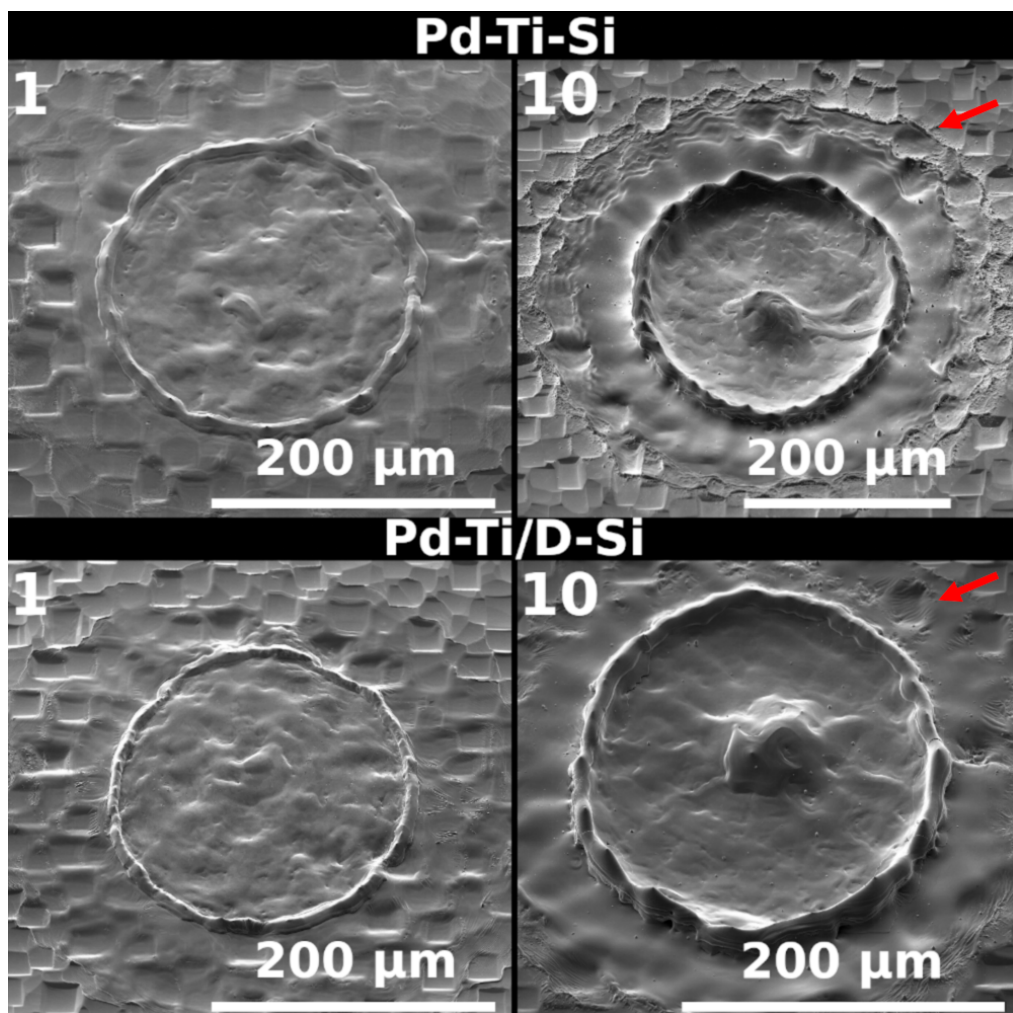
**Tableau III.5.2** – Tableau récapitulatif des caractéristiques du processus de diffusion de  $X_1 \equiv H$  et  $X_1 \equiv T$  dans  $X_2 \equiv Pd, Ti$  et  $Si$  à  $T = 573$  K pendant  $\tau_d = 1$  heure.

Ces deux tableaux mettent en évidence que H et T sont piégés dans les couches déposées de Pd et Ti mais aussi qu'ils diffusent au sein du substrat de Si sur plusieurs micromètres de profondeur. Ces estimations ne renseignent en rien sur le profil de concentration, néanmoins, cela permet d'estimer le réservoir en atomes légers possiblement excitables lors du processus de dépôt laser.

### III.5.2.b Discussions relatives à l'ablation

L'aspect très structuré caractéristique des dépositions plasma (voir figure III.4.2 pour dépôt W) est ici à nouveau observé. En effet, nous constatons sur la figure III.5.13 une organisation en damier ou pavage de dimension caractéristique élémentaire ( $30 \pm 10$ )  $\mu m$  très probablement liée à l'aspect de surface initial du substrat de Si mais aussi au processus de déposition de Ti puis Pd. Si l'implantation thermique de l'échantillon Pd-Ti-Si ne semble pas modifier son état de surface, nous montrons dans les quelques lignes suivantes que cela induit une modification structurelle de la matrice du matériau. Dans la mesure où la même source laser est utilisée, le calcul de l'éclairement tient compte des considérations développées dans la sous-section III.5.1.d. Au fur et à mesure que

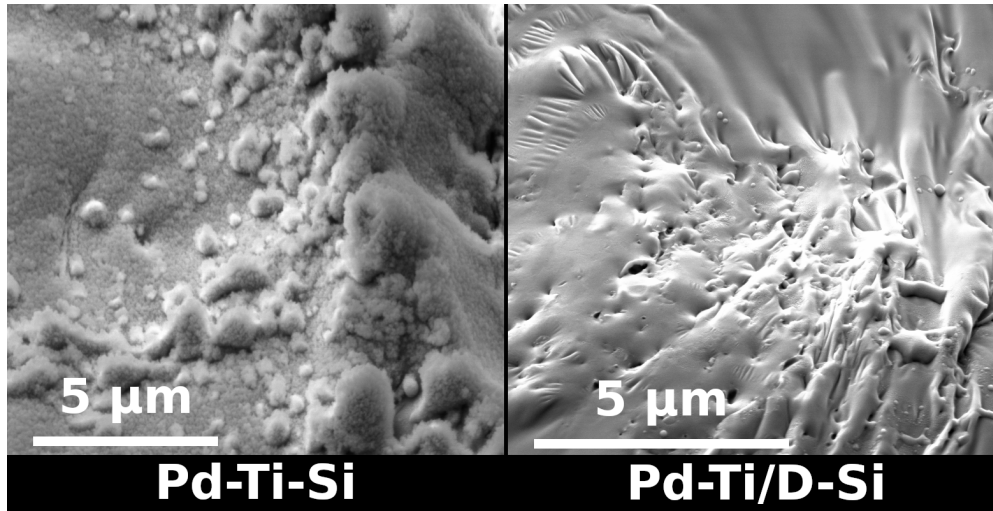
les tirs ont lieu, il n'est plus possible de distinguer le pavage évoqué plus haut. Les cratères générés engendrent l'apparition d'une couronne de redéposition d'un diamètre caractéristique de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ . La hauteur de cette couronne peut atteindre jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  au dixième tir. Un amas de matière est formé au centre du cratère. Ce dernier ne peut être corrélé ni au diamètre de la tâche laser (110  $\mu\text{m}$  au *waist*) ni à un défaut d'uniformité de la répartition d'irradiance (voir figure III.5.11). Ces observations sont réalisées pour plusieurs cratères différents.



**FIGURE III.5.13** – Clichés MEB de cratères résultants de 1 tir (gauche) et de 10 tirs (droite) respectivement sur l'échantillon témoin Pd-Ti-Si (en haut) et un échantillon implanté en D (Pd-Ti/D-Si, en bas). L'éclairement laser est inchangé ( $\varphi_{las} = (3,7 \pm 0,5) \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*). L'ablation est réalisée sous argon de type Airliquide Alphagaz 1 à pression atmosphérique. Les flèches rouges indiquent la différence structurelle en périphérie de cratère (voir figure III.5.14).

La réponse au flux laser d'un échantillon implanté en D semble être différente de l'échantillon témoin dans des conditions d'éclairement rigoureusement identiques. Aux endroits indiqués par des flèches rouges sur la figure III.5.13, nous observons l'apparition de plissements micrométriques en périphérie de cratère non visibles sur la cible témoin (voir figure III.5.14). Ces derniers sont le signe que le changement de phase solide-liquide ne s'opère pas de la même manière lorsqu'une forte quantité de H, D ou, par extension, T est piégée dans la matrice solide. Les études microscopiques n'ont pas permis d'établir une relation précise entre la profondeur du cratère et le nombre de tirs. Néanmoins, nous montrons dans l'article de l'annexe F que la majeure partie (plus de 90%) de l'énergie laser est absorbée par le double dépôt Pd-Ti au tir N° 1 mais que l'énergie dissipée dans le substrat de Si contribue à l'ablation et à la diffusion de H et/ou T. La longueur caractéristique de diffusion dans Si est estimée à  $\approx 400 \text{ nm}$  selon les valeurs de Yamamoto *et al.* [350]. D'autre part,

l'observation spectroscopique de Si I 288,158 nm dès le premier tir permet d'affirmer que le taux d'ablation est supérieur à l'épaisseur du double dépôt ( $\gtrsim 80$  nm/tir). Les décroissances conjointes de l'intensité des transitions Pd I 340,458 nm, Ti I 654,304 nm, Ti I 654,627 nm et Ti I 657,516 nm montrent qu'au tir N°3, la contribution au signal du double dépôt n'est plus significative (changement d'ordre de grandeur). Dans la mesure où les contributions radiales au signal sont faibles puisque la répartition d'éclairement laser est quasi uniforme, nous pouvons raisonnablement penser que la majeure partie du double dépôt est ablatée au premier tir. Le silicium est lui aussi ablaté sur une longueur submicronique. En effet, la longueur caractéristique d'absorption de Si est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  à  $\lambda_{las} = 532$  nm selon Büscher *et al.* [37] pour des irradiances plus faibles.



**FIGURE III.5.14** – Clichés MEB de la structure en périphérie d'un cratère résultant de 10 tirs ( $\approx 200 \mu\text{m}$  du centre) sur l'échantillon témoin Pd-Ti-Si (à gauche) et un échantillon implanté en D (Pd-Ti/D-Si, à droite). Les conditions d'éclairement sont identiques ( $\varphi_{las} = (3,7 \pm 0,5) \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*). L'ablation est réalisée sous argon de type Airliquide Alphagaz 1 à pression atmosphérique.

### III.5.2.c Validité de l'hypothèse d'ETL

À l'aide des relations Eq. II.2.3.62 et Eq. III.5.1.1, nous estimons au tir N°1 la densité électronique à  $n_e \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Cet ordre de grandeur permet de tester les différents critères d'équilibre listés dans le tableau I.2.2 de la section I.2.5. Nous donnons dans le tableau III.5.3 les résultats obtenus pour des plasmas de Si, Ti, H-T et Ar à  $T = 8000 \text{ K}$ .

Critère	$n_{e,min}(\text{Si})$	$n_{e,min}(\text{Ti})$	$n_{e,min}(\text{H-T})$	$n_{e,min}(\text{Ar})$
Wilson	$2,9 \times 10^{24}$	$1,7 \times 10^{24}$	$1,4 \times 10^{25}$	$2,1 \times 10^{25}$
Griem	$1,1 \times 10^{21}$	$1,1 \times 10^{20}$	$9,5 \times 10^{21}$	$1,4 \times 10^{22}$
McWhirter	$1,6 \times 10^{21}$	$6,4 \times 10^{19}$	$1,5 \times 10^{23}$	$2,3 \times 10^{23}$
Drawin	$1,2 \times 10^{20}$	$1,3 \times 10^{17}$	$9,9 \times 10^{21}$	$8,1 \times 10^{22}$
Hey	$9,1 \times 10^{22}$	$6,9 \times 10^{21}$	$1,2 \times 10^{24}$	$1,8 \times 10^{24}$
Fujimoto & McWhirter		$5,5 \times 10^{23}$		

**Tableau III.5.3** – Tableau des minima  $n_{e,min}(X)$  en densités électroniques afin d'obtenir un plasma de  $X$  à l'ETL ( $T_e = 8000 \text{ K}$ ) selon différents auteurs.

Comme nous l'avons discuté dans la section I.2.5, ce genre de critère est principalement indicatif et ne permet pas de statuer sans équivoque sur l'atteinte de l'ETL. En effet, nous constatons ici des disparités pouvant atteindre jusqu'à 4 ordres de grandeurs d'un auteur à l'autre. Il est cependant possible, selon Drawin [83], d'estimer analytiquement le temps caractéristique de thermalisation  $\tau_p$

d'un PIL à partir des temps caractéristiques d'ionisation  $\tau_i$  et de recombinaison  $\tau_r$  :

$$\frac{1}{\tau_p} \approx \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_r} \quad (\text{Eq. III.5.2.3})$$

puisque le plasma est dans une évolution quasi stationnaire. Le temps caractéristique d'ionisation est donné par

$$\tau_i \approx \frac{8,9 \times 10^{12} [\text{s m}^{-3}]}{n_e f_{12} \Psi_1 \left( \frac{\Delta E_{12}}{k_B T_e} \right)} \frac{\Delta E_{12}}{E_{io}(H)} \sqrt{\frac{k_B T_e}{E_{io}(H)}} \quad (\text{Eq. III.5.2.4})$$

et le temps caractéristique de recombinaison par

$$\tau_r \approx \frac{1}{n_e A_{CR}} \quad (\text{Eq. III.5.2.5})$$

où  $\Delta E_{12}$  est la différence d'énergie de la transition de résonance,  $f_{12}$  est la force d'oscillateur d'absorption de la transition de résonance,  $E_{io}(H) = 13,5984$  eV l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et  $A_{CR}$  le coefficient de recombinaison collisionnelle-radiative. Ce coefficient et la fonction  $\Psi_1$  sont donnés par Drawin [83].

Élément	Si	Ti	H, T	Ar
$\Delta E_{12}$ (eV)	4,930	2,396	10,199	11,624
$f_{12}$	$2,10 \times 10^{-1}$	$1,70 \times 10^{-2}$	$4,16 \times 10^{-1}$	$6,75 \times 10^{-2}$
$\Psi_1$	$1,33 \times 10^{-4}$	$9,34 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-8}$	$1,77 \times 10^{-9}$
$A_{CR}$ ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )		$4,10 \times 10^{-17}$		
$\tau_i$ (s)	$2,60 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-7}$	$1,87 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^0$
$\tau_r$ (s)		$2,44 \times 10^{-6}$		
$\tau_p$ (s)	$1,26 \times 10^{-6}$	$2,04 \times 10^{-7}$	$2,44 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-6}$

**Tableau III.5.4** – Tableau récapitulatif des temps caractéristiques d'ionisation, de recombinaison et de thermalisation d'un PIL de Si, Ti, H-T ou Ar pour  $n_e = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  et  $T_e = 8000$  K selon Drawin [83].

Le tableau III.5.4 résume les temps caractéristiques calculés pour les différents atomes constituant le plasma pour une densité électronique  $n_e = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  et une température électronique  $T_e = 8000$  K. L'absence du palladium est justifiée par le fait qu'il est en quantité négligeable (épaisseur de  $\approx 20$  nm sur plusieurs centaines de nanomètres ablatés au premier tir). Nous constatons que  $\tau_p$  est de l'ordre de quelques  $\mu\text{s}$ . Cet ordre de grandeur permet de s'assurer qu'une observation tardive dans la dynamique de recombinaison imposée pour la discrimination isotopique ne mène pas à un écart à l'ETL synonyme de limite analytique.

### III.5.2.d Exploitation des spectres expérimentaux

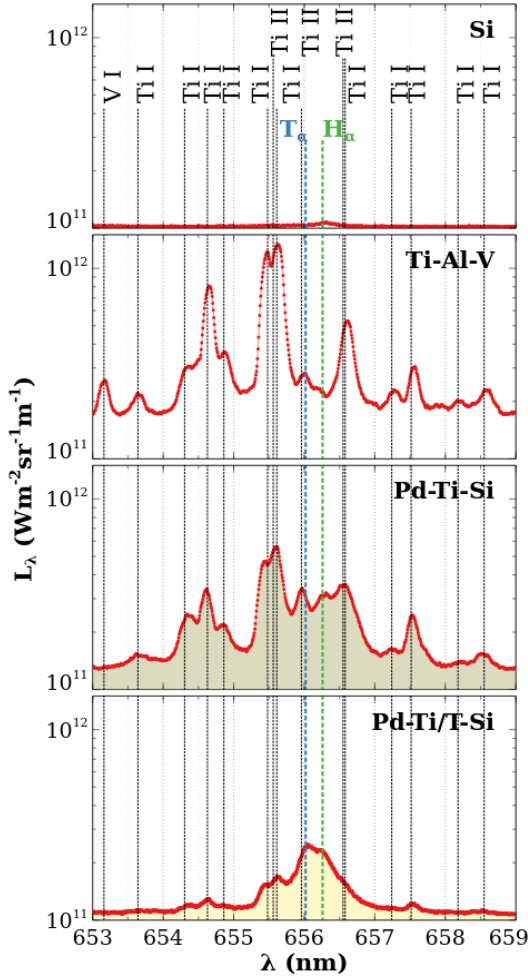
Nous présentons dans cette sous-section les observations spectrales réalisées au CEA Saclay en environnement d'argon de type Airliquide Alphasgaz 2 d'une pureté globale de 99,9999% (impuretés en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_x\text{H}_y$  respectivement  $< 0,5$  ppm,  $< 0,1$  ppm et  $< 0,1$  ppm) ainsi que les calculs à l'ETL effectués à l'aide de MERLIN. Nous commençons par donner dans le tableau III.5.5 les caractéristiques des transitions de l'étude. Parmi elles, Si I 288,158 nm et Pd I 340,458 nm sont utilisées pour les discussions relatives à l'ablation (voir sous-section III.5.2.b). Les autres transitions sont identifiées et calculées dans les spectres de cette dernière sous-section. Nous précisons que le code couleur adopté conserve volontairement une cohérence globale d'une figure à l'autre afin de faciliter la lecture.



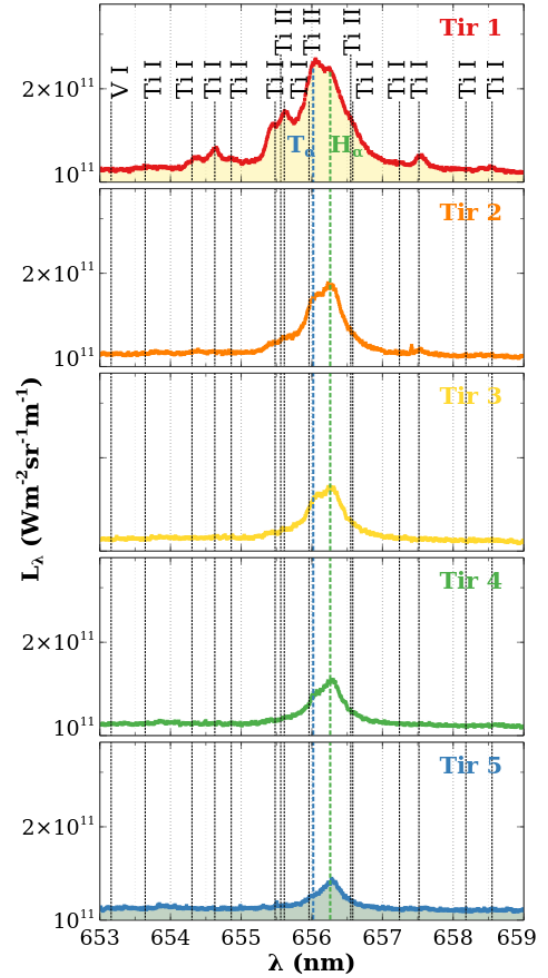
Nous exposons en figure III.5.15 la comparaison des signaux obtenus au tir laser N° 1 sur *wafers* de silicium monocristallin, alliage Ti-Al-V (TA6V), Pd-Ti-Si (échantillon témoin non chargé en léger) et Pd-Ti/T-Si (échantillon chargé en T) sur la gamme [653, 659] nm. Notons que les paramètres temporels utilisés sont cohérents avec les calculs de recombinaison effectués dans la sous-section III.5.2.c précédente. Ceci permet de s'assurer d'un faible écart à l'ETL en plus de l'utilisation d'argon comme gaz support. Nous remarquons qu'aucune transition de silicium n'est observée sur cet intervalle spectrale. La seule transition susceptible d'être observée est Si I 655,546 nm. Cette transition présente un niveau haut d'énergie  $E_k = 7,87$  eV dégénéré tel que  $g_k = 9$ . Les probabilités d'émission spontanée du NIST et de KURUCZ vont du simple au double (respectivement  $A_{ki} = 6,9 \times 10^5$  s<sup>-1</sup> [173] et  $A_{ki} = 1,72 \times 10^6$  s<sup>-1</sup> [263]). Dans la mesure où celle-ci n'est pas observée sur silicium pur, cette transition ne peut être attribuée à Si sur les autres spectres de notre étude. La comparaison des spectres sur Ti-Al-V et Pd-Ti-Si révèle une similitude frappante concernant les transitions émergentes. Nous notons la présence de transitions ioniques synonymes d'un taux d'ionisation significatif. Nous constatons la présence de la transition V I 653,142 nm sur l'alliage de titane contenant quelques % molaires de vanadium. Cette transition est bien entendu absente du spectre Pd-Ti-Si. Le niveau de signal moyen sur Pd-Ti-Si est globalement plus faible que sur TA6V. Ceci s'explique par le fait que la quantité émettrice de titane est naturellement plus faible que pour l'alliage TA6V. D'autre part, une forte contribution en hydrogène semble être observée sur Pd-Ti-Si. En effet, la transition  $H_\alpha$  conduit à un élargissement notable qui mène à du recouvrement non observé sur TA6V. Dans la mesure où aucun tir de polissage laser n'est possible préalablement à l'acquisition (compte tenu des considérations développées dans la sous-section III.5.2.b) et que l'environnement d'analyse est identique pour les deux observations (argon haute pureté), nous attribuons cette différence à l'adsorption liée à l'état de surface. Le spectre associé à l'échantillon Pd-Ti/T-Si est caractérisé par un niveau de signal globalement inférieur à celui du TA6V et de l'échantillon témoin. Ceci traduit le fait que le processus d'ablation intervient d'une manière différente conformément aux observations MEB des figures III.5.13 et III.5.14. Néanmoins, le maximum d'émission est observé au niveau de la transition  $T_\alpha$ . Nous remarquons par ailleurs la forte contribution de l'hydrogène et la présence toujours notable des transitions de Ti I et Ti II.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
H I	656,283	$4,41 \times 10^7$	10,199	12,088	8	18	[340]
T I	656,039	$4,41 \times 10^7$	10,203	12,092	8	18	[340]
Pd I	340,458	$1,34 \times 10^8$	0,814	4,454	7	9	[173]
Si I	288,158	$2,17 \times 10^8$	0,781	5,082	5	3	[173]
Ti I	653,642	$1,74 \times 10^6$	3,337	5,233	13	15	[263]
Ti I	654,304	$1,62 \times 10^7$	3,545	5,440	3	3	[263]
Ti I	654,627	$1,41 \times 10^6$	1,430	3,323	5	5	[263]
Ti I	654,833	$1,76 \times 10^7$	3,559	5,452	7	7	[263]
Ti I	655,422	$1,34 \times 10^6$	1,443	3,334	7	7	[173][263]
Ti II	655,564	$7,49 \times 10^6$	8,281	10,172	4	2	[263]
Ti I	655,606	$1,45 \times 10^6$	1,460	3,351	9	9	[173][263]
Ti II	655,959	$3,71 \times 10^5$	2,048	3,937	2	4	[263]
Ti II	656,550	$3,93 \times 10^6$	8,281	10,169	4	4	[263]
Ti I	656,550	$2,30 \times 10^7$	3,583	5,471	11	11	[263]
Ti I	657,226	$7,12 \times 10^6$	3,559	5,445	7	5	[263]
Ti I	657,516	$2,18 \times 10^6$	2,578	4,463	11	9	[263]
Ti I	658,185	$1,24 \times 10^6$	3,351	5,234	9	9	[263]
Ti I	658,525	$5,08 \times 10^6$	3,569	5,452	9	7	[263]
V I	653,142	$3,77 \times 10^6$	1,218	3,116	6	6	[263]

Tableau III.5.5 – Tableau récapitulatif des transitions étudiées lors de la campagne LIBS3H.



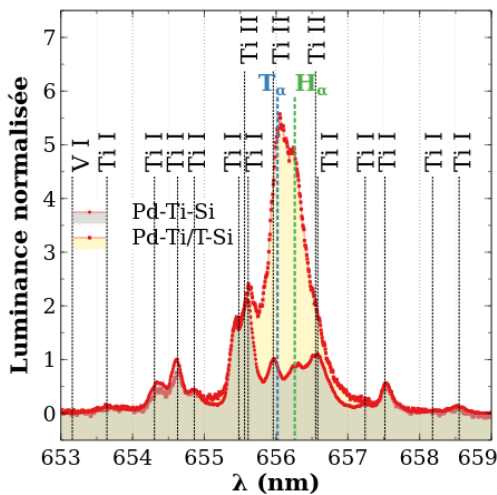
**FIGURE III.5.15** – Comparaison transversale des spectres obtenus au tir N°1 sur *wafer* de Si, alliage Ti-Al-V (TA6V), Pd-Ti-Si (échantillon témoin) et Pd-Ti/T-Si (échantillon tritié) sous argon à pression atmosphérique ( $\varphi_{las} = (3,7 \pm 0,5) \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*).  $t = 10 \mu\text{s}$ . Intégration temporelle :  $2 \mu\text{s}$ .



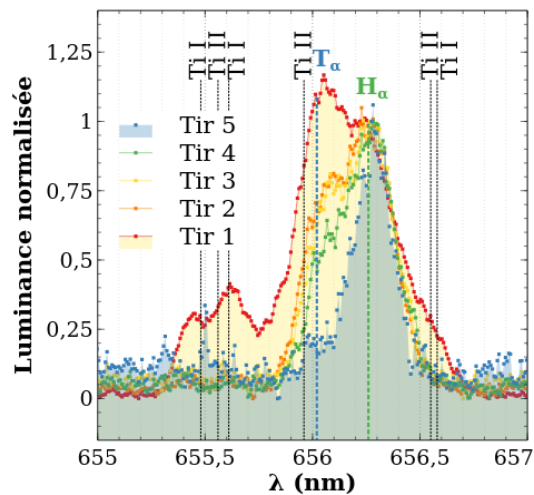
**FIGURE III.5.16** – Évolution tir à tir des spectres observés sur Pd-Ti/T-Si sous argon à pression atmosphérique ( $\varphi_{las} = (3,7 \pm 0,5) \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*).  $t = 10 \mu\text{s}$ . Intégration temporelle :  $2 \mu\text{s}$ .

De manière complémentaire, l'évolution tir après tir (sur un même site d'ablation) du spectre observé sur Pd-Ti/T-Si permet d'approfondir l'analyse. Cette évolution est illustrée par la figure III.5.16. Nous remarquons ici que l'émission de la transition  $T_\alpha$  n'est prédominante que lors du premier tir. Ceci va dans le sens des propos de la sous-section III.5.2.b. En effet, la majeure partie du tritium piégée en forte quantité dans Pd-Ti et ayant diffusé dans Si lors du processus de préparation est excitée lors du tir N°1. Il est important de remarquer que la quantité en T en périphérie de la zone endommagée par le dépôt laser est modifiée par des processus thermodiffusifs d'un tir à l'autre. Le tritium ici observé résulte donc de l'excitation d'une quantité supérieure à celle contenue dans le simple volume ablaté. À ce titre, les acquisitions similaires confirmant ces observations (non présentées dans ce mémoire) ont été réalisées avec un éloignement de plusieurs millimètres afin d'assurer une parfaite reproductibilité des conditions initiales. Nous notons sur ces spectres que l'émission de Ti I et Ti II n'est visible qu'au premier tir. Ceci limite l'exploitation de ces spectres au premier tir puisque les transitions de Ti nous confèrent une certaine sensibilité de détermination des conditions thermodynamique du PIL. D'autre part, la balance isotopique intervient dès le second tir. En effet,  $H_\alpha$  devient alors prédominant jusqu'à atteindre un niveau nominal assimilable à l'hydrogène résiduel de l'argon ambiant (identique au signal sur *wafer* de Si de la figure III.5.15).

Afin d'établir une comparaison plus approfondie, il peut être intéressant de recourir à une normalisation. Nous exposons en figure III.5.17 l'émission relative au titane (Ti I 654,833 nm égal à l'unité) au tir N° 1 des échantillons Pd-Ti-Si et sur Pd-Ti/T-Si. Nous constatons que les zones spectrales où Ti émet présentent un recouvrement satisfaisant. Ceci témoigne du fait que les états de surface des cibles témoin et chargée sont similaires voire identiques et que le contrôle de l'énergie laser déposée est satisfaisant. Les contributions de  $H_\alpha$  et  $T_\alpha$  apparaissent sans ambiguïté. Afin d'évaluer la contribution relative de  $T_\alpha$  au fur et à mesure des tirs sur Pd-Ti/T-Si, nous procédons à une normalisation relative à l'hydrogène ( $H_\alpha$  656,280 nm égal à l'unité). Nous affichons la dynamique résultante en figure III.5.18. Comme nous l'avons constaté sur la figure III.5.16, la contribution de  $T_\alpha$  devient inférieure à celle de  $H_\alpha$  dès le second tir. Au fur et à mesure des tirs, la contribution de T s'estompe pour devenir nulle au tir N° 5. Dès le second tir, l'émission du titane devient quasi nulle. Ceci confirme le fait que le tritium est présent en quantité non négligeable dans le substrat de silicium. Dès la disparition des contributions de Ti (second tir), nous remarquons que l'élargissement de la transition  $H_\alpha$  demeure inchangé (aile de grandes longueurs d'onde superposable d'un tir à l'autre). Ceci signifie que l'émission s'effectue à densité électronique constante. La valeur de  $n_e \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$  évoquée dans la sous-section III.5.2.c provient de l'étude de l'élargissement et du décalage Stark de la transition  $H_\alpha$  au tir N° 5 (visible en bleu sur la figure III.5.18). Nous relevons un élargissement à mi-hauteur de 0,22 nm et un décalage de 0,02 nm correspondant respectivement à des valeurs de  $n_e$  égales à  $8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  et  $4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Dans la mesure où le niveau de signal est faible, nous retenons la valeur  $n_e \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$  évoquée plus haut.



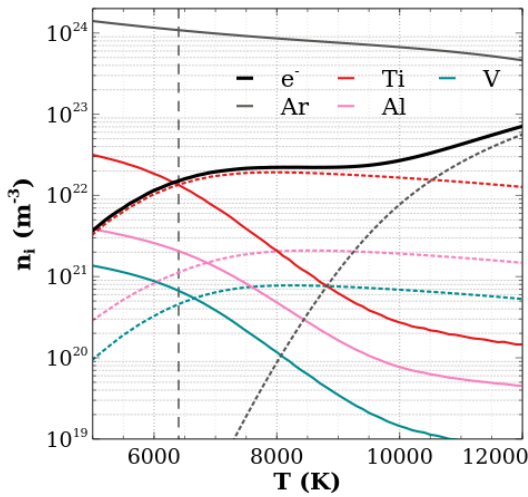
**FIGURE III.5.17** – Comparaison des luminances spectrales normalisées obtenus au tir N° 1 sur Pd-Ti-Si (échantillon témoin) et Pd-Ti/T-Si (échantillon tritié) sous argon à pression atmosphérique ( $\varphi_{las} = (3,7 \pm 0,5) \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*). La normalisation est réalisée en  $\lambda = 654,8 \text{ nm}$ .  $t = 10 \mu\text{s}$ . Intégration temporelle :  $2 \mu\text{s}$ .



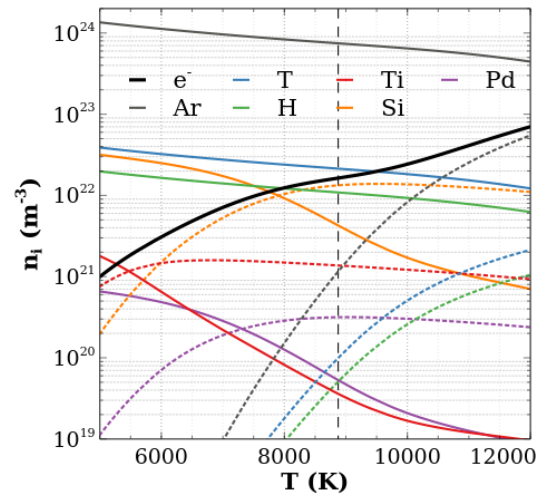
**FIGURE III.5.18** – Comparaison des luminances spectrales normalisées obtenues au fur et à mesure des tirs sur Pd-Ti/T-Si (échantillon tritié) sous argon à pression atmosphérique ( $\varphi_{las} = (3,7 \pm 0,5) \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  au *waist*). La normalisation est réalisée en  $\lambda = 656,3 \text{ nm}$ .  $t = 10 \mu\text{s}$ . Intégration temporelle :  $2 \mu\text{s}$ .

Les considérations relatives à l'ETL développées dans la sous-section III.5.2.c permettent de s'appuyer sur des calculs à l'équilibre pour l'exploitation des spectres expérimentaux présentés plus haut. Nous exposons en figure III.5.21 la comparaison des luminances spectrales nettes expérimentale et calculée sur TA6V. Afin de parvenir à un tel accord, il est nécessaire d'orienter la procédure d'optimisation multi-paramétrique. Nous renvoyons le lecteur en annexe F pour plus de détails ainsi que les sources bibliographiques associées. En effet, dans ce cas de figure, nous connaissons la composition  $C_{TA6V}$  de l'alliage étudié. Les conditions d'observation imposent un retour à la pression atmosphérique du PIL : la fraction molaire en argon  $y$  est donc importante. Les rapports expéri-

mentaux des luminances spectrales de transitions Ti I et Ti II conditionnent fortement la valeur de la température. Sa détermination peut ici être réalisée de manière assez précise. La densité électronique est nécessairement voisine de  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  compte tenu des informations tirées des figures III.5.17 et III.5.18. Le PIL est supposé uniforme étant donné que les mesures sont réalisées dans l'argon. De plus, la littérature reporte des dimensions caractéristiques millimétriques dans ces conditions d'éclairage et d'observation. Enfin, les élargissements Stark des transitions  $H_\alpha$  et  $T_\alpha$  sont modélisés à l'aide de l'équation Eq. II.2.3.62. En l'absence de données relatives au tritium, nous négligeons ainsi les éventuels effets isotopiques. Pour les autres transitions, nous sommes contraints d'utiliser l'équation Eq. II.2.3.53. D'autre part, l'ensemble des élargissements mentionnés dans la sous-section II.2.3.d est pris en compte. Nous procédons à une optimisation sur l'intensité des raies et non sur leur luminance maximale avec une tolérance voisine de la précision sur les  $A_{ki}$  (18%) des transitions Ti I 655,483 nm et Ti I 655,606 nm. Nous donnons en figure III.5.19 les évolutions des densités en neutres et ions monochargés d'un mélange Ar, Ti, Al, V de composition  $\mathcal{C}_{Ar-TA6V} = (0,972\text{Ar}, 2,41 \times 10^{-2}\text{Ti}, 2,86 \times 10^{-3}\text{Al}, 1,01 \times 10^{-3}\text{V})$ . Ces fractions molaires correspondent aux valeurs de sortie de l'optimisation réalisée à partir du spectre expérimental.

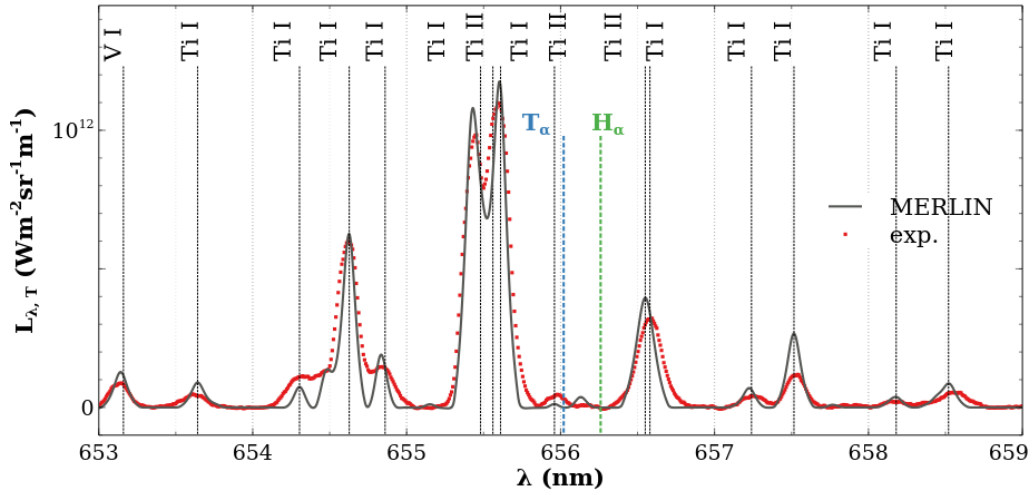


**FIGURE III.5.19** – Évolutions des densités d'espèce à l'ETL d'un mélange de composition  $\mathcal{C}_{Ar-TA6V}$  à pression atmosphérique en fonction de la température. Les neutres, ions, et électrons sont respectivement représentés en traits pleins, pointillés et trait noir gras. La ligne verticale en pointillés correspond à la valeur de  $T$  permettant de reconstruire le spectre expérimental (voir figure III.5.21).

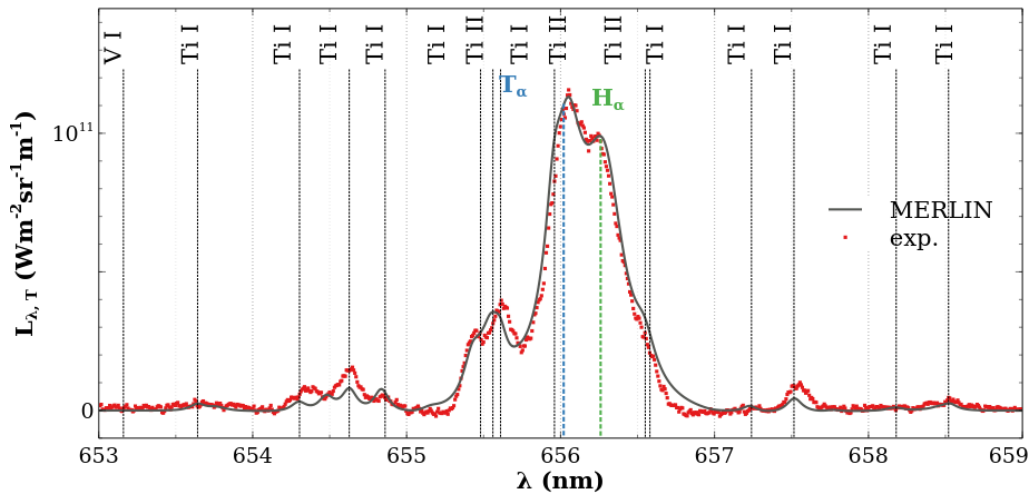


**FIGURE III.5.20** – Évolutions des densités d'espèce à l'ETL d'un mélange de composition  $\mathcal{C}_{Ar-PdTiSi-H-T}$  à pression atmosphérique en fonction de la température. Les neutres, ions, et électrons sont respectivement représentés en traits pleins, pointillés et trait noir gras. La ligne verticale en pointillés correspond à la valeur de  $T$  permettant de reconstruire le spectre expérimental (voir figure III.5.22).

Selon une approche similaire, nous traitons les spectres obtenus sur Pd-Ti/T-Si en figure III.5.22. Néanmoins, l'optimisation est ici plus complexe dans la mesure où nous ajoutons deux paramètres flottants supplémentaires que sont  $x_H$  et  $x_T$ . Nous considérons ici que le rapport  $x_{Ti}/x_{Pd}$  est identique à celui des épaisseurs déposées et que le rapport  $x_{Ti}/x_{Pd}$  est conditionné par l'ablation. Enfin, le rapport  $x_T/x_H$  est laissé libre au sein du processus d'optimisation. L'émergence des raies de Ti dans le spectre calculé induit, à l'image des travaux sur TA6V, une sensibilité sur la température. La densité électronique est considérée comme étant voisine de  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  conformément à la mesure de la figure III.5.18. Le plasma est toujours considéré uniforme et de dimension caractéristique millimétrique. L'optimisation est aussi réalisée sur l'intensité des raies. Cette procédure mène à la composition du PIL suivante :  $\mathcal{C}_{Ar-PdTiSi-H-T} = (0,935\text{Ar}, 4,62 \times 10^{-4}\text{Pd}, 1,76 \times 10^{-3}\text{Ti}, 2,2 \times 10^{-2}\text{Si}, 1,37 \times 10^{-2}\text{H}, 2,68 \times 10^{-2}\text{T})$ . La figure III.5.20 illustre l'évolution des densités en neutres, ions et électrons de ce mélange à pression atmosphérique en fonction de la température.



**FIGURE III.5.21** – Comparaison de l'émission nette observée sur TA6V au tir N° 1 ( $t = 10 \mu\text{s}$ , intégration temporelle :  $2 \mu\text{s}$ ) avec un calcul à l'ETL de composition  $\mathcal{C}_{Ar-TA6V}$  ( $T = 6400 \text{ K}$ ,  $p = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $L_p = 1300 \mu\text{m}$ ). Afin de palier le manque de données d'élargissement Stark, le calcul est effectué de manière à conserver les intensités à la précision de la probabilité d'émission près.



**FIGURE III.5.22** – Comparaison de l'émission nette observée sur Pd-Ti/T-Si au tir N° 1 ( $t = 10 \mu\text{s}$ , intégration temporelle :  $2 \mu\text{s}$ ) avec un calcul à l'ETL de composition  $\mathcal{C}_{Ar-PdTiSi-H-T}$  ( $T = 8900 \text{ K}$ ,  $p = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $L_p = 1300 \mu\text{m}$ ). Afin de palier le manque de données d'élargissement Stark, le calcul est effectué de manière à conserver les intensités à la précision de la probabilité d'émission près.

**En bref.** Au travers des travaux décrits dans cette section, nous montrons, dans les conditions de charge en tritium qui sont les nôtres, qu'il est possible de détecter et quantifier T en présence de H au sein d'un métal ou d'un alliage métallique sous argon à pression atmosphérique. Néanmoins, ces mesures sont ici réalisées en régime nanoseconde. Cela mène à une surévaluation de la quantité en atomes légers ablatée lors du dépôt laser de par la diffusion induite par les effets thermiques propres aux impulsions longues. Dans le cadre d'une quantification en tokamak, ce type de mesure devra être réalisé en régime picoseconde, de préférence avec des impulsions UV afin de s'approcher de la stœchiométrie entre l'ablation et l'émission. Cette manière de procéder conduira néanmoins à l'excitation d'une quantité en atomes légers moindre et donc à des niveaux de signaux plus faibles. D'un point de vue exploitation, l'hypothèse d'ETL est confortée par le fait que les sorties de MERLIN permettent de reconstruire de manière satisfaisante les spectres expérimentaux. Nous n'évaluons pas ici d'incertitudes sur les sorties. Puisque les valeurs de  $n_e$  et  $T$  sont déterminées avec une précision satisfaisante, la source d'erreur majeure réside dans l'estimation de la taille caractéristique d'émission depuis les valeurs de la littérature. Fort heureusement, une variation raisonnable de celle-ci n'induit pas de modifications majeures des résultats obtenus. Des mesures d'autoradiographie sont actuellement en cours au CEA Saclay dans l'objectif d'approfondir l'analyse LIBS de cette section.



# Abaissement des seuils de détectabilité : configurations double impulsion

## Sommaire

---

<b>III.6.1 Configuration ps-ns perpendiculaire . . . . .</b>	<b>229</b>
III.6.1.a Situation physique, région d'intérêt et cadre de l'étude . . . . .	230
III.6.1.b Dynamiques en densité électronique sur Al et W . . . . .	232
III.6.1.c Absorptivités spectrales d'un PIL d'Al . . . . .	234
<b>III.6.2 Configuration ps-ps coaxiale . . . . .</b>	<b>236</b>
III.6.2.a Cadre de l'étude et traitement numérique . . . . .	236
III.6.2.b Essais préliminaires dans l'air ambiant . . . . .	238
III.6.2.c Paramètres plasmas et ablation sur Al . . . . .	240
III.6.2.d Densité électronique et ablation sur W . . . . .	250

---

**Résumé :** Le dernier chapitre de ce mémoire est dédié aux manipulations double impulsion en régime ultracourt. L'intérêt de ces expériences réside dans l'amélioration des capacités analytiques LIBS. Nous montrons qu'un second apport d'énergie au sein d'un PIL préexistant permet d'observer certaines espèces non émettrices en configuration simple impulsion. Au delà de l'optimisation du niveau de signal, nous développons une étude approfondie de la dynamique du PIL après une seconde excitation. Nous proposons aussi des mesures de l'absorptivité du PIL à des photons de différentes harmoniques Nd:YAG. La première section de ce chapitre est dédiée à une configuration de laboratoire perpendiculaire dans laquelle un PIL picoseconde absorbe une impulsion nanoseconde. La seconde section est consacrée à une configuration colinéaire intégrable aux diagnostics optiques de tokamaks dans laquelle un PIL picoseconde absorbe une autre impulsion picoseconde.

## III.6.1 Configuration ps-ns perpendiculaire

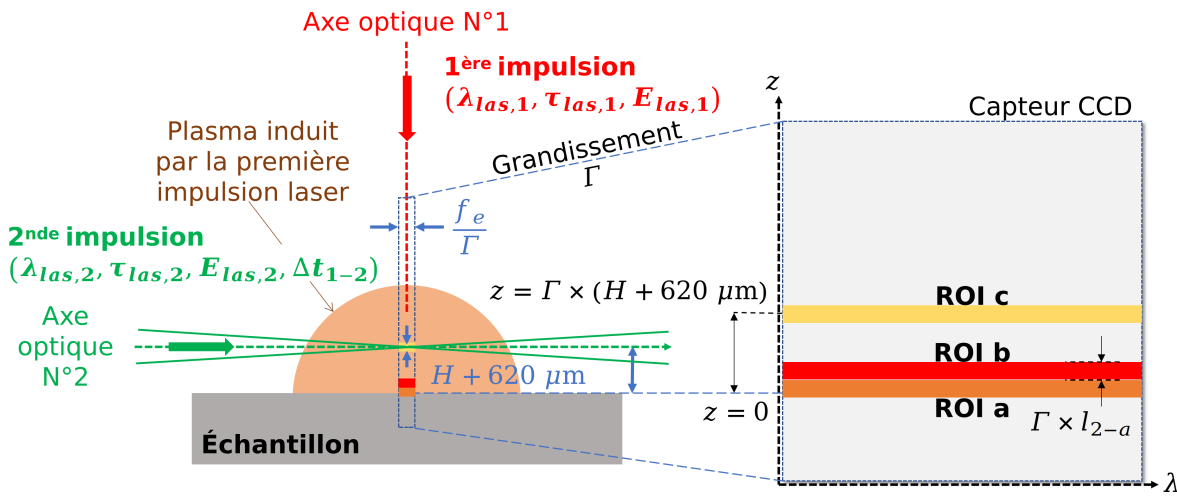
*Les travaux de cette section font l'objet d'articles publiés consultables en annexes G et H.*

Les résultats présentés dans cette section sont obtenus à l'aide du montage G exposé en figure III.1.10. L'éclairement de la seconde source laser est contrôlé de manière éviter un claquage dans l'air ambiant. Pour ce faire, nous nous positionnons légèrement en deçà du seuil de claquage. Ce choix permet (1) de maximiser l'énergie effective restituée au PIL et (2) de gagner en contrôle ainsi qu'en interprétabilité (notamment pour les mesures d'absorptivité par transmission). L'étude qui suit est réalisée sur des échantillons d'aluminium ( $\mathcal{C}_{DURAL}$ ) et de tungstène massif haute pureté ( $\mathcal{C}_{W,ITER}$ ). Leur état de surface est consultable en annexe A. Cette section s'articule comme suit. Dans la mesure où l'absorption est fortement corrélée à la densité électronique locale où la seconde impulsion est focalisée, l'étude qui suit présente une attention toute particulière à la résolution spatiale de l'observation. À ce titre, nous commençons par fournir au lecteur des indications relatives à notre méthodologie d'intégration spatiale des signaux. Nous poursuivons ensuite avec l'influence de l'absorption de la seconde impulsion sur l'évolution de  $n_e$  au cours de la dynamique de recombinaison. Enfin, nous évaluons la capacité du PIL picoseconde à absorber une impulsion nanoseconde en fonction des différents paramètres expérimentaux.



### III.6.1.a Situation physique, région d'intérêt et cadre de l'étude

La description locale est faite à l'aide de régions d'intérêt (*Regions of Interest*, ROI). Chacune des ROI considérées est constituée de 50 lignes de pixels. Compte tenu du matériel utilisé, l'intégration spatiale du rayonnement observé pour chaque ROI est réalisée sur  $\approx 400 \mu\text{m}$  de plasma. Le nombre de lignes constitutif d'une ROI est un compromis entre le niveau de signal et l'uniformité du rayonnement collecté. La figure III.6.1 décrit schématiquement la situation expérimentale mise en place pour cette campagne double impulsion en configuration perpendiculaire. Sur cette figure, l'altitude de référence  $z = 0$  est située au niveau de la surface de l'échantillon. Nous définissons trois ROI distinctes : la ROI a correspond à la zone d'émission de la première impulsion, les ROI b et c sont associées aux zones d'émission de la seconde impulsion. Les limites basses de chaque ROI sont établies de telle sorte que  $z(\text{ROI a}) = -0,16 \text{ mm}$ ,  $z(\text{ROI b}) = +0,24 \text{ mm}$  et  $z(\text{ROI c}) = +1,36 \text{ mm}$ .



**FIGURE III.6.1** – Schéma de la situation physique dans la configuration expérimentale du montage G de la figure III.1.10. Bien que le schéma ne soit pas à l'échelle, la valeur de  $620 \mu\text{m}$  résulte d'une mesure et permet d'établir la position verticale (selon l'axe optique N°1 noté  $z$ ) du pixel central des ROI b et c respectivement lorsque  $H = 0 \text{ mm}$  et  $H = 1 \text{ mm}$ .

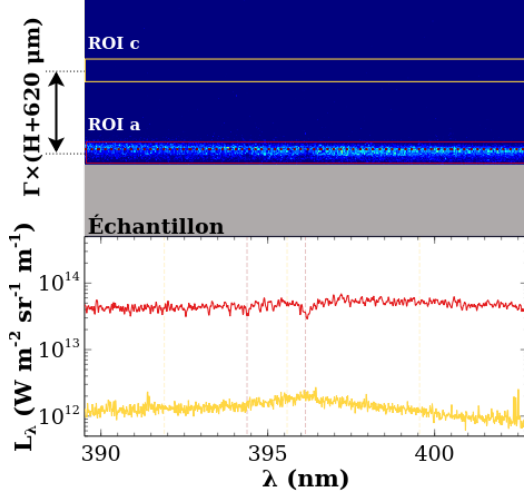
Comme nous pouvons le constater, deux paramètres relatifs à la seconde impulsion sont déterminants concernant le processus d'absorption.

- La distance  $H$  pilote l'altitude de l'axe optique numéro 2 par rapport à la surface de l'échantillon. Celle-ci est réglée par une translation de l'échantillon et de la position de la lentille  $L_{cv0}$  de focalisation de la première impulsion.
- Le décalage temporel  $\Delta t_{1-2}$  qui conditionne le retard de l'impulsion numéro 2 par rapport à l'impulsion numéro 1. Il est réglé à l'aide d'un générateur de délais à faible *jitters*.

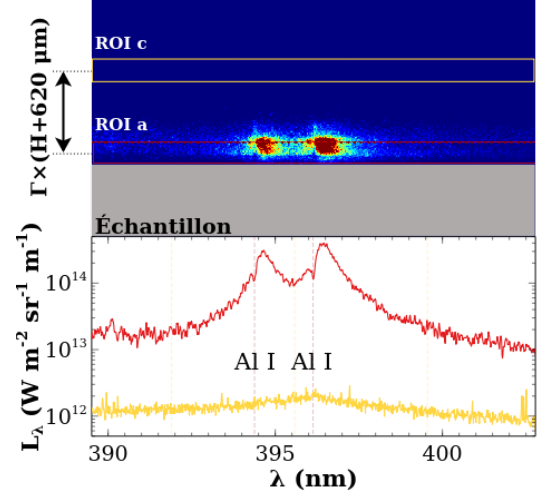
Bien entendu, ces deux paramètres présentent une interdépendance en ce qui concerne leur influence sur l'efficacité d'absorption du PIL. L'étude mise en place repose sur les conditions expérimentales explicitées dans le tableau III.6.1. Ceci étant, nous donnons en figure III.6.2, III.6.3, III.6.4 et III.6.5 la dynamique observée sur une cible d'aluminium dans la configuration N°6 du tableau III.6.1. Ces figures sont constituées de deux parties. La partie supérieure est l'image spectrale (voir sous-section I.1.3.b) observée. La partie inférieure expose les spectres résultant de l'intégration spatiale des différentes ROI explicitées en figure III.6.1. Puisque nous nous intéressons à l'expérience 6, nous visualisons ici les ROI a (surface, en rouge) et c ( $H = 1 \text{ mm}$ , en jaune).

Expérience N° j	1	2	3	4	5	6
$H$ (mm)	0	0	0	1	1	1
$\Delta t_{1-2}$ (ns)	150	250	350	150	250	350

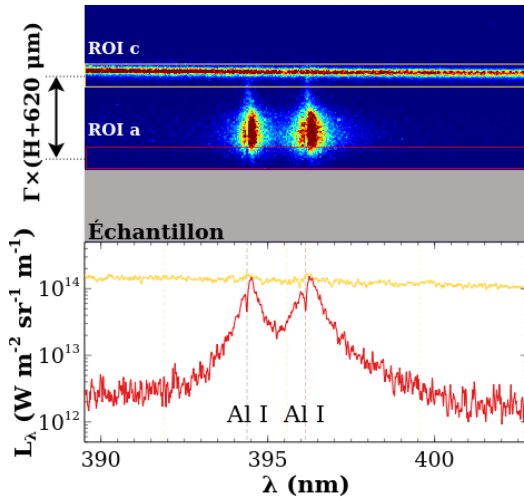
**Tableau III.6.1** – Tableau récapitulatif des conditions expérimentales testées pour la campagne double impulsion en configuration perpendiculaire.



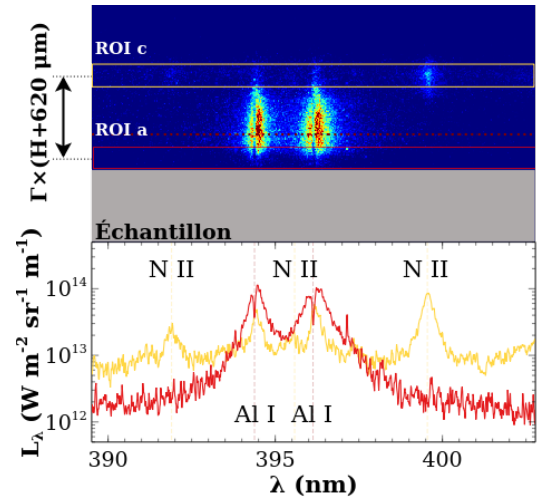
**FIGURE III.6.2** – Imagerie spectrale, ROI et spectres associés à  $t = 40$  ns pour l'expérience N°6 où  $(H, \Delta t_{1-2}) = (1 \text{ mm}, 350 \text{ ns})$  sur Al. Nous constatons l'émergence du fond continu du plasma induit par la première impulsion (ROI a).



**FIGURE III.6.3** – Imagerie spectrale, ROI et spectres associés à  $t = 140$  ns pour l'expérience N°6 où  $(H, \Delta t_{1-2}) = (1 \text{ mm}, 350 \text{ ns})$  sur Al. Nous observons l'émission atomique du doublet de résonance de l'aluminium provenant du plasma induit par la première impulsion (ROI a).



**FIGURE III.6.4** – Imagerie spectrale, ROI et spectres associés à  $t = 380$  ns pour l'expérience N°6 où  $(H, \Delta t_{1-2}) = (1 \text{ mm}, 350 \text{ ns})$  sur Al. Nous constatons l'émergence du fond continu (en ROI c) induit par l'absorption de la seconde impulsion par le PIL de la ROI a.



**FIGURE III.6.5** – Imagerie spectrale, ROI et spectres associés à  $t = 480$  ns pour l'expérience N°6 où  $(H, \Delta t_{1-2}) = (1 \text{ mm}, 350 \text{ ns})$  sur Al. L'émergence de raies ioniques de N II non observées en régime simple impulsion traduit une augmentation de la température du PIL.

Nous observons sur les deux premiers clichés un comportement tout à fait classique en régime ultracourt où le continuum émerge une cinquantaine de nanosecondes après le dépôt laser et l'émission spectrale devient perceptible une centaine de nanosecondes plus tard. Dans une approche pédagogique, nous exposons ici le cas où  $H$  et  $\Delta t_{1-2}$  sont à leur valeur maximale. En effet, ceci permet d'augmenter la lisibilité spatiale mais aussi temporelle. Nous retenons ici que, malgré des conditions d'éclairement insuffisantes au claquage dans l'air, la présence d'électrons environnants provenant du PIL picoseconde suffit à amorcer une avalanche électronique pour la seconde impulsion. Il en résulte l'observation d'un second continuum en ROI c (figure III.6.4) puis de l'émergence d'émission spectrale (figure III.6.5). En plus de l'émission de Al I, nous constatons la présence des transitions N II 391,90 nm, N II 395,58 nm et N II 399,50 nm. Ces transitions présentent des niveaux de départ d'énergie d'excitation supérieure à 20 eV. Ceci est la preuve que l'absorption d'un second apport d'énergie permet une seconde excitation du plasma synonyme d'une augmentation de sa température si celui-ci est à l'ETL.

Au-delà de la simple constatation de l'émergence de raies ioniques, nous développons dans le papier de l'annexe G une discussion relative à la propagation du plasma induit par la première impulsion. Les détails géométriques spatialement résolus fournis avec la figure III.6.1 nous permettent d'évaluer à  $u_{\perp} \approx 4,5 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$  la vitesse d'expansion du plasma. Nous utilisons ici la notation relative à la vitesse perpendiculaire étudiée dans le chapitre III.2 puisqu'il s'agit bien d'une vitesse d'expansion observée perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Cette valeur est cohérente avec les valeurs du tableau III.2.1 provenant de mesures par imageries à gradient d'indice.

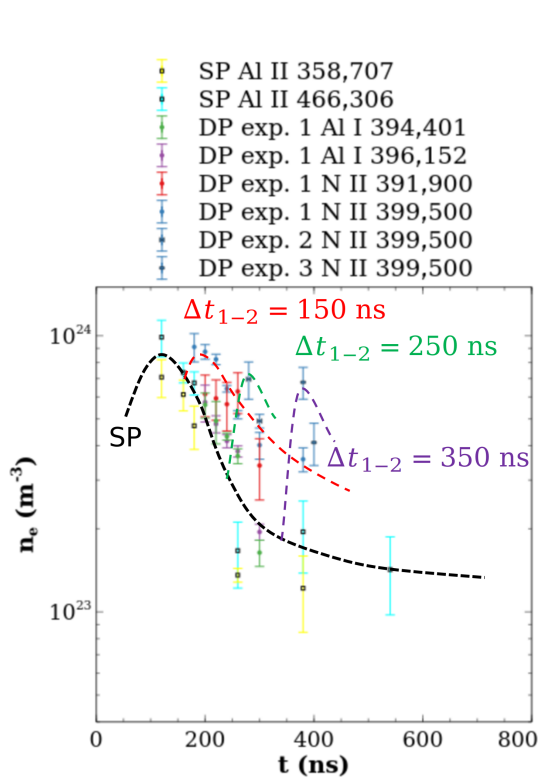
Nous introduisons la longueur  $l_{2-a}$  comme étant la distance entre le second axe optique lorsque  $H = 0 \text{ mm}$  et la limite supérieure de la ROI a. Cette distance est estimée à 380  $\mu\text{m}$ . Le temps caractéristique de diffusion de la ROI b vers la ROI a (émission résultant de la seconde impulsion visible dans la ROI a) est de l'ordre de  $\approx 100 \text{ ns}$ . Ceci permet d'évaluer un coefficient de diffusion du plasma induit par la seconde impulsion. Les valeurs obtenues sont comprises entre 1 et 5  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ces valeurs sont en très bon accord avec les travaux de Hagelaar *et al.* [125].

### III.6.1.b Dynamiques en densité électronique sur Al et W

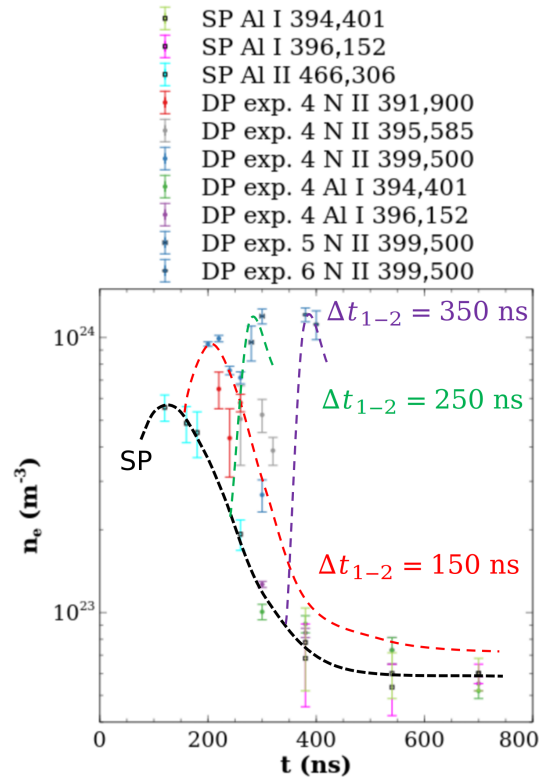
Les évolutions de la densité électronique au cours de la recombinaison du PIL proviennent de relèves manuelles de l'élargissement à mi-hauteur des transitions répertoriées dans le tableau III.6.2. Les incertitudes qui accompagnent les points de mesures sont directement liées à la précision de relève. La valeur de  $n_e$  est estimée à l'aide des  $\omega_{ki}$  et de l'équation Eq. II.2.3.52.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	$\omega_{ki}$ (pm)	Réf.
W I	250,304	-	1,868	6,820	11	11	6	[94][173]
Al II	358,707	$2,09 \times 10^8$	11,847	15,302	5	7	125	[54][173]
N II	391,900	$7,56 \times 10^7$	20,409	23,572	3	3	35,4	[170][173]
Al I	394,401	$4,99 \times 10^7$	0,000	3,143	2	2	15,4	[122][173]
N II	395,585	$1,21 \times 10^7$	18,466	21,600	3	5	27,7	[170][173]
Al I	396,152	$9,85 \times 10^7$	0,014	3,143	4	2	15,4	[122][173]
N II	399,500	$1,22 \times 10^8$	18,497	21,600	3	5	28,0	[170][173]
Al II	466,306	$5,81 \times 10^7$	10,598	13,256	5	3	61,5	[8][173]

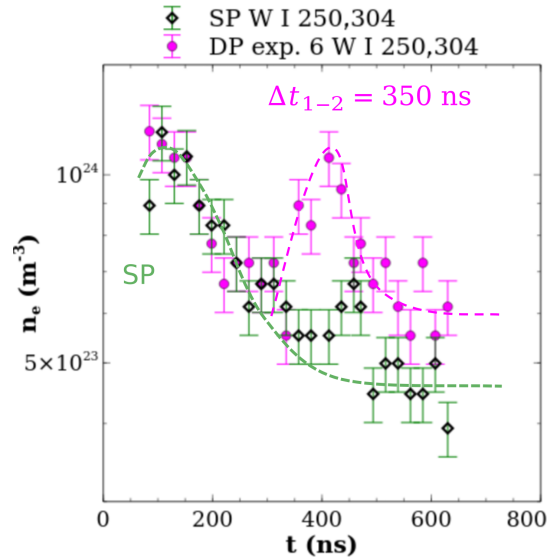
**Tableau III.6.2** – Tableau récapitulatif des transitions étudiées dans le cadre des manipulations DP en configuration perpendiculaire. Les facteurs d'impact sont donnés tels que  $n_{e0} = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  et  $n_{e0} = 10^{23} \text{ m}^{-3}$  respectivement pour les neutres et les ions monochargés.



**FIGURE III.6.6** – Évolutions de la densité électronique observées avec et sans seconde impulsion sur aluminium dans l’air ambiant pour  $H = 0$  mm (expériences N° 1, 2 et 3). Les courbes de tendance sont indiquées en pointillé. La dynamique en simple impulsion picoseconde est représentée en noir.



**FIGURE III.6.7** – Évolutions de la densité électronique observées avec et sans seconde impulsion sur aluminium dans l’air ambiant pour  $H = 1$  mm (expériences N° 4, 5 et 6). Les courbes de tendance sont indiquées en pointillé. La dynamique en simple impulsion picoseconde est représentée en noir.



**FIGURE III.6.8** – Évolutions de la densité électronique observées avec et sans seconde impulsion sur tungstène dans l’air ambiant dans le cadre de l’expérience N° 6 ( $H, \Delta t_{1-2}$ )=(1 mm, 350 ns). Les courbes de tendance sont indiquées en pointillé. La dynamique de recombinaison en simple impulsion picoseconde est représentée en vert.

Nous donnons en figures III.6.6 et III.6.7 les résultats obtenus sur cible d'aluminium selon les conditions expérimentales du tableau III.6.1. Nous constatons que le maximum en densité électronique (au premier instant mesurable) en simple impulsion est égal à  $(9,88 \pm 1,43) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Le minimum obtenu dans les derniers instants de mesure est égal à  $(6,01 \pm 0,88) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Ces valeurs sont respectivement tirées des figures III.6.6 et III.6.7. Bien que les dynamiques soient semblables, nous constatons des valeurs de  $n_e$  différentes au passage du cas  $H = 0 \text{ mm}$  au cas  $H = 1 \text{ mm}$ . Nous attribuons ces différences au changement de position de l'échantillon (légères modifications des conditions d'éclairement). Nous montrons ici que l'absorption de la seconde impulsion permet d'entraîner une seconde avalanche électronique du PIL. En effet, pour l'expérience 1 nous constatons un regain en  $n_e$  égal à  $\Delta n_e(\text{exp. 1}) \approx 3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Cette valeur est le résultat de la différence entre la densité électronique résultant de la tendance en SP et le maximum de la tendance DP à l'instant où ce maximum est atteint. Pour les autres expériences, nous avons  $\Delta n_e(\text{exp. 2}) \approx 5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $\Delta n_e(\text{exp. 3}) \approx 6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $\Delta n_e(\text{exp. 4}) \approx 6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $\Delta n_e(\text{exp. 5}) \approx 1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  et  $\Delta n_e(\text{exp. 6}) \approx 1,1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Nous montrons par la suite que ce saut en  $n_e$  à la suite de l'absorption du second apport d'énergie est bien corrélé à l'absorptivité du plasma. Aucune mesure en température n'a été réalisée au cours de cette campagne d'expériences. Néanmoins, les résultats avec une seconde impulsion IR obtenus par Sobral *et al.* [290] mettent en évidence un saut de température de l'ordre de 1500 K pour des conditions d'éclairement voisines. Dans la mesure où la section efficace d'IB évolue en  $\lambda_{las,2}^3$  en supposant que le processus est majoritairement assuré par les ions, l'augmentation de la température est donc nécessairement inférieure dans le cadre de nos mesures. Une étude de l'intensité des raies ioniques observées montre que le saut de température dans nos conditions expérimentales est effectivement  $< 1500 \text{ K}$ . En effet, nous mettons ici en évidence la saturation du réservoir d'ions qu'il est possible de générer (T n'étant pas suffisamment élevée pour créer des ions  $\text{Al}^{2+}$ ).

La même étude est menée sur une cible de tungstène. Nous exposons les résultats obtenus en figure III.6.8. Dans la mesure où l'identification n'est pas aisée, l'expérience 6 est privilégiée afin de faciliter les relèves d'élargissement. Nous nous positionnons donc dans la configuration la plus favorable compte tenu des résultats obtenus sur Al. Les quantités en densité électronique sont obtenues à l'aide de la corrélation par défaut de l'équation Eq. II.2.3.53. Des mesures complémentaires sur des transitions où  $\omega_{ki}$  est renseigné permettraient de confirmer les valeurs obtenues. Néanmoins, cela ne change en rien le comportement observé en relatif. Il est intéressant de noter que les dynamiques de recombinaison en simple impulsion picoseconde diffèrent entre Al et W. En effet, l'évolution semble plus lente sur tungstène. Ceci induit que pour l'expérience 6, nous obtenons  $\Delta n_e(\text{exp. 6}) \approx 5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour W. Cette valeur est deux fois inférieure à celle obtenue sur Al. La conclusion est ici que l'absorption semble moins efficace sur W dans des conditions opératoires strictement identiques.

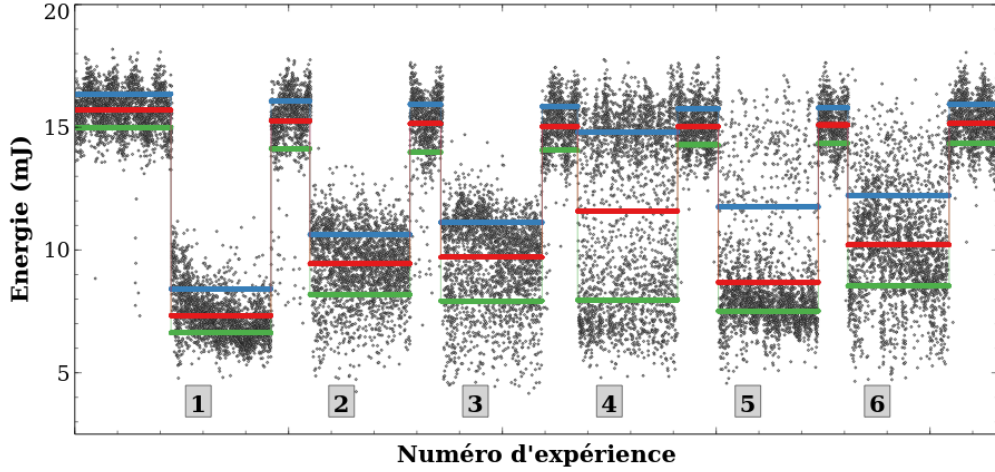
### III.6.1.c Absorptivités spectrales d'un PIL d'Al

Le dernier aspect de cette campagne de mesures repose sur de la calorimétrie en transmission. En effet, tel qu'exposé en figure III.1.10, nous mesurons ici, pour chaque impulsion, l'énergie transmise au travers du PIL. Ce procédé est répété pour les 6 conditions expérimentales du tableau III.6.1 et ce pour les trois premières harmoniques du Nd:YAG ( $\lambda_{las,2} = 355, 532 \text{ et } 1064 \text{ nm}$ ). Nous exposons, à titre indicatif, en figure III.6.9, les résultats obtenus pour  $\lambda_{las,2} = 532 \text{ nm}$ . Nous définissons  $\alpha_j^{\lambda_{las,2}}$  comme étant l'absorptivité du plasma induit par la première impulsion pour la seconde impulsion de longueur d'onde  $\lambda_{las,2}$  dans la condition expérimentale  $j$  :

$$\alpha_j^{\lambda_{las,2}} = 1 - \frac{E_{las,2}^t}{E_{las,2}} \quad (\text{Eq. III.6.1.1})$$

L'exposant "t" indique le fait que  $E_{las,2}^t$  est l'énergie transmise moyenne au travers du PIL (segments rouges inférieurs à l'énergie moyenne sans absorption). L'incertitude liée à l'absorptivité mesurée

est déduite par encadrement en considérant les segments bleus ou verts. Des détails relatifs à ces aspects sont fournis en annexe G. Nous résumons l'ensemble des mesures effectuées dans le tableau III.6.3.



**FIGURE III.6.9** – Énergie de la seconde impulsion ( $\lambda_{las,2} = 532$  nm) transmise par le PIL en fonction de la configuration expérimentale. L'énergie nominale (sans absorption) est  $E_{las,2} = (15, 70 \pm 0, 91)$  mJ. Les segments rouges représentent la moyenne locale. Les segments bleus et verts rendent compte des moyennes des points dont la valeur est respectivement supérieure ou inférieure à la moyenne rouge.

	$\lambda_{las,2}$ (nm)			$E_{las,2}$ (mJ)		
Expérience N° j	1	2	3	4	5	6
$H$ (mm)	0	0	0	1	1	1
$\Delta t_{1-2}$ (ns)	150	250	350	150	250	350
		355			$14, 72 \pm 0, 82$	
$\alpha_j^{355}$	$0,45 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,06$	$0,31 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,11$	$0,10 \pm 0,14$	$0,21 \pm 0,09$
		532			$15, 70 \pm 0, 91$	
$\alpha_j^{532}$	$0,53 \pm 0,06$	$0,40 \pm 0,08$	$0,38 \pm 0,11$	$0,26 \pm 0,22$	$0,44 \pm 0,14$	$0,35 \pm 0,12$
		1064			$20, 08 \pm 0, 21$	
$\alpha_j^{1064}$	$0,69 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,09$	$0,16 \pm 0,19$	$0,17 \pm 0,19$	$0,23 \pm 0,21$

**Tableau III.6.3** – Tableau récapitulatif des absorptivités spectrales mesurées pour les trois premières harmoniques Nd:YAG et dans les 6 configurations expérimentales sur cible d'aluminium dans l'air ambiant.

Afin de dresser une statistique représentative, chaque acquisition calorimétrique est constituée d'environ 2350 tirs laser. À ce titre, nous décomptons  $\approx 2 \times 10^4$  acquisitions sur la figure III.6.9. La surface éclairée est bien entendu fréquemment renouvelée afin de garantir la comparabilité des résultats. Le tableau III.6.3 résulte donc d'environ  $6 \times 10^4$  acquisitions. De manière générale, nous remarquons que l'énergie délivrée par la seconde source laser présente une fluctuation caractéristique de période longue (de l'ordre de la minute). Nous montrons que l'écart type sur  $E_{las,2}$  est  $< 4\%$  et ce quel que soit l'harmonique. L'approche ici adoptée néglige l'énergie diffusée dans l'air ambiant. Cette approximation est raisonnable selon Schwarz *et al.* [273]. Nous constatons que la seconde impulsion n'est jamais totalement absorbée. En effet, le cas  $(H, \Delta t_{1-2}) = (0$  mm, 150 ns) pour  $\lambda_{las,2} = 1064$  nm présente l'absorptivité la plus forte étant égale à  $0,69 < 1$ . Nous retrouvons ici la réponse en saturation évoquée pour les figures III.6.6 et III.6.7. Il s'ajoute à cela que les expériences 4, 5 et 6 mettent en évidence l'apparition d'un double régime à fortes fluctuations. Cela est principalement observé pour la situation 4 où la grande majorité des impulsions n'interagissent pas avec le PIL

picoseconde (segment bleu sur la figure III.6.9, absorption quasi nulle). Ceci s'explique par le fait que le décalage temporel est trop faible comparativement au temps d'expansion du plasma pour s'étendre au sein du second *waist*. Si l'on considère les cas  $H = 0$  mm pour lesquels l'interprétation est directe, nous constatons que l'absorptivité augmente avec  $\lambda_{las,2}$  conformément à la dépendance cubique de la section efficace d'IB pilotée par les ions.

**En bref.** Cette campagne de mesures vise principalement à étudier les modifications de l'émission, mais aussi des paramètres plasma, induites par l'absorption d'un second apport d'énergie laser. Nous constatons une réaugmentation de la densité électronique. L'amplitude de cette réaugmentation est corrélée aux conditions expérimentales testées. En ce qui concerne la température, aucune mesure n'a été réalisée. Néanmoins, la présence de raies ioniques à hauts niveaux émetteurs indique également qu'une augmentation de  $T$  a bien lieu. Enfin, une étude calorimétrique multiparamétrique permet d'établir des protocoles expérimentaux privilégiés en vue d'optimiser le processus d'absorption.

## III.6.2 Configuration ps-ps coaxiale

*Les travaux de cette section font l'objet d'un article actuellement en cours de rédaction.*

Cette dernière section est vouée à la présentation de résultats obtenus à l'aide du montage H exposé en figure III.1.11. L'instrumentation électronique (générateur de délais) ne permet pas de générer des décalages temporels subnanosecondes de manière satisfaisante. En effet, à l'inverse de décalages submicrosecondes tel que ceux présentés dans la section III.6.1 précédente, les fluctuations électroniques ne sont plus négligeables pour des délais inférieurs à la nanoseconde. Nous utilisons par conséquent les propriétés optiques des faisceaux gaussiens afin de générer de tels décalages. La ligne à retard dont il est ici question nécessite un effort d'alignement optique particulièrement élevé. La coïncidence des *waists* de l'impulsion N° 1 et de l'impulsion N° 2 est réalisée avec une précision de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Les échantillons solides étudiés dans cette section sont identiques à ceux étudiés dans la section précédente (aluminium de composition  $\mathcal{C}_{DURAL}$  et tungstène massif haute pureté de composition  $\mathcal{C}_{W,ITER}$ ).

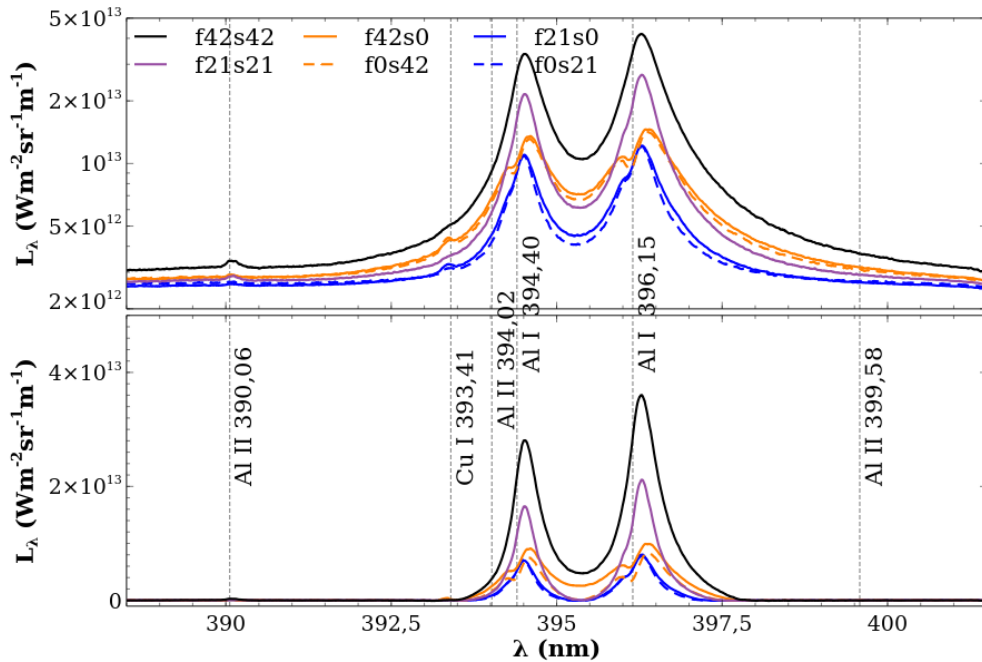
Le plan de cette section est le suivant. Nous commençons par poser le cadre des manipulations réalisées. Par ailleurs, nous donnons des détails relatifs aux outils numériques développés spécialement pour cette étude. Vient ensuite la présentation d'observations préliminaires dans l'air ambiant. Puis, nous passons à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus sur aluminium. Enfin, nous clôturons ce chapitre avec les manipulations effectuées sur tungstène.

### III.6.2.a Cadre de l'étude et traitement numérique

Les impulsions N° 1 et N° 2 sont respectivement notées  $f$  pour *first* et  $s$  pour *second*. Aussi, dans ce qui suit, nous adoptons la convention suivante afin de décrire le point de fonctionnement :  $fE_{las,1}sE_{las,2}$ . En tout état de cause, lorsque  $E_{las,2} = 0$  (notation associée :  $fE_{las,1}s0$ ) nous parlons d'une situation classique simple impulsion d'énergie  $E_{las,1}$ . Afin de tenir compte de l'énergie effective, et puisque beaucoup d'éléments optiques sont utilisées dans le cadre de cette ligne à retard, la mesure d'énergie est réalisée en fin de trajet optique (calorimètre positionné entre la lentille de focalisation et le *waist*). Les impulsions  $f$  et  $s$  présentent donc respectivement des éclaircissements  $\varphi_{las,1}$  et  $\varphi_{las,2}$  précisés au besoin dans la suite. La répartition de l'énergie entre les deux impulsions est ici un paramètre expérimental important en plus de la coïncidence des *waist*. Nous revenons sur ce point en sous-section III.6.2.b.

Un autre paramètre expérimental qui conditionne fortement les observations est le décalage temporel entre les deux impulsions. Nous conservons ici la notation  $\Delta t_{1-2}$  (au lieu de  $\Delta t_{f-s}$ ) afin d'assurer la cohérence avec les résultats bibliographiques du chapitre I.3. Nous cherchons ici à maximiser l'absorptivité du plasma de l'impulsion  $f$  afin de limiter l'éventuelle surablation causée par l'impulsion  $s$ . Pour ce faire, l'idée est de réduire  $\Delta t_{1-2}$  de telle sorte que le plasma induit par l'impulsion  $f$  présente une densité proche de celle du solide ( $\approx 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ) au moment de l'absorption de l'impulsion  $s$ . À l'inverse des résultats de la section précédente en configuration perpendiculaire, dans ce cas de figure, aucun effet de saturation ne doit être observé. Afin d'établir une réponse paramétrique, les deux décalages temporels retenus sont  $\Delta t_{1-2} = (2,12 \pm 0,05) \approx 2 \text{ ns}$  et  $\Delta t_{1-2} = (200 \pm 5) \approx 200 \text{ ps}$  (voir figures III.1.12 et III.1.13). Ce choix est motivé par les résultats des modèles collisionnel-radiatif de l'équipe [221][222].

Dans les paragraphes qui suivent, nous décrivons les outils numériques développés pour l'exploitation. La quantité d'informations à traiter étant importante, nous adoptons une approche systématique en remplacement des relèves manuelles. En figure III.6.10, des spectres typiques obtenus en régime SP et DP colinéaire à différents niveaux d'éclairement laser sont présentés. Ils illustrent le décalage Stark ainsi que la réabsorption par les bords froids (uniquement visible en régime SP) souvent observés. Le traitement mis en place intègre une *subroutine* d'attribution dynamique de raie. Celle-ci permet de générer des couples (longueur d'onde  $\lambda$  observée, longueur d'onde  $\lambda_{ki}$  tabulée) en prenant en entrées des tableaux de  $\lambda_{ki}$  et de tolérance d'attribution. Cette approche permet de suivre en temps réel le sommet des raies d'intérêt.



**FIGURE III.6.10** – Comparaison de l'émission brute et de l'émission nette d'un PIL d'aluminium dans l'air ambiant dans différentes configurations SP et DP colinéaire ( $\Delta t_{1-2} \approx 2 \text{ ns}$ ,  $t = 650 \text{ ns}$ . Intégration temporelle : 100 ns). Les spectres calibrés en luminance et bruts d'acquisition sont exposés sur la partie supérieure, les mêmes spectres corrigés de la ligne de base sont exposés sur la partie inférieure.

La relève d'une largeur à mi-hauteur (pour l'estimation de  $n_e$ ) ou le calcul de l'intensité de raie (pour l'estimation de  $T$ ) impose de travailler sur l'émission nette. Pour ce faire, nous utilisons un module basé sur des outils de *deep learning* : `BaselineRemoval`. Ce module, développé par des spectroscopistes, repose sur une approche mathématique nommée AIR-PLS (*Adaptative Iteratively Reweighted Penalized Least Squares*). Nous renvoyons le lecteur vers le papier de Zhang *et al.* [358]



pour plus d'informations. Nous remarquons sur l'exemple de la figure III.6.10 où ce module est mis en œuvre que ce type de traitement entraîne une altération minimale de l'information. En effet, le décalage Stark et le creusement de réabsorption par les bords froids sont conservés à l'identique. Par ailleurs, les épaulements des transitions de faible intensité telles que Al II 390,06 nm ou Al II 394,02 nm ne sont pas interprétés comme un signal de fond et sont aussi conservés. Nous notons au passage que les comparaisons entre les points de fonctionnement  $f42s0$ ,  $f21s0$  et  $f0s42$ ,  $f0s21$  attestent d'un alignement satisfaisant.

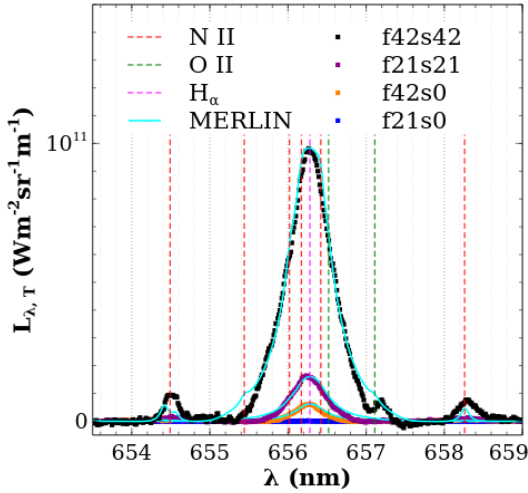
L'attribution spectrale ainsi que le traitement de la ligne de base étant gérés, la relève de l'élargissement à mi-hauteur devient possible. Celle-ci est effectuée sur les spectres en émission nette de deux manières différentes. La première est tout à fait standard : pour une transition donnée, nous identifions le maximum de luminance et nous cherchons de manière dichotomique les abscisses locales les plus proches pour lesquelles l'ordonnée est égale à la moitié de ce maximum en luminance. Cette approche fonctionne parfaitement pour une transition isolée. La seconde technique de détermination consiste à détecter le changement de signe de la dérivée du signal par rapport à la longueur d'onde dont l'abscisse est la plus proche de celle liée au maximum de luminance de la transition étudiée. L'abscisse de ce changement de signe est comparé à l'abscisse de mi-hauteur. Le minimum des deux valeurs est alors retenu comme demi élargissement à mi-hauteur. Cette seconde approche fonctionne correctement si la transition étudiée est semi-isolée (aucune raie interférente sur au moins l'un des versants de la transition étudiée). Bien entendu, la qualité des résultats dépend du tableau des  $\lambda_{ki}$  (tableau des transitions à étudier) fourni à la *subroutine* d'attribution dynamique de raies. Lorsqu'une transition ne satisfait pas les conditions d'isolation ou de semi-isolation (elle présente donc des raies interférentes de part et d'autre de son maximum de luminance spectrale), l'exploitation automatisée n'est pas possible car une déconvolution est nécessaire. Afin de lisser les éventuelles imprécisions de relèves, la valeur de la densité électronique retenue pour un instant  $t$  donné est établie comme étant égale à la moyenne arithmétique de l'ensemble des valeurs déterminées depuis l'étude de chaque  $\lambda_{ki}$  fourni à la *subroutine* d'attribution. Nous revenons sur ce point en sous-section III.6.2.c et III.6.2.d.

En ce qui concerne le calcul de l'intensité  $I_{ki}$  de la transition (voir équation Eq. II.2.3.65), l'approche est similaire au paragraphe précédent sauf que nous cherchons ici à déterminer les abscisses de pied de raie. Il s'agit des abscisses locales les plus proches du maximum de luminance pour lesquels le niveau de signal est nul (à une tolérance près). Là encore, en cas de transition isolée, cela ne présente aucune difficulté numérique. Le problème vient à nouveau du recouvrement. En cas de semi-isolation, nous pouvons évaluer la position d'un des deux pieds de raies selon l'approche basée sur les points d'inflexion (changement de signe de la dérivée du signal). Nous faisons alors l'hypothèse que la transition est parfaitement symétrique en multipliant par deux la demie intégrale spectrale afin d'obtenir l'intensité totale de la transition. Notons que nous n'utilisons pas d'approximation analytique pour l'intégration d'un profil lorentzien. L'intégration est ici réalisée par une méthode des trapèzes. Afin d'éviter tout biais d'estimation, l'intégration est réalisée sur  $\approx 50$  points selon la raie et l'instant d'observation. À ce stade, nous avons l'ensemble des données nécessaires pour effectuer la correction de l'éventuelle auto-absorption de raie (voir équation Eq. III.4.2.2). En effet, l'élargissement à mi-hauteur et donc  $n_e$  sont connus et l'identification spectrale permet d'associer un  $\omega_{ki}$  à la transition  $\lambda_{ki}$  étudiée.

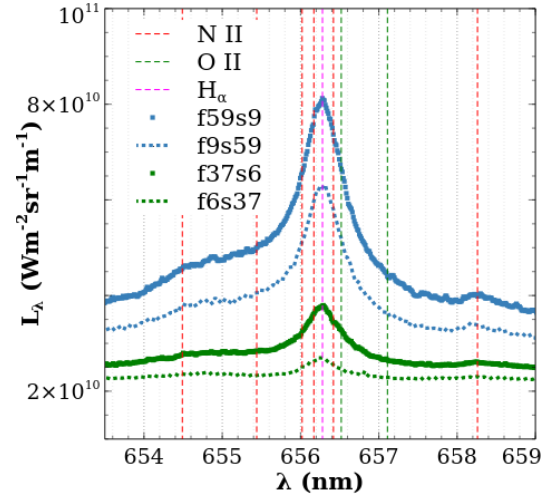
### III.6.2.b Essais préliminaires dans l'air ambiant

Dans un premier temps, le protocole opératoire est expérimenté dans l'air ambiant sans cible solide. Nous vérifions la validité de l'alignement au travers de trois approches. La première est phonique : la position de coïncidence des *waist* que l'on peut aussi appeler coaxialité (voir figure III.1.14) induit un claquage sonore plus intense. La différence est clairement perceptible à l'oreille. La seconde consiste à vérifier que l'alignement optique mène à une réponse maximale de la photodiode rapide. Enfin, la dernière approche de suivi est spectroscopique. Nous exposons en figure III.6.11 des

observations réalisées dans l'air ambiant dans des conditions de coaxialité optimale pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns. Nous montrons ici qu'à énergie totale fixée, un double dépôt laser permet d'obtenir un signal plus intense en plus de faire émerger des transitions non visibles en simple impulsion. La comparaison des configurations  $f_42s_0$  (en orange) et  $f_21s_21$  (en violet) met clairement cela en évidence. Nous traitons par ailleurs le cas  $f_42s_42$  (en noir) où les transitions N II 654,42 nm, N II 654,55 nm, N II 655,45 nm, N II 656,02 nm, N II 656,18 nm, N II 656,42 nm, N II 658,26 nm, O II 656,53 nm et O II 657,11 nm sont observées en plus de  $H_\alpha$  (identification réalisée à l'aide du NIST [173]). Ces transitions ioniques présentent des niveaux de départ d'énergie  $> 25$  eV. Nous constatons que la  $H_\alpha$  n'est plus visible à cet instant d'observation pour le cas  $f_21s_0$  (en bleu). Le choix de présenter cet instant est motivé par la vérification de l'ETL et donc par la possibilité de reconstruire les spectres observés. Nous travaillons ici sur l'émission nette puisque l'émission continue de MERLIN est considérée pour l'argon (voir sous-section II.2.3.b). Enfin, le cas  $f_21s_0$  n'est pas reconstruit dans la mesure où aucune transition n'est visible. En estimant  $n_e$  à partir de l'élargissement de la  $H_\alpha$  (équation Eq. II.2.3.62) et en considérant de l'air humide de composition ( $x_{N_2} = 0,78110$ ,  $x_{O_2} = 0,20953$ ,  $x_{Ar} = 0,00934$ ,  $x_{H_2O}$ ) une optimisation biparamétrique permet d'estimer  $x_{H_2O}$  et  $T$ . Il ne s'agit pas ici de faire une quantification (les élargissements pour les transitions de N II et O II étant modélisés à l'aide de la corrélation par défaut de l'équation Eq. II.2.3.53) mais bien de montrer que l'absorption de la seconde impulsion mène à une augmentation de  $T$ . Nous obtenons ici  $x_{H_2O} \approx 0,05$  et nous vérifions la relation d'ordre  $T(f_42s_42) > T(f_21s_21) > T(f_42s_0)$ . Au delà d'une simple relation d'ordre, des mesures précises de  $T$  à l'aide de DB et de DSB sont présentées dans la section III.6.2.c suivante dédiée aux travaux sur aluminium.



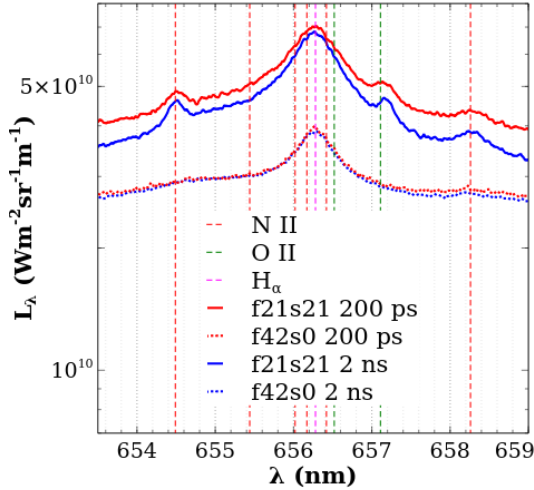
**FIGURE III.6.11** – Influence nette de la configuration DP sur un PIL picoseconde dans l'air ambiant. Nous constatons ici que focaliser 42 mJ en SP (orange) ou en DP (violet) induit une différence nette de l'ordre de 40% en terme de signal observé. Ces observations sont réalisées en conditions optimales de coaxialité et pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns.  $t = 350$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.



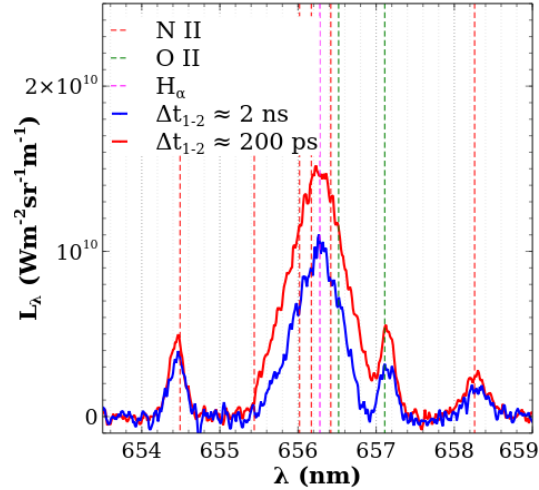
**FIGURE III.6.12** – Influence de l'énergie contenue dans les impulsions  $f$  et  $s$  dans l'air ambiant. Nous constatons ici que focaliser 59 mJ puis 9 mJ (trait plein bleu) induit une différence de l'ordre de 30% en terme de signal observé par rapport à focaliser 9 mJ puis 59 mJ (pointillés bleu). Ces observations sont réalisées en conditions optimales de coaxialité et pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns.  $t = 350$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.

Comme nous l'avons brièvement évoqué en sous-section III.6.2.a, la répartition entre les impulsions  $f$  et  $s$  de l'énergie totale déposée est aussi un paramètre expérimental déterminant. Nous montrons cela dans l'air ambiant pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns en figure III.6.12. Nous constatons que pour des énergies totales de  $\approx 68$  mJ (représenté en bleu) et  $\approx 43$  mJ (représenté en vert) des répartitions de  $\approx 80\%/20\%$  (carrés) et  $\approx 20\%/80\%$  (pointillés) ne sont pas équivalentes. De manière transversale, nous constatons ici que le niveau de signal à énergie totale supérieure est plus élevé.

Par ailleurs, les situations  $\approx 80\%/20\%$  semblent systématiquement favorables. Dans la mesure où l'IB pilotée par les ions est plus efficace que celle pilotée par les neutres, plus le PIL est ionisé plus il est à même d'absorber un flux de photons laser. En d'autres termes, générer un PIL fortement ionisé avec l'impulsion  $f$  a tendance à favoriser une meilleure absorption de l'impulsion  $s$ . Une étude comportementale nous a permis de montrer que le ratio  $\approx 50\%/50\%$  est bénéfique à l'optimisation du signal. Dans la suite, l'ensemble des résultats sont obtenus dans ces conditions de répartition d'énergie entre les deux branches de la ligne à retard.



**FIGURE III.6.13** – Influence de  $\Delta t_{1-2}$  sur l'émission un PIL picoseconde dans l'air ambiant. Nous constatons ici qu'un décalage temporel de 200 ps (en rouge) induit un niveau de signal supérieur au cas 2 ns (en bleu). Ces observations sont réalisées en conditions optimales de coaxialité.  $t = 350$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.



**FIGURE III.6.14** – Influence nette de  $\Delta t_{1-2}$  sur l'émission un PIL picoseconde dans l'air ambiant. Le cas  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps présente un niveau de signal  $\approx 30\%$  supérieur au cas  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns (relève en  $\lambda_{H_\alpha}$ ). Ces observations sont réalisées en conditions optimales de coaxialité.  $t = 350$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.

Les valeurs adoptées pour  $\Delta t_{1-2}$  sont testées sur un PIL d'air. La figure III.6.13 illustre la comparaison des signaux calibrés en luminance spectrales des situations  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns et  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps. Avant toute chose, nous remarquons que les signaux en SP présentent un accord satisfaisant d'un point de fonctionnement à l'autre. Ceci souligne la répétabilité des mesures ainsi que la comparabilité des observations d'un décalage temporel à l'autre. Ce type de figure permet uniquement de constater une relation d'ordre en termes de niveau de signal. La figure III.6.14 montre le niveau de signal net obtenu en configuration DP par rapport à la situation SP. Une relève au sommet de la  $H_\alpha$  permet de mettre en évidence un niveau de signal de l'ordre de 30% supérieur lorsque  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps. Le gain n'est pas identique pour l'ensemble des transitions visibles, néanmoins il reste aussi en faveur du décalage temporel le plus court. Ces observations soutiennent le fait qu'un décalage temporel court favorise le processus d'absorption.

### III.6.2.c Paramètres plasmas et ablation sur Al

Afin de dimensionner l'étude présentée dans cette sous-section, nous donnons les quelques chiffres indicatifs suivants. Nous étudions ici une vingtaine de transitions de Al I et Al II résultant d'une dizaine d'accumulations effectuées tout au long d'une trentaine d'instantes au cours de la dynamique plasma et ce pour six conditions de fonctionnement et les deux décalages temporels évoqués plus haut. L'étude qui suit repose donc sur  $\approx 72000$  dépôts laser. En termes d'opérations de traitements, cela représente  $\approx 14000$  relèves d'élargissement et d'intensité. Nous comprenons, dès lors, le recours au développement d'outils numériques. Nous segmentons cette sous-section de la manière suivante. Nous commençons par commenter quelques spectres caractéristiques. Nous présentons ensuite les

résultats obtenus concernant le diagnostic plasma. L'influence des conditions de fonctionnement sur le couple  $(n_e, T)$  est mise en évidence et discutée. Enfin, nous clôturons cette sous-section par une étude par microscopie opto-numérique relative à l'ablation.

### III.6.2.c.1 Observations et identification spectrales

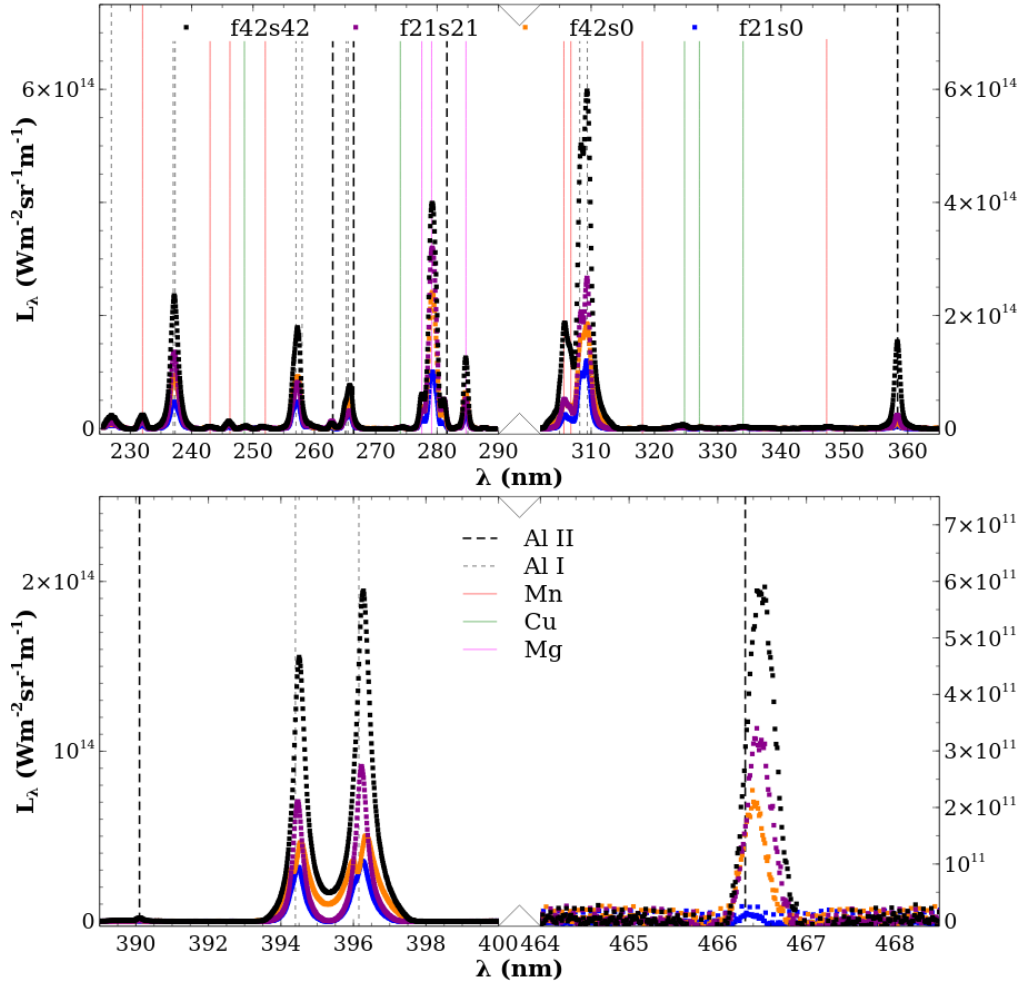
Le tableau III.6.4 rassemble les transitions étudiées. La majeure partie de ces transitions sont incluses dans la liste des *strong lines* du NIST [173]. Nous notons que nous ne sommes pas parvenus à obtenir une valeur de  $\omega_{ki}$  pour chacune des transitions du tableau. Compte tenu de l'équation Eq. III.4.2.2, l'éventuelle auto-absorption des transitions dépourvues d'un facteur d'impact ne peut donc pas être corrigée. Naturellement, la détermination de  $n_e$  repose uniquement sur les transitions avec un facteur d'élargissement connu.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	$\omega_{ki}$ (pm)	Réf.
Al I	226,910	$7,58 \times 10^7$	0,014	5,476	4	6		[173]
Al I	236,705	$7,61 \times 10^7$	0,000	5,236	2	4		[173]
Al I	237,312	$9,07 \times 10^7$	0,014	5,237	4	6	11,8	[77][173]
Al I	256,798	$1,92 \times 10^7$	0,014	4,826	2	4		[173]
Al I	257,509	$3,60 \times 10^7$	0,014	4,827	2	4		[173]
Al II	263,154	$2,48 \times 10^8$	10,598	15,308	5	7	64	[58][173]
Al I	265,248	$1,42 \times 10^7$	0,000	4,673	2	2	5,8	[77][173]
Al I	266,039	$2,84 \times 10^7$	0,014	4,673	4	2		[173]
Al II	266,916	$3,28 \times 10^3$	0,000	4,644	1	3	6,2	[58][173]
Al II	281,618	$3,57 \times 10^8$	7,421	11,822	3	1	42,4	[58][173]
Al I	308,215	$5,87 \times 10^7$	0,000	4,021	2	4	4,3	[77][173]
Al I	309,271	$7,29 \times 10^7$	0,014	4,022	4	6	4,3	[77][173]
Al II	358,707	$2,09 \times 10^8$	11,847	15,302	5	7	125	[54][173]
Al II	390,067	$4,8 \times 10^5$	7,421	10,598	3	5	10	[58][173]
Al I	394,401	$4,99 \times 10^7$	0,000	3,143	2	2	15,4	[122][173]
Al I	396,152	$9,85 \times 10^7$	0,014	3,143	4	2	15,4	[122][173]
Al II	466,306	$5,81 \times 10^7$	10,598	13,256	5	3	61,5	[8][173]

**Tableau III.6.4** – Tableau récapitulatif des transitions de l'aluminium étudiées dans le cadre des manipulations DP en configuration colinéaire. Les facteurs d'impact sont donnés tels que  $n_{e0} = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  et  $n_{e0} = 10^{23} \text{ m}^{-3}$  respectivement pour les neutres et les ions monochargés.

Les transitions du tableau III.6.4 sont identifiées par des tirets verticaux noirs sur la figure III.6.15. Celle-ci présente l'émission nette des quatre intervalles spectraux étudiés pour quatre points de fonctionnement à  $\Delta t_{1-2} \approx 2 \text{ ns}$ . Dans la mesure où nous étudions ici un alliage d'aluminium, certaines raies de Mn, Cu et Mg sont observées et identifiées respectivement en rouge, vert et magenta. Puisque cela est déjà présenté en figure III.6.10, nous n'exposons pas les spectres associés aux points de fonctionnement complémentaires en régime SP (*f0s42* et *f0s21*). Cela permet d'alléger le graphe, déjà très dense. À la vue de l'ensemble des instants de la dynamique, nous concluons que l'alignement est satisfaisant dans la mesure où les signaux SP des deux branches *f* et *s* présentent une similarité tout à fait satisfaisante pour plusieurs énergies totales et ce pour les deux décalages temporels testés. Cela signifie que pour un ratio  $\approx 50\%/50\%$ , l'éclairement des deux branches au *waist* est équivalent. Aucune mesure de transmittivité n'a été réalisée au passage de chaque élément optique le long des deux branches *f* et *s*. Néanmoins, compte tenu du fait que l'alignement ne peut être réalisé de manière infiniment précise, observer des niveaux de signaux similaires dans chaque branche signifie que les imprécisions d'alignement compensent globalement l'éventuelle différence de transmittivité de chaque branche. De manière plus transversale, nous constatons que l'émission nette en DP (*f42s42* et *f21s21*) est systématiquement supérieure à l'émission SP. Naturellement, les niveaux de signaux à *f42s0* sont supérieurs à la configuration *f21s0*. Nous notons par ailleurs qu'un

second apport d'énergie semble homogénéiser le plasma. En effet, les "creusements" de réabsorption par les bords froids (visibles sur les doublets de résonance autour de 309 nm et 395 nm) ne sont jamais observés en régime DP. Les résultats présentés plus loin ne reposent pas sur l'étude du décalage Stark car cela compliquerait fortement le traitement. Néanmoins, nous constatons que les spectres en régime DP présentent un décalage Stark plus important qui témoigne d'une densité électronique plus forte. Cela est notamment visible sur Al II 466,30 nm ou en comparant les abscisses du "creusement" de réabsorption par les bords froids en SP avec les maxima d'émission des mêmes transitions en DP.



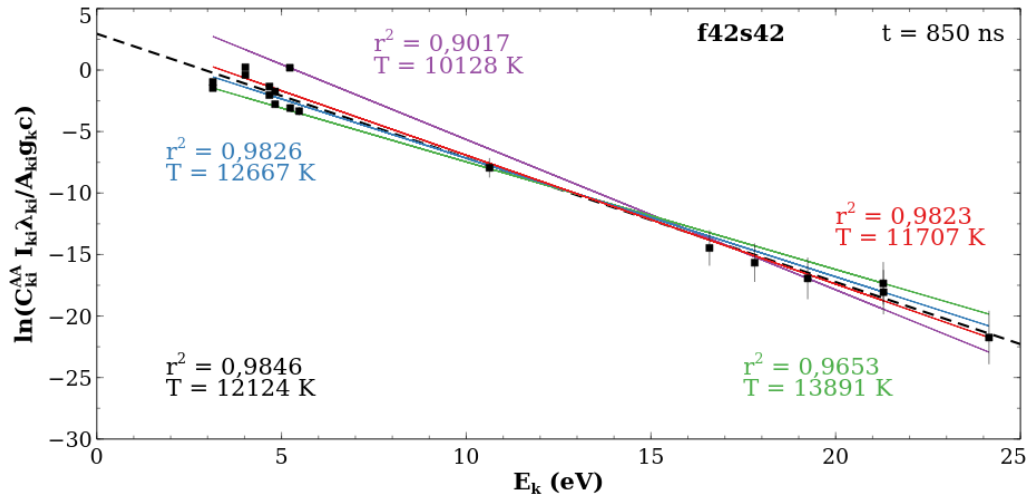
**FIGURE III.6.15** – Comparaison transversale des signaux nets obtenus sur Al dans l'air ambiant en régime SP et DP colinéaire. Ces observations sont réalisées en conditions optimales de coaxialité et pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns.  $t = 850$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.

### III.6.2.c.2 Diagnostics plasma associés

L'approche systématique décrite dans la sous-section III.6.2.a permet de traiter une quantité importante d'informations. Néanmoins, il convient d'évaluer la qualité et la précision des résultats obtenus. Cette tâche n'est pas aisée puisque l'appréciation des incertitudes relatives aux mesures est très fortement dépendante des transitions étudiées mais aussi de l'instant considéré. Une évaluation fine des erreurs commises imposerait donc une action manuelle pour les  $\approx 14000$  relevés d'élargissement et d'intensité évoqués plus haut. Cela n'est bien évidemment pas envisageable. Dans un premier temps, nous développons en détails l'approche adoptée en se basant sur l'instant d'observation 850 ns déjà exploité en figure III.6.15 pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns. Nous généralisons ensuite cette approche à tous les instants de l'étude.

- Estimation de l'incertitude sur  $T$

La figure III.6.16 illustre le DSB associé pour la configuration  $f42s42$ . Les incertitudes sur le positionnement des points de ce diagramme sont uniquement liées à la précision de détermination du pied de raie par comparaison de la valeur de l'ordonnée déterminée avec le zéro souhaité. Nous faisons donc ici une première hypothèse en supposant que la correction de la ligne de base mène à un signal rigoureusement nul en l'absence de raie. Nous considérons donc que les données radiatives ( $\lambda_{ki}$ ,  $A_{ki}$ ,  $g_k$ ) et d'élargissement par l'intermédiaire de  $C_{ki}^{AA}$  sont définies avec une précision infinie. Le positionnement des points dans ce diagramme permet d'établir des tendances linéaires. La régression tenant compte de l'ensemble des points est indiquée en pointillés noirs. La valeur de la température retenue à cet instant est tirée de cette tendance globale (ici,  $T = 12124$  K). Si à présent, nous considérons les points les plus éloignés de cette tendance globale, nous pouvons déterminer les tendances violette ( $T = 10128$  K) et verte ( $T = 13891$  K). De manière complémentaire, nous pouvons déterminer deux régressions permettant d'encadrer la tendance globale noire en imposant une tolérance sur l'écart de leur coefficient de corrélation  $r^2$  avec celui de la tendance globale (ici  $< 0,5\%$ ). Néanmoins, ce choix arbitraire menant aux régressions bleue ( $T = 12667$  K) et rouge ( $T = 11707$  K) peut dépendre du spectre étudié. Une approche complémentaire est donc nécessaire afin d'évaluer notre incertitude sur la mesure de  $T$ .



**FIGURE III.6.16** – Diagramme de Saha-Boltzmann obtenu en configuration  $f42s42$  à  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns.  $t = 850$  ns. Intégration temporelle : 100 ns. La tendance noire tient compte de tous les points expérimentaux. Les tendances colorées sont relatives à la discussion de la sensibilité de la mesure de  $T$  selon les points considérés pour l'interpolation.

La figure III.6.19 (discutée de manière détaillée plus loin) montre que la température associée à la tendance globale en pointillés noirs de la figure III.6.16 permet de reconstruire le spectre observé à  $t = 850$  ns pour la configuration  $f42s42$  de manière satisfaisante. Les deux approches évoquées ci-dessus pour l'évaluation de la précision sur  $T$  ne sont pas cohérentes avec la sensibilité mise en avant par le calcul à l'ETL. En effet, en considérant l'erreur symétrique, les points les plus éloignés de la tendance globale mènent à une incertitude d'environ 1880 K, l'approche arbitraire sur le coefficient de régression donne 480 K alors que le calcul d'ETL mène à un encadrement à  $\approx 200$  K. Cette sensibilité accrue provient du fait que, dans ces conditions thermodynamiques, le PIL est essentiellement constitué d' $\text{Al}^+$  (émergence des transitions d' $\text{Al II}$  avec la température). Nous comprenons dès lors qu'estimer directement l'incertitude sur  $T$  à partir des DSB engendre une surestimation de l'erreur commise. L'étude de plusieurs instants pour plusieurs configurations montre que l'incertitude résultant des DSB (contrainte arbitraire sur le coefficient de corrélation) est  $\approx 2$  fois plus importante que celle constatée via un calcul à l'ETL. Dans la mesure où il n'est pas possible d'effectuer une reconstruction systématique, l'estimation de l'incertitude sur  $T$  est donc

calculée à l'aide des DSB puis corrigée conformément à la sensibilité supérieure résultant du calcul à l'ETL. Il convient de noter qu'un DSB rend compte du couplage neutres/ions alors que l'aspect du spectre calculé à l'ETL dépend de la composition du PIL et donc des densités d'espèces neutres et chargées. La figure III.6.17 montre l'écart au couplage possible selon la configuration expérimentale adoptée.

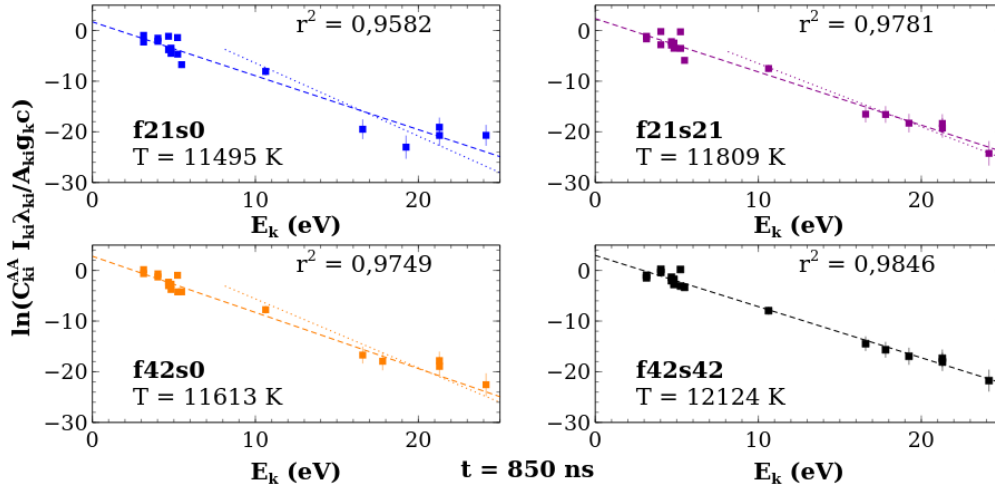


FIGURE III.6.17 – Diagrammes de Saha-Boltzmann obtenus en configuration SP et DP à  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns.  $t = 850$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.

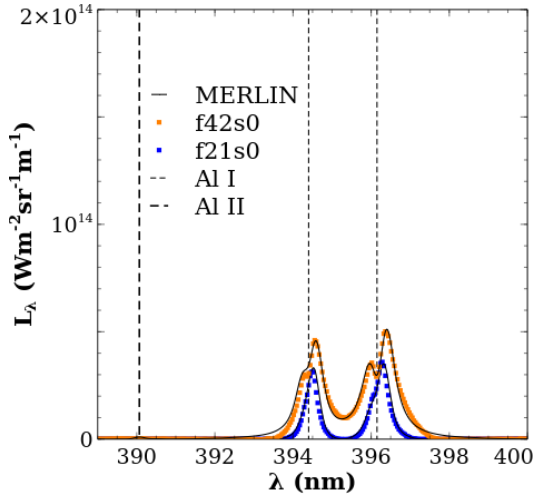
- Estimation de l'incertitude sur  $n_e$

L'incertitude sur la mesure de  $n_e$  est évaluée à partir d'une statistique sur le traitement des 12 transitions où un  $\omega_{ki}$  est renseigné. Cette méthodologie présente l'avantage d'être valable à tout instant de la dynamique. Bien entendu, il serait possible de tenir compte de l'erreur relative à la relève des abscisses de mi-hauteur, néanmoins celle-ci dépend de la correction permettant d'obtenir le niveau de signal net. Il serait aussi envisageable de considérer une pondération parmi les transitions traitées (les transitions isolées présentant nécessairement une meilleure précision de relève).

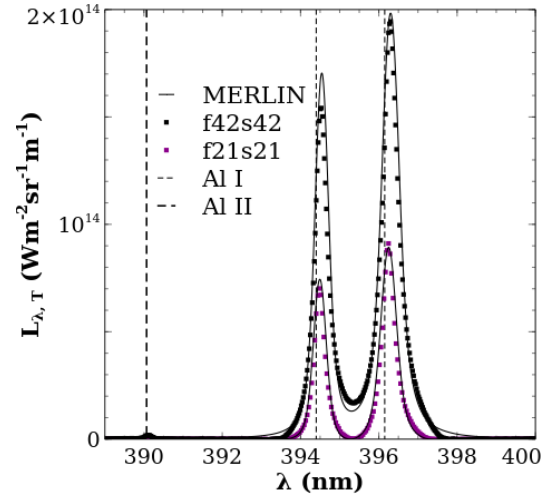
- Reconstruction à l'ETL à partir du couple ( $T, n_e$ )

Nous présentons en figures III.6.18 et III.6.19 les reconstructions des spectres de la figure III.6.15 observés autour de 395 nm. Ces calculs sont effectués pour un mélange (Al, Cu, Mn, Mg, Fe, Si) dans les proportions de  $\mathcal{C}_{DURAL}$  en environnement de  $N_2$ . Nous considérons un mélange initial de composition (0,5 $N_2$ , 0,5 $\mathcal{C}_{DURAL}$ ). Ce choix est justifié par le fait qu'augmenter la proportion en  $N_2$  mène à la disparition de la transition Al II 390,067 nm (observée expérimentalement) au profit de transitions de  $N^+$  (voir tableau III.6.2) qui ne sont ici pas observées. Inversement, augmenter la proportion de l'alliage métallique mène à l'émergence de transitions de Fe non observées expérimentalement en plus d'entraîner une diminution de la pression totale du plasma. Ceci tend à augmenter l'écart entre la pression obtenue à l'ETL et celle évaluée expérimentalement à l'aide de  $n_e$  et  $T$ . Pour ces calculs, les données du tableau III.6.4 sont utilisées. Le décalage Stark est pris en compte pour les transitions Al I 394,40 nm et Al II 396,15 nm à l'aide des données de Griem [122]. Selon la configuration expérimentale, nous imposons  $L_p \approx 1$  mm. Cette valeur est cohérente avec les mesures Schlieren du chapitre III.2. Les valeurs de  $n_e$  et  $T$  sont celles mesurées à l'aide de la procédure décrite dans le paragraphe III.6.2.a. Pour les configurations SP, la non-homogénéité est décrite à l'aide de  $L_c \approx 0,1L_p$ ,  $n_{e_c} \approx 0,2n_e$  et  $T_c \approx 0,5T$ . Ces grandeurs associées à la couche froide sont déterminées par optimisation. La fonction d'appareil est évaluée expérimentalement à  $\Delta\lambda_{1/2,L}^A = 1,18 \times 10^{-1}$  nm.

Nous donnons dans le tableau III.6.5 les paramètres plasma ainsi que les densités d'espèce à l'ETL utilisées pour la reconstruction des spectres observés à 850 ns. Cette composition est obtenue en considérant un mélange monoatomique et monochargé. En ce qui concerne la configuration  $f42s42$ , la pression totale du mélange est égale à  $3,88 \times 10^5$  Pa. Cette pression à l'ETL est voisine du produit  $2n_e k_B T \approx 2,3 \times 10^5$  Pa. Malgré des fractions molaires voisines, nous notons que la densité en ions  $\text{Al}^+$  est  $\approx 2$  fois plus faible dans la configuration  $f21s0$  que dans la configuration  $f42s42$  (respectivement  $n_{\text{Al}^+} \approx 3,9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $n_{\text{Al}^+} \approx 6,5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) pour une température  $\approx 600$  K inférieure.



**FIGURE III.6.18** – Comparaison de l'émission nette autour de 395 nm de PIL d'Al dans l'air ambiant en régime SP avec un calcul à l'ETL.  $t = 850$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.



**FIGURE III.6.19** – Comparaison de l'émission nette autour de 395 nm de PIL d'Al dans l'air ambiant en régime DP à  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns avec un calcul à l'ETL.  $t = 850$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.

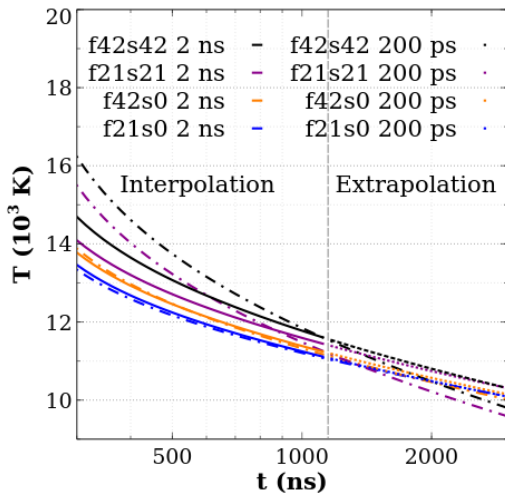
- Généralisation du diagnostic à tous les instants observés

Nous donnons respectivement en figures III.6.20 et III.6.21 les évolutions temporelles de  $T$  et  $n_e$ . Afin d'alléger les figures et de faciliter leur lecture, nous ne représentons ici que les interpolations en loi de puissance. Celles-ci sont obtenues à l'aide des points expérimentaux en tenant compte des incertitudes de relève comme nous l'avons discuté dans les paragraphes précédents. Les dynamiques en température proviennent de l'interpolation des observations effectuées pour  $t < 1150$  ns. En effet, au-delà de cet instant, les transitions ioniques deviennent difficilement observables. Il en résulte un couplage faible entre la température d'excitation des neutres et celle des ions qui rend le diagnostic caduque. Ceci est d'autant plus vrai pour les configurations SP (voir figure III.6.17). Les évolutions temporelles de la température aux temps longs sont donc données à titre indicatif en extrapolant les lois de puissance valides aux premiers instants de la dynamique. Dans la mesure où le couplage n'est pas nécessairement vérifié, les valeurs extrapolées sont à considérer avec prudence. Nous notons une très bonne reproductibilité des résultats obtenus en configurations SP en procédant à la réduction du chemin optique ( $f42s0$  et  $f21s0$  quasi identiques pour les montages où  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns et  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps). La comparaison à énergie totale fixée entre SP ( $f42s0$ ) et DP ( $f21s21$ ) met en évidence une augmentation de température à  $t = 300$  ns de l'ordre de  $\approx 300$  K et  $\approx 1600$  K respectivement pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns et  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps. La comparaison au même instant des configurations  $f42s42$  à  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns et à  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps révèle une différence de  $\approx 1400$  K.

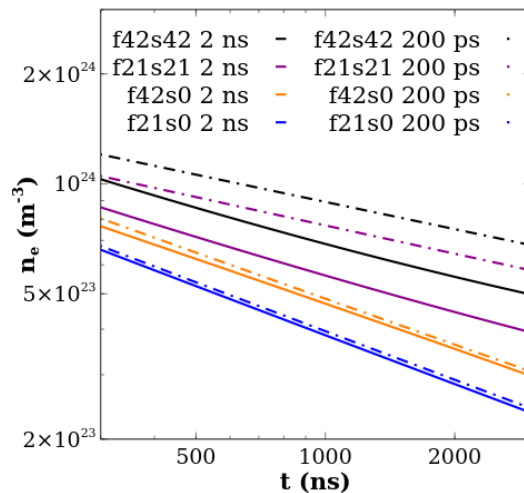


	<b>f21s0</b>	<b>f21s21</b>	<b>f42s0</b>	<b>f42s42</b>		
$L_p$ ( $L_c$ ) ( $\mu\text{m}$ )	1000 (100)	1000	1000 (100)	1250		
$n_e$ ( $n_{ec}$ ) ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	4 (1)	6	5,4 (1,1)	6,7		
$T$ ( $T_c$ ) ( $10^3 \text{ K}$ )	11,2 (6,3)	11,8	11,3 (6,5)	12,1		
$p$ ( $p_c$ ) ( $10^5 \text{ Pa}$ )	2,15 (2,88)	3,42	3,05 (3,53)	3,88		
$2n_e k_B T$ ( $10^5 \text{ Pa}$ )	1,34	1,98	1,68	2,29		
<b>Espèce X</b>	$n_X$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )		$n_X$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )		$n_X$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	
N	4,86539	15,94286	7,33767	6,95292	13,41318	8,05229
Al	1,01626	15,08479	1,62698	1,74951	12,43326	1,73240
Cu	0,00899	0,08436	0,01303	0,01472	0,07076	0,01334
Mn	0,00070	0,01440	0,00105	0,00121	0,01195	0,00108
Mg	0,00077	0,01436	0,00123	0,00133	0,01190	0,00131
Fe	0,00091	0,01461	0,00134	0,00155	0,01220	0,00137
Si	0,00131	0,01057	0,00191	0,00212	0,00887	0,00198
N <sup>+</sup>	0,03867	0,00000	0,08867	0,04725	0,00000	0,12770
Al <sup>+</sup>	3,93091	0,99819	5,86463	5,31218	1,09780	6,51948
Cu <sup>+</sup>	0,01714	0,00055	0,02653	0,02256	0,00068	0,03023
Mn <sup>+</sup>	0,00387	0,00046	0,00587	0,00531	0,00056	0,00655
Mg <sup>+</sup>	0,00380	0,00050	0,00569	0,00519	0,00060	0,00632
Fe <sup>+</sup>	0,00366	0,00025	0,00558	0,00497	0,00030	0,00626
Si <sup>+</sup>	0,00195	0,00004	0,00303	0,00254	0,00006	0,00347
e <sup>-</sup>	4,00000	1,00000	6,00000	5,40000	1,10000	6,70000

**Tableau III.6.5** – Densités à l’ETL d’un PIL d’Al ( $\mathcal{C}_{DURAL}$ ) à  $t = 850 \text{ ns}$  dans l’air en SP et DP colinéaire à  $\Delta t_{1-2} \approx 2 \text{ ns}$ . Ces valeurs permettent les reconstructions des figures III.6.18 et III.6.19.

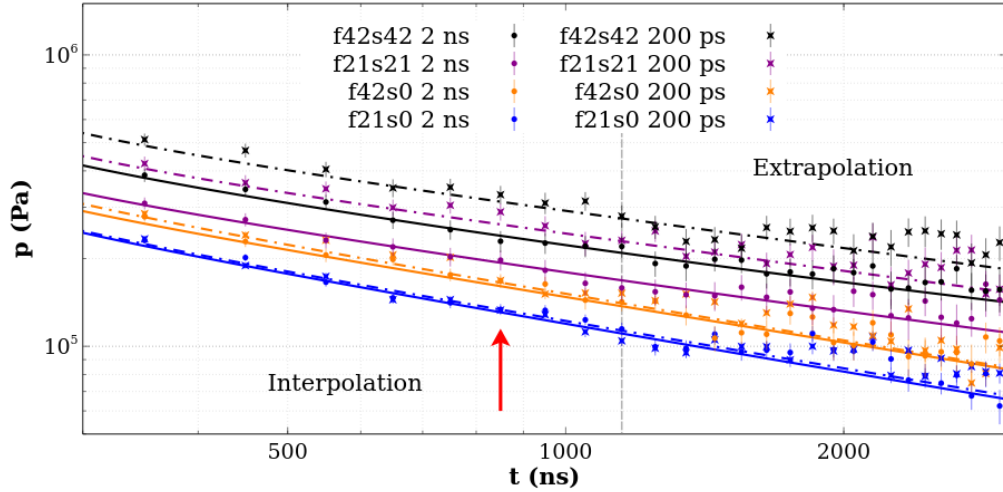


**FIGURE III.6.20** – Comparaison des évolutions temporelles de  $T$  en régime SP et DP sur Al dans l’air ambiant. La faible observabilité des transitions d’Al II aux temps longs ne permet pas d’établir une dynamique en loi de puissance.



**FIGURE III.6.21** – Comparaison des évolutions temporelles de  $n_e$  en régime SP et DP sur Al dans l’air ambiant. Aucune extrapolation n’est ici nécessaire : la valeur moyenne des densités mesurées permet d’interpoler sur toute la dynamique.

Concernant la dynamique en  $n_e$ , aucune extrapolation n'est effectuée. La valeur moyenne des densités mesurées est considérée avec son écart-type. À l'inverse des résultats de la sous-section III.6.1 en configuration perpendiculaire, la dynamique spatiale ne présente pas de saut perceptible. En effet, nous imposons ici des décalages temporels bien en deçà des capacités de déclenchement du matériel d'acquisition. Les observations relatives à la répétabilité faites pour  $T$  sont aussi valables pour  $n_e$ . D'un point de vue quantitatif, la comparaison entre  $f42s0$  et  $f21s21$  permet de constater des gains respectifs de l'ordre de 10% et 25% pour des décalages de  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns et  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps. Un gain de  $\approx 20\%$  est observé en réduisant le décalage temporel de la configuration  $f42s42$ .



**FIGURE III.6.22** – Comparaison des évolutions temporelles de  $p \approx 2n_e k_B T$  en régime SP et DP sur Al dans l'air ambiant. La qualité des signaux aux temps longs impose d'extrapoler les tendances observées aux temps courts. Les valeurs à l'instant  $t = 850$  ns (flèche rouge) sont données dans le tableau III.6.6.

Les évolutions temporelles de la pression du plasma exposées en figure III.6.22 pour chaque configuration testée permettent de résumer de manière plus globale les résultats relatifs à  $T$  et  $n_e$ . La pression est ici approximée selon l'équation :

$$p \approx 2n_e k_B T \quad (\text{Eq. III.6.2.2})$$

Nous considérons en effet un plasma respectant l'électro-neutralité dont les constituants sont majoritairement des espèces chargées. Cette approximation est justifiée dans le cas du tableau III.6.5 mais perd en validité à mesure que le PIL se recombine. Néanmoins, pour les instants [300, 3000] ns, la comparaison avec la pression à l'ETL montre que cette approche constitue une bonne approximation. Nous tenons à insister sur le fait que cette comparaison n'est qu'indicative dans la mesure où il est difficile d'estimer la fraction molaire du gaz ambiant au sein du PIL (ici  $x_{N_2}$  puisque nous considérons l'air comme étant de l'azote pur). Néanmoins, les calculs montrent que les conditions thermodynamiques obtenues par le traitement automatisé n'engendrent pas de variation significative de la pression à l'ETL avec  $x_{N_2}$ . Nous prenons ici en compte la propagation des incertitudes de la densité  $\Delta n_e$  et la température  $\Delta T$  sur celle de la pression notée  $\Delta p$ . L'équation Eq. III.6.2.2 mène à :

$$\Delta p = \left( \frac{\Delta n_e}{n_e} + \frac{\Delta T}{T} \right) p \quad (\text{Eq. III.6.2.3})$$

Les fluctuations des points expérimentaux de la figure III.6.22 dans la zone d'extrapolation (aux temps longs) sont essentiellement associées aux fluctuations de  $T$ . Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que la pression est donnée en échelle logarithmique sur la figure III.6.22. Il est possible de s'interroger sur la validité de l'extrapolation. En effet, pour les signaux SP, les écarts entre les valeurs de  $T$  mesurées et la tendance extrapolée peuvent excéder 20%. Bien que les valeurs

de pression ici affichées constituent une sous-estimation de la pression totale du plasma (écart par rapport à la pression à l'ETL de l'ordre de 40%), celle-ci ne peut être inférieure à la pression de l'environnement dans lequel le dépôt laser est effectué (ici air ambiant donc pression atmosphérique). Une étude par imagerie à gradient d'indice permettrait de discuter plus précisément l'extrapolation réalisée. Afin de fournir des détails additionnels au lecteur, nous donnons dans le tableau III.6.6 les valeurs numériques de  $T$ ,  $n_e$ ,  $p$  et leur incertitude obtenues à l'instant  $t = 850$  ns (indiqué en rouge sur la figure III.6.22).

Configuration	$\Delta t_{1-2}$ (ns)	$T \pm \Delta T$ ( $10^3$ K)	$n_e \pm \Delta n_e$ ( $10^{23}$ m $^{-3}$ )	$p \pm \Delta p$ ( $10^5$ Pa)
<i>f42s42</i>	$\approx 2$	12, 12 $\pm$ 0, 12	6, 85 $\pm$ 0, 40	2, 29 $\pm$ 0, 16
<i>f42s42</i>	$\approx 0, 2$	12, 21 $\pm$ 0, 11	9, 83 $\pm$ 0, 58	3, 31 $\pm$ 0, 24
<i>f21s21</i>	$\approx 2$	11, 81 $\pm$ 0, 13	6, 06 $\pm$ 0, 38	1, 98 $\pm$ 0, 15
<i>f21s21</i>	$\approx 0, 2$	11, 82 $\pm$ 0, 12	8, 86 $\pm$ 0, 48	2, 89 $\pm$ 0, 19
<i>f42s0</i>	$\approx 2$	11, 61 $\pm$ 0, 18	5, 20 $\pm$ 0, 19	1, 68 $\pm$ 0, 09
<i>f42s0</i>	$\approx 0, 2$	11, 48 $\pm$ 0, 17	5, 29 $\pm$ 0, 21	1, 68 $\pm$ 0, 10
<i>f21s0</i>	$\approx 2$	11, 49 $\pm$ 0, 19	4, 21 $\pm$ 0, 18	1, 34 $\pm$ 0, 09
<i>f21s0</i>	$\approx 0, 2$	11, 41 $\pm$ 0, 18	4, 23 $\pm$ 0, 22	1, 34 $\pm$ 0, 10

**Tableau III.6.6** – Tableau récapitulatif des valeurs obtenues pour  $T$ ,  $n_e$  et  $p$  à  $t = 850$  ns en régime SP et DP. Ces valeurs correspondent à la flèche rouge de la figure III.6.22.

Pour résumer, l'ensemble de ces résultats quantitatifs met en évidence un effet thermique associé à une augmentation notable de la densité électronique en configuration double impulsion. Ces deux observations sont d'autant plus nettes que le plasma initial absorbant la seconde impulsion est dense. En effet, les mesures révèlent de meilleures performances pour  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps.

### III.6.2.c.3 Microscopie d'état de surface

Nous présentons ici une étude relative à l'ablation de la cible d'aluminium dans des conditions d'éclairement rigoureusement identiques aux quantifications précédentes. Nous donnons en figures III.6.23 et III.6.24 les profondeurs relevées par microscopie opto-numérique respectivement pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns et  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps. L'incertitude de relève de profondeur est estimée selon la topologie du cratère. Le taux d'ablation indiqué résulte de la pente de la tangente à l'origine. Nous constatons que le décalage temporel entre les deux impulsions mène à la génération de deux régimes d'ablation différents. En effet, pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns, le régime d'ablation devient rapidement non-linéaire en configuration DP et nous observons la relation d'ordre suivante :

$$r_{Al}(f42s42, 2 \text{ ns}) > r_{Al}(f21s21, 2 \text{ ns}) > r_{Al}(f42s0, 2 \text{ ns}) > r_{Al}(f21s0, 2 \text{ ns}) \quad (\text{Eq. III.6.2.4})$$

En ce qui concerne  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps, nous avons :

$$r_{Al}(f42s42, 200 \text{ ps}) \approx r_{Al}(f42s0, 200 \text{ ps}) > r_{Al}(f21s21, 200 \text{ ps}) \approx r_{Al}(f21s0, 200 \text{ ps}) \quad (\text{Eq. III.6.2.5})$$

Ceci montre que nous atteignons des conditions d'absorptivité permettant de grandement réduire voire d'annuler la surablation liée au second dépôt laser. Par ailleurs, nous remarquons que  $r_{Al}(f42s0, 2 \text{ ns}) \approx r_{Al}(f42s0, 200 \text{ ps})$  et  $r_{Al}(f21s0, 2 \text{ ns}) \approx r_{Al}(f21s0, 200 \text{ ps})$ . Ceci conforte les remarques relatives à la répétabilité ainsi qu'à la qualité de l'alignement.

Les topologies de cratères de la figure III.6.25 sont obtenus pour 300 dépôts laser en régime SP et DP. Ce nombre de tirs est ici choisi car il satisfait pour la plupart des configurations expérimentales la linéarité d'ablation et permet d'obtenir des profils assez profonds pour permettre une étude plus détaillée. Cette figure permet de compléter les remarques faites pour les figures III.6.23 et

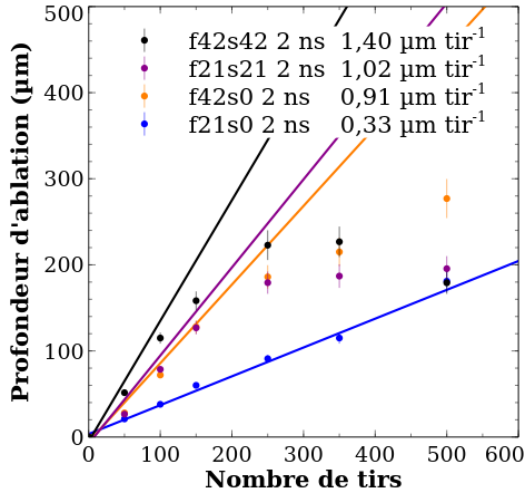


FIGURE III.6.23 – Profondeurs d’ablation mesurées pour toutes les configurations à  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns. Le taux d’ablation correspondant est indiqué sur la légende.

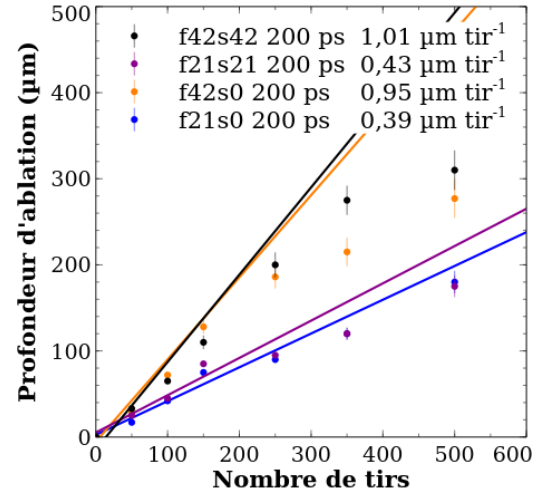


FIGURE III.6.24 – Profondeurs d’ablation mesurées pour toutes les configurations à  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps. Le taux d’ablation correspondant est indiqué sur la légende.

III.6.24. En effet, au delà de la profondeur ablatée, nous remarquons ici que la topologie du cratère est elle aussi modifiée. En faisant les hypothèses de linéarité d’ablation et d’axisymétrie, nous pouvons estimer le volume ablaté par tir. Nous obtenons ici  $V_{Al}(f42s42, 2 \text{ ns}) \approx 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ tir}^{-1} \approx 2V_{Al}(f42s42, 200 \text{ ps})$  et  $V_{Al}(f21s21, 2 \text{ ns}) \approx 5 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ tir}^{-1} \approx 2V_{Al}(f21s21, 200 \text{ ps})$ . Malgré les hypothèses simplificatrices effectuées, cela montre que pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns les deux dépôts laser mènent à deux ablations successives de la surface alors que pour  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps, le plasma de l’impulsion  $f$  est opaque à l’impulsion  $s$ . Bien que le signal émis soit proportionnel à la masse, et par extension au volume ablaté, il apparaît ici que réexciter le PIL permet d’obtenir des niveaux de signaux supérieurs en réduisant la quantité de matière ablatée ce qui ne peut avoir lieu que si la température a augmenté.

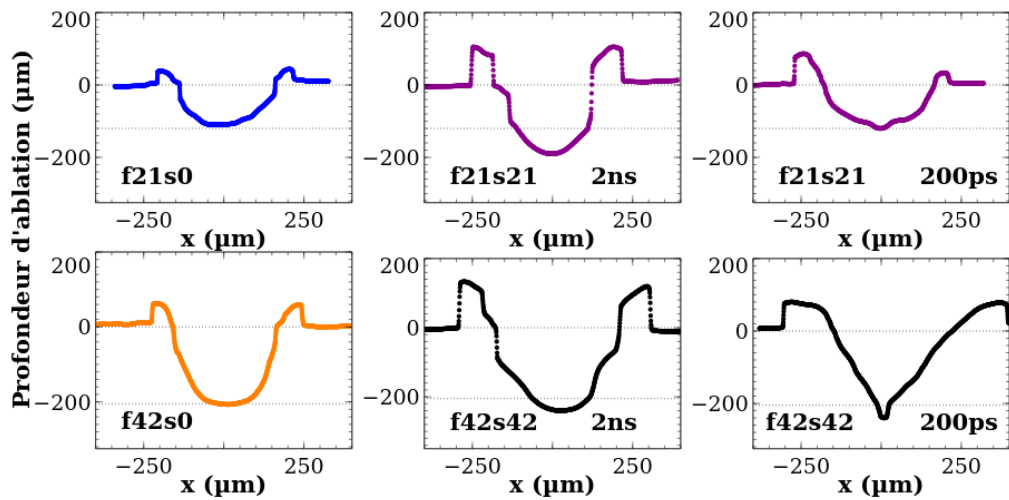


FIGURE III.6.25 – Topologies des cratères résultant de 300 dépôts laser en configuration SP et DP. Le code couleur est identique à celui des figures précédentes. Les lignes horizontales indiquent la profondeur relevée en SP.

### III.6.2.d Densité électronique et ablation sur W

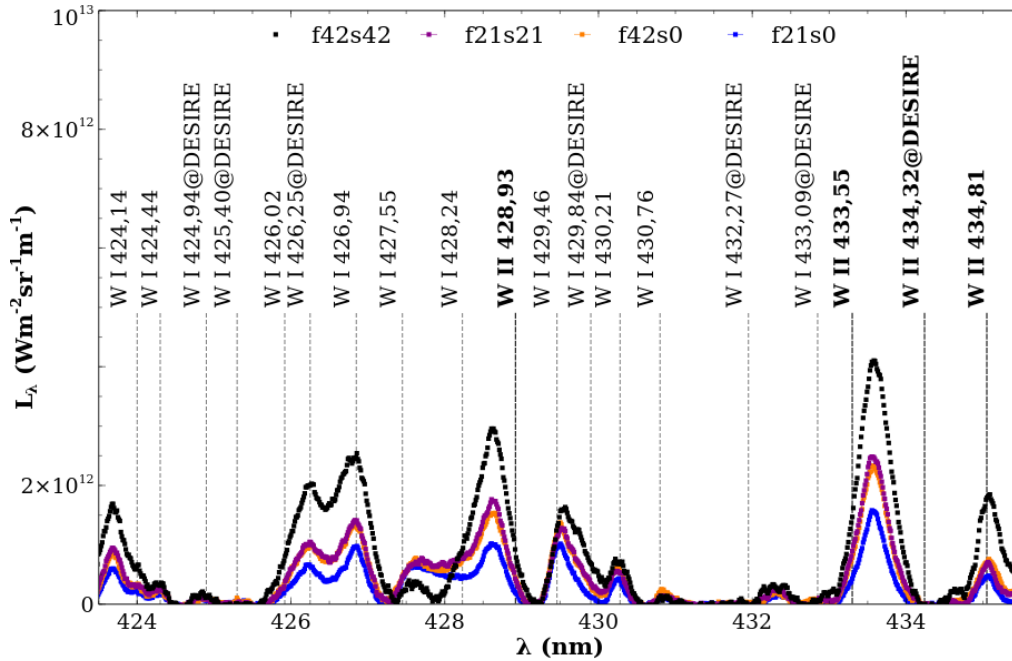
La même étude est menée sur tungstène. Nous présentons dans les paragraphes suivants les spectres observés ainsi que les transitions étudiées. L'analyse développée n'est pas aussi détaillée que celle présentée pour l'aluminium. Nous justifions ainsi un diagnostic qualifié de "semi-quantitatif". En clôture de ce chapitre, nous discutons les taux d'ablation mesurés par microscopie selon les configurations expérimentales adoptées.

#### III.6.2.d.1 Diagnostic plasma semi-quantitatif

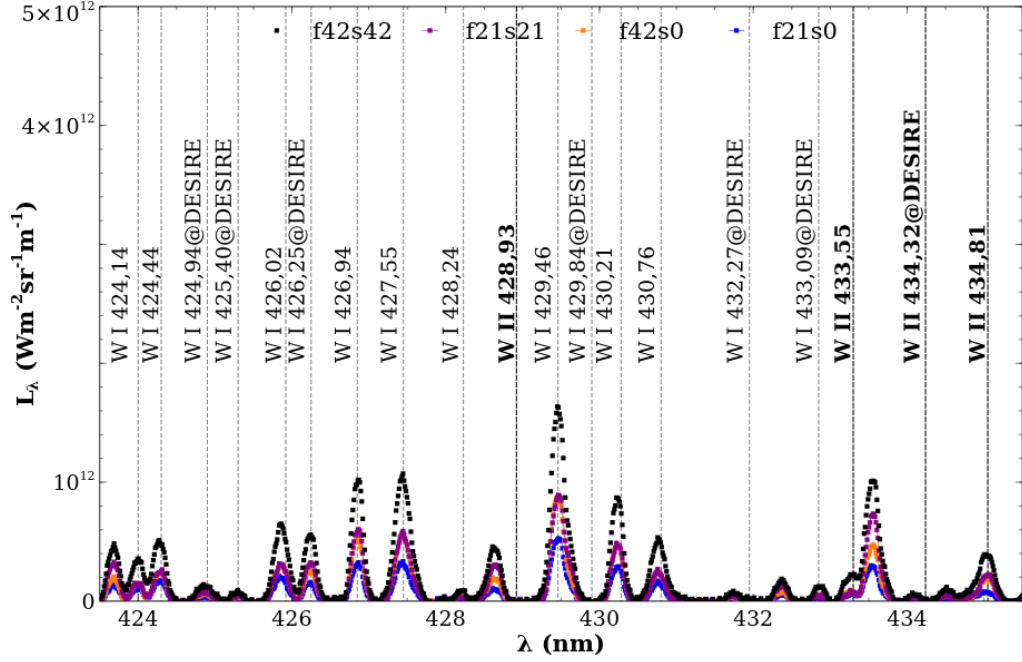
L'intervalle [423,5, 435,5] nm a déjà été étudié à l'aide d'impulsions nanosecondes dans la section III.4.2 du chapitre III.4 (voir figure III.4.14). Cet intervalle présente l'avantage de permettre une identification assez détaillée en plus de contenir les quatre transitions isolées utilisées pour l'étude. Bien que celles-ci soient données dans le tableau III.4.2, nous les redonnons dans le tableau III.6.7. Nous donnons les spectres caractéristiques obtenus sur cet intervalle en SP et DP pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns à  $t = 250$  ns (figure III.6.26) et à  $t = 1550$  ns (figure III.6.27).

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	$\omega_{ki}$ (pm)	Réf.
W I	426,94	$3,04 \times 10^6$	0,36591	3,26913	7,0	5,0	6,34	[173][230]
W I	429,46	$1,24 \times 10^7$	0,36591	3,25208	7,0	5,0	5,13	[173][230]
W I	430,21	$3,6 \times 10^6$	0,36591	3,24705	7,0	7,0	3,3	[173][230]
W I	430,76	$5,4 \times 10^6$	2,45811	5,33555	11,0	11,0	6	[94][173]

**Tableau III.6.7** – Tableau récapitulatif des transitions du tungstène étudiées dans le cadre des manipulations DP en configuration colinéaire. Les facteurs d'impact sont donnés tels que  $n_{e0} = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  (neutres).



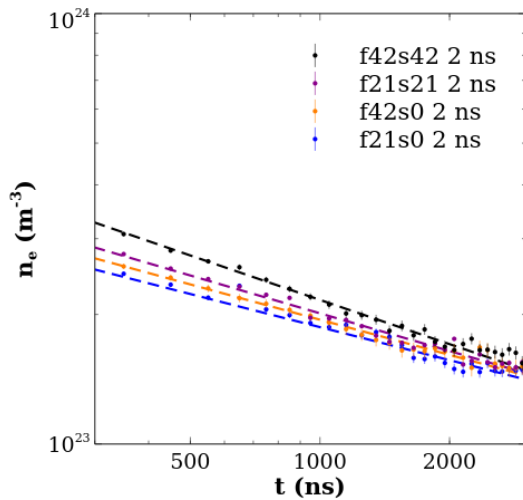
**FIGURE III.6.26** – Comparaison des signaux nets obtenus sur W dans l'air ambiant en régimes SP et DP colinéaire. Ces observations sont réalisées en conditions optimales de coaxialité et pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns.  $t = 250$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.



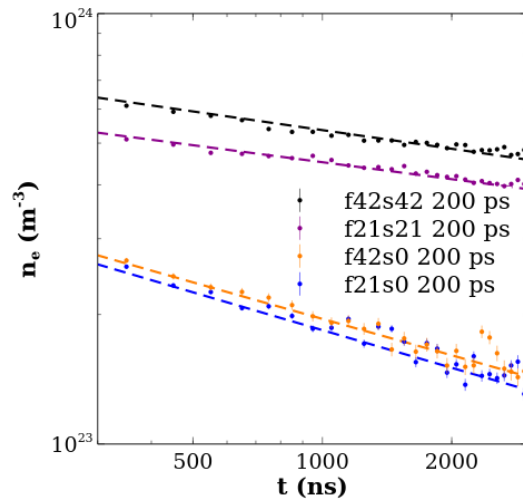
**FIGURE III.6.27** – Comparaison des signaux nets obtenus sur W dans l’air ambiant en régimes SP et DP colinéaire. Ces observations sont réalisées en conditions optimales de coaxialité et pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns.  $t = 1550$  ns. Intégration temporelle : 100 ns.

Nous constatons la présence de transitions non caractérisées, à notre connaissance, dans la littérature. Celles-ci sont observées à  $\lambda = 423,67$  nm,  $\lambda = 427,61$  nm,  $\lambda = 428,62$  nm,  $\lambda = 432,28$  nm,  $\lambda = 433,58$  nm et  $\lambda = 434,63$  nm. Nous montrons les spectres à ces deux instants car ces transitions sont probablement ioniques. En effet, celles-ci sont caractérisées par une forte émergence aux premiers instants puis une dynamique forte de disparition au fur et à mesure de la recombinaison. Il s’ajoute à cela que ces transitions sont peu visibles sur le spectre en régime nanoseconde de la figure III.4.14 obtenu à des niveaux d’éclairement bien inférieurs. Ce paragraphe fait référence à une approche semi-quantitative dans la mesure où l’unique transition ionique formellement identifiée (W II 434,81 nm, dans DESIRE [236]) n’a pas permis d’estimer une température à l’aide d’un DSB. De plus, les 4 transitions étudiées présentent des niveaux émetteurs trop proches pour tenter un DB. Seules des relèves d’élargissement au cours de la recombinaison sont donc possibles. Nous donnons en figures III.6.28 et III.6.29 les dynamiques obtenues de la même manière que pour Al (voir sous-section III.6.2.a) respectivement pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns et  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps.

La réduction du décalage temporel entraîne une modification notable de la densité électronique. Pour  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps, la dynamique de recombinaison semble plus lente après absorption. Cette réponse du PIL de W est conforme à ce qui est observé sur Al. Néanmoins il semble que cet effet soit ici encore plus prononcé. Au delà des dynamiques obtenues en relatif, il convient toutefois de rester prudent quant aux quantifications absolues de  $n_e$ . En effet, seules quatre (contre douze sur Al) transitions servent ici au relevé d’élargissement. Cela signifie que l’écart-type permettant d’effectuer une première évaluation de l’erreur commise est obtenu sur une statistique faiblement échantillonnée. Il s’ajoute à cela que W présente des transitions faiblement élargies. Cela signifie que la sensibilité de relève est inférieure aux relèves sur Al. De manière plus générale, la qualité d’alignement est toujours visible sur les relèves d’élargissement ( $n_e(f21s0, 2 \text{ ns}) \approx n_e(f21s0, 200 \text{ ps})$  et  $n_e(f42s0, 2 \text{ ns}) \approx n_e(f42s0, 200 \text{ ps})$  à tout instant). D’un point de vue quantitatif, nous constatons à  $t = 350$  ns des gains à énergie fixée (comparaison de  $f21s21$  et  $f42s0$ ) de l’ordre de 10% et 90% respectivement pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns et  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps. Nous concluons donc que le processus d’absorption semble plus efficace sur W que sur Al. Afin de confirmer cela, il serait intéressant de multiplier les intervalles spectraux d’étude afin d’établir les dynamiques en température.



**FIGURE III.6.28** – Évolutions temporelles de  $n_e$  en régimes SP et DP sur W dans l'air ambiant pour  $\Delta t_{1-2} \approx 2$  ns.



**FIGURE III.6.29** – Évolutions temporelles de  $n_e$  en régimes SP et DP sur W dans l'air ambiant pour  $\Delta t_{1-2} \approx 200$  ps.

### III.6.2.d.2 Microscopie d'état de surface

Nous clôturons ce dernier chapitre avec la présentation d'une étude de l'ablation du tungstène sous impulsions picosecondes en régimes SP et DP. D'un point de vue global, il convient d'indiquer que le processus d'ablation de W est fondamentalement différent de celui observé sur Al. En effet, comme nous l'avons observé en figure III.4.3 sur couche mince de W, le tungstène massif semble se comporter de manière similaire. Nous exposons en figure III.6.30 une observation réalisée par microscopie opto-numérique d'un cratère obtenu sur W à la suite de 250 impulsions en configuration  $f42s0$ . Le profil associé à la ligne horizontale orange est affiché en figure III.6.31. Nous précisons que les surablations (au nombre de 3 sur le profil de la figure III.6.31) ici obtenues au fond du cratère ne sont pas liées à la répartition spatiale d'énergie du faisceau. En effet, sur W, les différents cratères observés selon la configuration et le nombre de tirs, présentent des surablations dont la position est complètement aléatoire. Il s'ajoute à cela que les profils de la figure III.6.25 sur aluminium sont obtenus rigoureusement dans les mêmes conditions expérimentales. Ceci prouve que cette réponse au flux laser qui engendre aléatoirement des sous-caractères est propre au tungstène.

Étant donné la distribution aléatoire des cratères secondaires, il n'est pas possible d'envisager un traitement numérique. La relève manuelle est réalisée tel qu'indiqué en figure III.6.31. La procédure d'obtention de ces valeurs est la suivante. Nous considérons une altitude de base associée à la cote en pied de couronne de redéposition ( $z = 0$ , en pointillés). La profondeur est déterminée en considérant une altitude moyenne en fond de cratère ( $z = -30 \mu\text{m}$ , en pointillés gras). L'estimation de ce niveau inférieur moyen peut s'avérer délicate, notamment à faible nombre de tirs lorsque la topologie se montre très irrégulière. Étant donné ces considérations, nous ne fournissons pas ici d'incertitude sur les mesures qui suivent. Les taux d'ablation ne peuvent être déduits à l'aide de la tangente à l'origine étant donné la faible précision des mesures. À ce titre, nous faisons ici l'hypothèse d'ablation linéaire pour toutes les relèves. Cette approche est plus recevable sur W que sur Al dans la mesure où les taux d'ablation du tungstène sont généralement un ordre de grandeur inférieurs [292]. Nous considérons donc que le taux d'ablation pour une configuration donnée est la moyenne des taux estimés à partir des différents cratères étudiés dans cette configuration. Nous n'étendons pas ces valeurs à l'estimation du volume ablaté dans la mesure où l'hypothèse d'axisymétrie n'est ici pas envisageable étant donné la géométrie aléatoire mise en évidence plus haut.

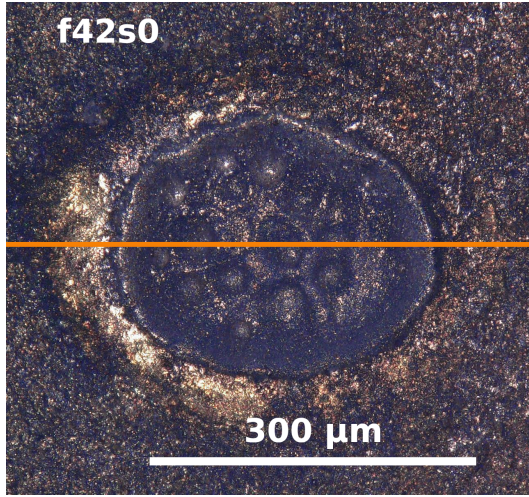


FIGURE III.6.30 – Cliché par microscopie optique numérique d'un cratère obtenu sur W résultant de 250 impulsions en configuration  $f_42s_0$ . La ligne orange est associée au profil de la figure III.6.31.

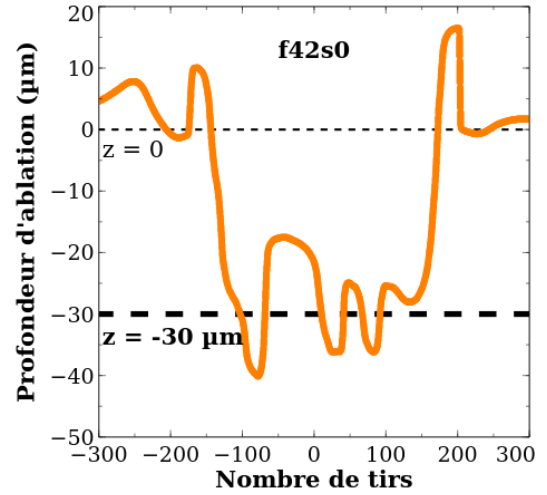


FIGURE III.6.31 – Profil d'ablation d'un cratère obtenu sur W résultant de 250 impulsions en configuration  $f_42s_0$ . Nous notons la présence de trois creusements secondaires de surablation.

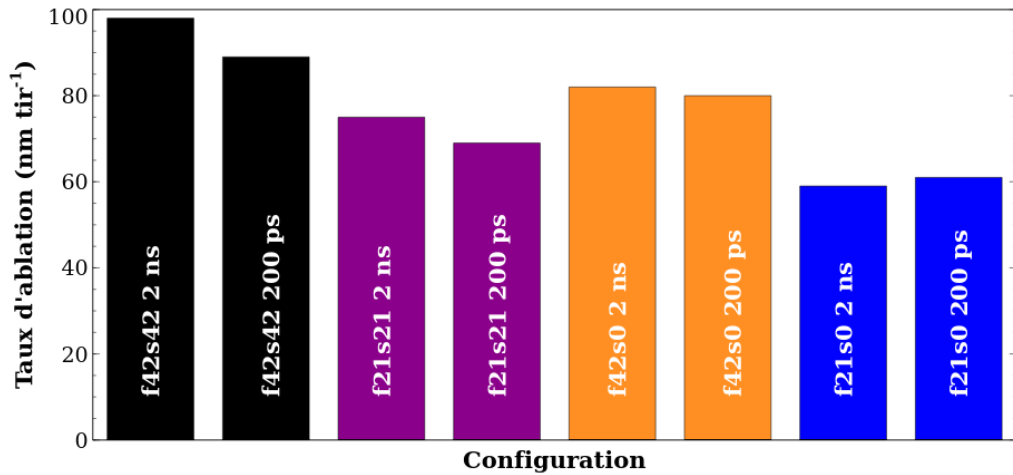


FIGURE III.6.32 – Diagramme des taux d'ablation obtenus sur W en régimes SP et DP.

Chaque valeur donnée en figure III.6.32 résulte de l'étude à minima de cinq cratères par configuration pour des nombres de tirs compris entre 50 et 500. Malgré les difficultés de relèvement propres au tungstène, certaines relations d'ordre sont vérifiées. En effet, nous avons :

$$r_W(f_42s_42, 2 \text{ ns}) > r_W(f_21s_21, 2 \text{ ns}) > r_W(f_42s_0, 2 \text{ ns}) > r_W(f_21s_0, 2 \text{ ns}) \quad (\text{Eq. III.6.2.6})$$

Néanmoins, il est difficile d'attribuer sans équivoque une réduction significative du taux d'ablation à la diminution de  $\Delta t_{1-2}$ . En effet, nous constatons des réductions respectives de  $\approx 10\%$  et  $\approx 8\%$  pour les configurations  $f_42s_42$  et  $f_21s_21$  en passant de  $\Delta t_{1-2} \approx 2 \text{ ns}$  à  $\Delta t_{1-2} \approx 200 \text{ ps}$ . Ces pourcentages sont similaires à ceux constatés pour les comparaisons DP et SP ( $f_42s_42$  avec  $f_42s_0$  et  $f_21s_21$  avec  $f_21s_0$ ) à  $\Delta t_{1-2} \approx 200 \text{ ps}$ . À ce titre, les relèvements ici présentés ne permettent pas de dresser de conclusion sans mesures additionnelles. Afin de consolider les tendances constatées, une approche statistique sur un plus grand nombre de cratères permettrait d'affiner les valeurs moyennes de la figure III.6.32 et ouvrirait la voie à une interprétation plus solide.



**En bref.** La configuration coaxiale présentée en détail dans cette dernière section présente deux avantages techniques. Elle ne nécessite qu'une seule source laser et présente des caractéristiques géométriques très favorables à une intégration en tokamak. Néanmoins, la mise en place d'une ligne à retard exige une minutie particulièrement élevée et décuple le nombre de paramètres expérimentaux (coaxialité micrométrique, décalage temporel, énergie totale, ratio d'énergie dans chaque branche, etc.). Dans le cadre de l'étude présentée ici, nous fixons l'énergie totale à 84 mJ, 42 mJ et 21 mJ et nous imposons un ratio d'énergie par branche de 50%/50%. Cette approche permet d'effectuer deux types de comparaisons intéressantes :  $f42s42$  avec  $f42s0$  et  $f21s21$  avec  $f21s0$  (influence de la seconde impulsion en fonction de  $\Delta t_{1-2}$ ) ainsi que  $f21s21$  avec  $f42s0$  (influence d'un double dépôt à énergie totale fixée). La quantité d'informations à traiter impose l'usage d'outils numériques. Malgré une étude moins poussée, les observations sur tungstène semblent mener aux mêmes conclusions que celles effectuées sur aluminium. En imposant une coaxialité très rigoureuse, nous montrons qu'imposer un décalage temporel  $\Delta t_{1-2} = (200 \pm 5)$  ps permet des modifications significatives des caractéristiques thermodynamiques du PIL en régime DP. Ces modifications entraînent un gain net du niveau de signal et l'émergence de transitions non visibles en SP sans engendrer d'endommagement supplémentaire de la surface éclairée. Pour une source picoseconde donnée, nous montrons donc ici qu'un double dépôt laser selon un protocole expérimental précis permet de grandement améliorer l'émission comparativement à un unique dépôt de même énergie totale.

## Conclusions et perspectives



---

## Bilan

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent au sein de problématiques académiques et fondamentales mais aussi industrielles, techniques et technologiques. Le principal objectif de cette thèse est de contribuer au diagnostic d'éléments légers en matrice lourde. La capacité de mesure qui en résulte est particulièrement convoitée dans le domaine du nucléaire, en particulier celui de la fusion. Dans le cadre d'une forte collaboration avec le CEA, nous nous sommes intéressés à la rétention de l'hydrogène et/ou de ses isotopes au sein d'alliages métalliques. Ce type de mesure est particulièrement complexe à réaliser pour plusieurs raisons. En effet, le profil de concentration caractéristique présente généralement un gradient très fort ainsi que des concentrations nominales relativement faibles. Cela impose d'effectuer une observation spectroscopique à l'aide d'un unique dépôt laser. Ceci induit une forte dépendance des signaux collectés vis-à-vis de l'état de surface, de l'historique de l'échantillon et de l'environnement ambiant. La séparation isotopique impose une résolution spectrale élevée en plus d'un faible élargissement Stark. Ces deux conditions pilotent le choix des matériels utilisés mais aussi les conditions d'observation. L'interaction laser-matière peut induire des effets thermiques au sein du métal de rétention. Ceci entraîne, par thermodiffusion, une intégration spatiale non souhaitée du signal émis par l'élément léger sondé. Enfin, des effets de matrice, aussi favorisés par des impulsions longues, peuvent être constatés. En effet, selon la matrice métallique, les réponses au flux laser du métal et du léger peuvent varier à charge fixée.

Une étude bibliographique aussi exhaustive que possible a permis d'établir une stratégie scientifique la plus à même de répondre aux difficultés mentionnées dans le paragraphe précédent. Les informations collectées ont débouché sur deux directions de recherche complémentaires.

### ■ Travaux de simulation

Pour l'étude d'alliages complexes, nous avons développé l'outil de diagnostic **MERLIN**. À partir d'une systématisation du calcul de composition à l'ETL couplé aux équations du transfert radiatif, l'émission d'un PIL dans des conditions thermodynamiques fixées est simulée. Les sorties sont fortement dépendantes des coefficients d'Einstein et des paramètres d'élargissement Stark. Nous avons aussi entrepris le développement d'un code modélisant le processus d'absorption de photons laser par un milieu ionisé : **THERMOPiLAE**. Ce dernier permet d'aller plus loin dans l'interprétation de certains des résultats expérimentaux mis en évidence.

### ■ Travaux expérimentaux

Conjointement aux études spectrales, nous avons mis en œuvre des expériences d'imagerie à gradient d'indice et plus particulièrement d'**imagerie Schlieren**. Cette technique nous a permis de caractériser précisément la dynamique d'expansion de PIL de W et Al en régime ps. Une étude transversale de l'émission de **W, Al et Be** en régime ps sous argon à pression atmosphérique autour des principales transitions de la série de Balmer a permis d'orienter l'ensemble des autres observations. Des **profilométries élémentaires sur PFC** (métaux divers, base W) en régimes ps et ns ont été réalisées en laboratoire et dans le **tokamak WEST (CEA Cadarache)**. Les influences de l'environnement d'analyse, du profil de charge en léger et de l'éclairement laser ont été testées en régime ns en laboratoire sur des cibles d'**aluminium deutérées**. La détection et la **quantification du tritium** inclus dans une cible de Pd-Ti-Si a été réalisée au **CEA Saclay** en régime ns sous argon à pression atmosphérique. Enfin, une campagne d'expériences DP sur Al et W a été menée dans le but d'optimiser l'émission du rayonnement collecté. Une première série de mesures a été effectuée dans une configuration **DP ps-ns orthogonale**, où nous avons mis en évidence une modification notable de la dynamique de recombinaison du PIL pour des décalages temporels supérieurs à 150 ns. Dans les conditions testées, l'absorptivité maximale constatée est voisine de 0,5. La seconde série de mesures a été réalisée dans une configuration **DP ps-ps coaxiale** compatible avec une intégration tokamak. Pour des décalages temporels inférieurs à 2 ns, nous avons montré des augmentations de  $n_e$  et  $T$ . Il semble que l'absorptivité s'approche de l'unité compte tenu des profils d'ablation obtenus.

## Perspectives

Nous énumérons ici quelques points (non exhaustifs) relatifs à la continuité des travaux développés durant cette thèse. L'ordre de ces points n'est pas nécessairement corrélé à un ordre de priorité.

En ce qui concerne les aspects simulation, les points suivants nous paraissent importants.

1. Nous utilisons actuellement une version stable et optimisée de MERLIN obtenue à l'issue de plusieurs mois de débogage. Néanmoins, son développement est encore à un stade partiel. En effet, nous développons actuellement une version *beta* dans laquelle la prise en charge de l'émission moléculaire basée sur les données de HITRAN (*HIgh resolution TRANsmission*) [264] est supportée.
2. Nous travaillons en parallèle sur la mise en place d'une base de données centralisant l'ensemble des paramètres d'élargissement disponibles. L'utilisation de cette base permettra, à terme, de tenir compte de l'auto-absorption de manière systématique.
3. Par ailleurs, nous avons conçu un réacteur permettant de générer un arc stabilisé par parois. Ce dernier, dénommé ASTRAW (Arc Stabilisé pour la mesure des Transitions RAdiatives de W) est dédié à la détermination de probabilités d'émission spontanée de W. Nous disposons actuellement d'un code d'optimisation en raie par raie permettant de déterminer de manière dynamique la valeur de  $A_{ki}$  pour chaque transition identifiée. Le couplage de tous ces aspects permettra d'assurer une continuité du développement et d'améliorer de manière significative nos capacités analytiques sur des alliages complexes.
4. Conjointement, en collaboration avec l'équipe de HPC (*High Performance Computing*) du laboratoire, nous allons vers une implantation de schémas cinétiques au sein de modélisations CFD hautement parallèles à maillages adaptatifs. En effet, l'implantation de processus chimiques dans le code YALES2 développé par Moureau *et al.* [225] est quasiment achevée. Ceci ouvre la porte à une campagne expérimentale de validation. Nous pensons par exemple à la fidélité des modélisations de l'aérodynamique par imagerie à gradient d'indice mais aussi de la répartition spatiale en espèce par imagerie spectrale.

Les principales perspectives concernant les aspects expérimentaux sont les suivantes.

1. En effet, dans la continuité des travaux présentés dans ce mémoire et dans l'objectif le plus direct de l'inventaire tritium en tokamak à court ou moyen terme, il est primordial de sonder D ou T en régime ps afin de réduire autant que possible la thermodiffusion radiale et longitudinale à l'axe optique laser. Bien entendu, cela complexifie la mesure puisque la quantité totale d'éléments légers susceptible de contribuer au signal observé est réduite.
2. Toujours dans l'objectif d'améliorer la capacité de mesure, il est nécessaire d'approfondir les études DP sur W afin de compléter les observations préliminaires effectuées durant cette thèse. En effet, la réalisation d'études poussées telles que celles présentées sur Al en configurations orthogonale et coaxiale permettrait d'aller plus loin dans notre interprétation. Par ailleurs, une analyse paramétrique généralisée permettrait d'établir des conditions opératoires idéales pour un matériau donné.
3. Durant cette thèse, nous avons travaillé sur la conception d'une chambre et d'un chemin optique sous vide permettant d'effectuer des observations dans le VUV (non reporté dans ce mémoire). Cette chambre est actuellement fonctionnelle et sera exploitée dans les mois prochains. En effet, nous disposons de moyens d'acquisition mais aussi de calibration compatibles avec cette région spectrale. L'intérêt de travailler à basse longueur d'onde est bien entendu de s'intéresser à la série de Lyman de H, D ou T caractérisée par des coefficients d'Einstein bien supérieurs et des niveaux émetteurs de plus faible énergie. Les limites de détection sont par conséquent bien plus faibles. Cela permettra, en plus d'optimiser la détection en régime ps et très probablement d'opérer avec des impulsions UV, d'aller vers un diagnostic *in situ* en conditions de tokamak en opération.

---

Dans le cadre d'une vision à plus long terme, nous travaillons actuellement sur l'injection d'impulsions ps dans des fibres optiques. Si le fibrage haute puissance représente aujourd'hui une limite technologique (la tenue au flux des fibres actuelles limite les possibilités opératoires), des solutions alternatives sont envisagées. En effet, de la séparation de faisceau (impliquant néanmoins une déformation du profil temporel de l'impulsion) permettrait de réaliser un diagnostic SP ou DP dans un tokamak en régime ps à l'aide d'un bras robotisé de type AIA. Ces aspects seront développés dans les mois et années à venir au travers de projets nationaux et européens tels que PADAWAN (*Pulsed-laser Activated Detritiation under Water for fusion/fission tritiated materials*) et TITANS (*Tritium Impact and Transfer in Advanced Nuclear reactorS*) qui est la suite du projet TRANSAT (*TRANSversal Actions for Tritium*).



---

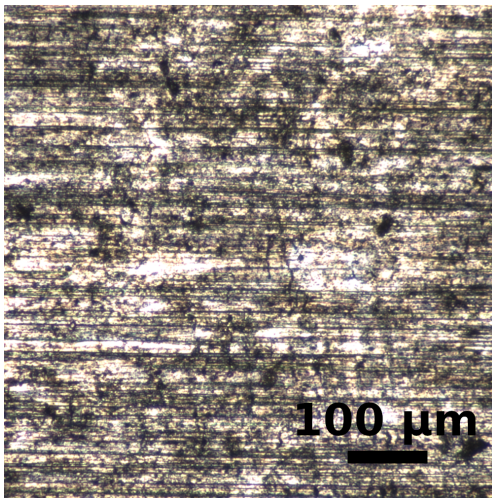
# Annexes



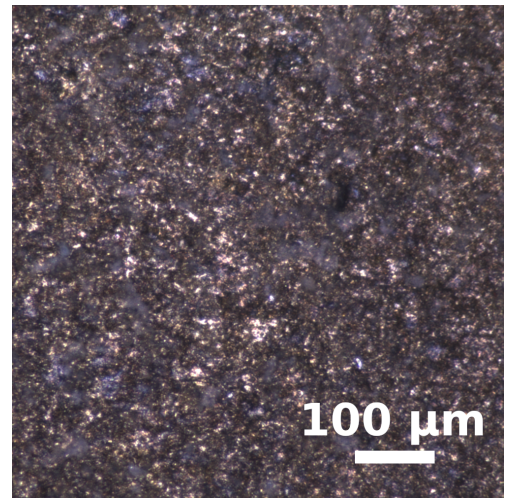


## État de surface des échantillons étudiés

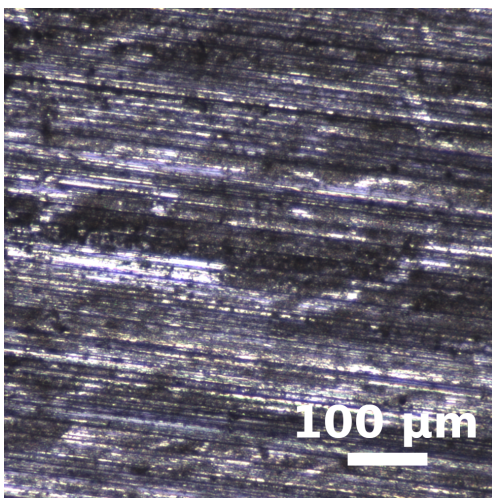
Pour la plupart des échantillons étudiés, une étude MEB (certains clichés sont visibles dans ce mémoire) permet d'estimer une valeur de la rugosité. Celle-ci n'est pas systématiquement un paramètre clé : lorsque cela est possible, un polissage laser préalable à l'acquisition est réalisé.



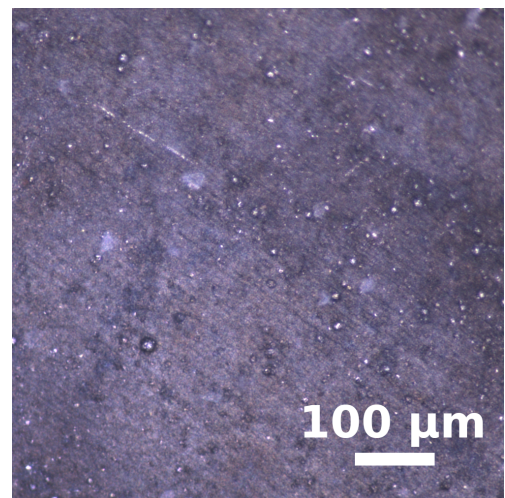
**FIGURE A.1** – Cliché microscopique de l'état de surface du DURAL de composition  $\mathcal{C}_{DURAL} \approx (0,934\text{Al}, 0,04\text{Cu}, 0,007\text{Mn}, 0,007\text{Mg}, 0,007\text{Fe}, 0,005\text{Si})$  et de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y \approx 10 \mu\text{m}$ .



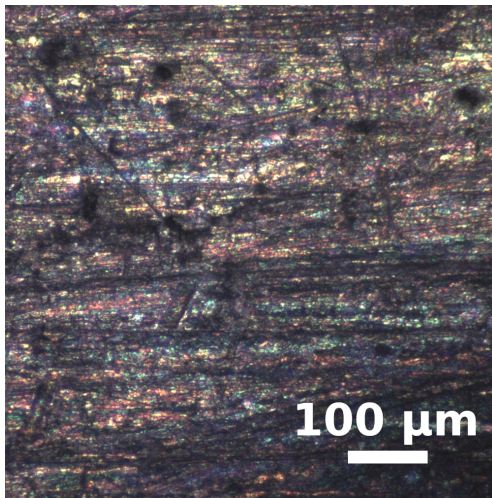
**FIGURE A.2** – Cliché microscopique de l'état de surface du tungstène ITER de composition  $\mathcal{C}_{W,ITER}$  et de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y \approx 15 \mu\text{m}$ .



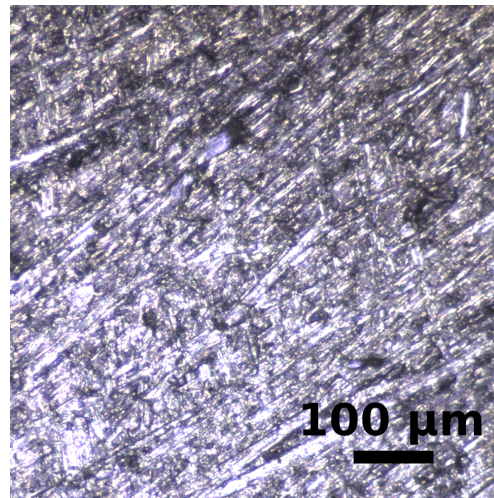
**FIGURE A.3** – Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon de Be de composition  $\mathcal{C}_{Be}$  et de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y \approx 10 \mu\text{m}$ .



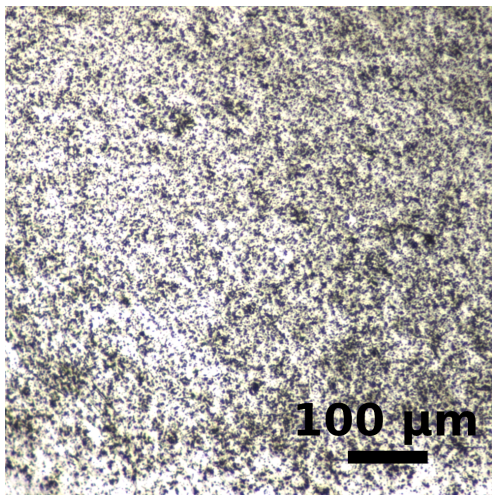
**FIGURE A.4** – Cliché microscopique de l'état de surface du tungstène déposé par PVD (se référer à la sous-section III.4.1.a) de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y \approx 3 \mu\text{m}$ .



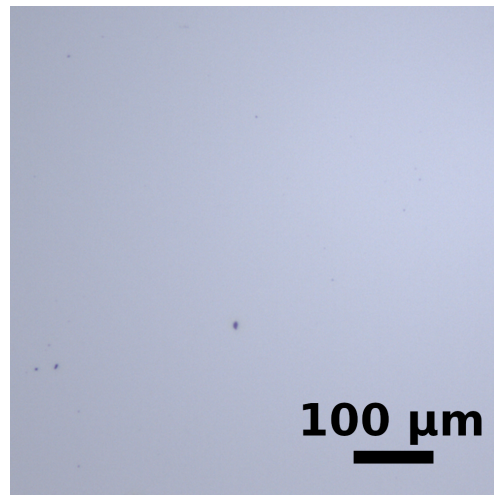
**FIGURE A.5** – Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon  $MB_4$  (se référer à la sous-section III.4.2.a) de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y \approx 10 \mu\text{m}$ .



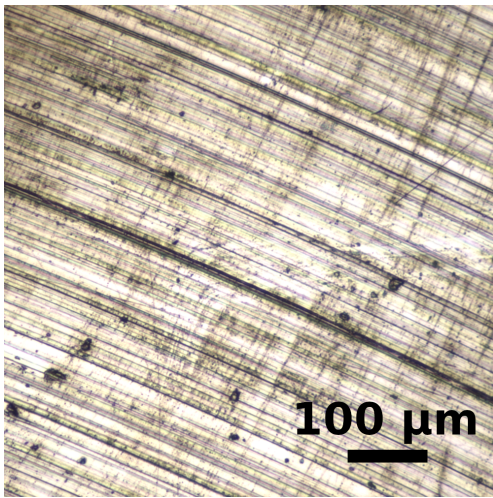
**FIGURE A.6** – Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon  $Al_{IT}$  (se référer à la sous-section III.5.1.b) de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y \approx 20 \mu\text{m}$ .



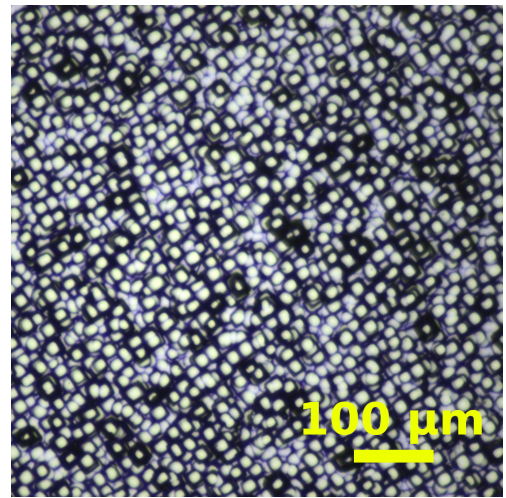
**FIGURE A.7** – Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon  $Al_{FI}$  (se référer à la sous-section III.5.1.b) de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y \approx 5 \mu\text{m}$ .



**FIGURE A.8** – Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon de silicium de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y < \approx 1 \mu\text{m}$ .



**FIGURE A.9** – Cliché microscopique de l'état de surface de l'échantillon de TA6V de composition  $\mathcal{C}_{TA6V} \approx (0,862\text{Ti}, 0,102\text{Al}, 0,036\text{V})$  et de rugosité moyenne  $R_x \approx R_y \approx 5 \mu\text{m}$ .



**FIGURE A.10** – Cliché microscopique de l'état de surface d'un échantillon de Pd-Ti/D-Si. Nous supposons ici qu'une implantation en D mène à un état de surface similaire celle de l'échantillon tritié (Pd-Ti/T-Si) étudié dans la section III.5.2. La rugosité moyenne est estimée à  $R_x \approx R_y \approx 5 \mu\text{m}$ .



# Imagerie par Schlieren thermique d'un PIL d'air

Cette annexe vise, dans une approche qualitative, à fournir des éléments de compréhension du processus de claquage dans l'air ambiant. En effet, nous comparons la morphologie du PIL ainsi que son front de choc en faisant varier la densité de flux laser. Nous modifions  $\varphi_{las}$  de deux manières différentes.

- Dans un premier temps, des lentilles plano-convexes de distances focales différentes sont testées en fixant l'énergie moyenne de l'impulsion incidente (paragraphe B.1).
- Dans un second temps, nous faisons varier  $E_{las}$  en gardant une seule et même lentille (paragraphe B.2).

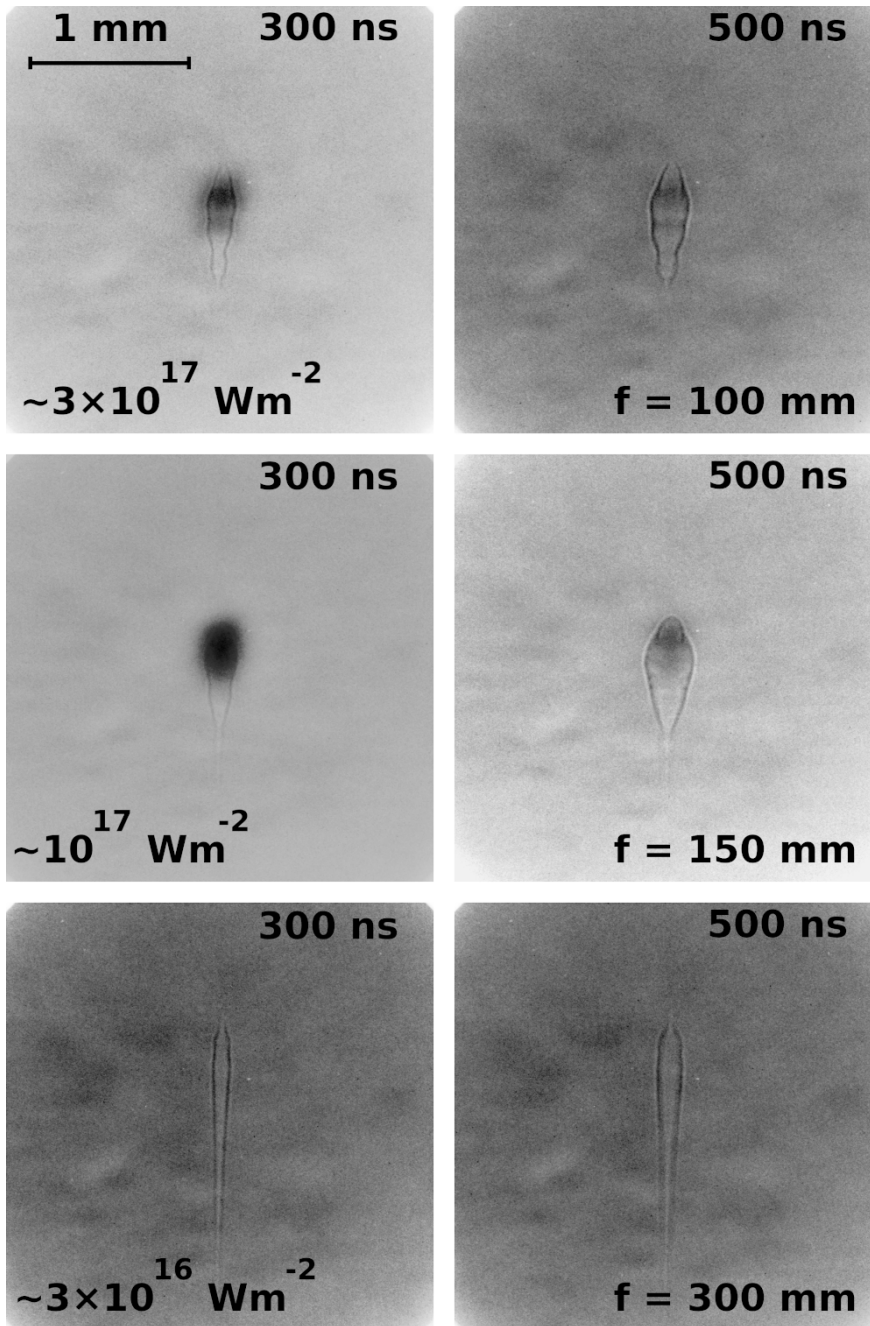
Bien que les images acquises à l'aide de cette technique d'imagerie soient exploitables sans retouche, l'ensemble des images présentées dans ce qui suit a subi des traitements. En effet, afin d'améliorer davantage le rendu visuel, nous procédons à une égalisation de l'histogramme sur 256 niveaux de gris. Nous appliquons ensuite la LUT (*LookUp Table*) **Greys** tirée des palettes de couleurs du module `matplotlib` reconditionnée afin de correspondre aux 256 niveaux de l'égalisation. Ce procédé très simple permet de gagner en contraste et de grandement faciliter l'application de méthodes numériques d'exploitation d'images (voir sous-section III.2.2.b).

## B.1 Influence de la distance focale à énergie fixée

Nous comparons en figure B.1 l'influence de la distance focale sur la géométrie du PIL. La description est faite de bas en haut pour des valeurs de  $\varphi_{las}$  croissantes. Le premier instant observé est assez tardif (300 ns). En effet, avant ce délai, l'émission du PIL, même en gaz, est trop intense par rapport à celle de la source thermique de fond. Il en résulte un contraste médiocre ne permettant aucune observation de gradients d'indice. Bien que largement estompé, cet effet est encore perceptible sur les images choisies. En effet, nous remarquons une zone sombre synonyme d'un manque de contraste au niveau du *waist* au premier instant pour  $\varphi_{las} \approx 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  et  $\varphi_{las} \approx 3 \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ .

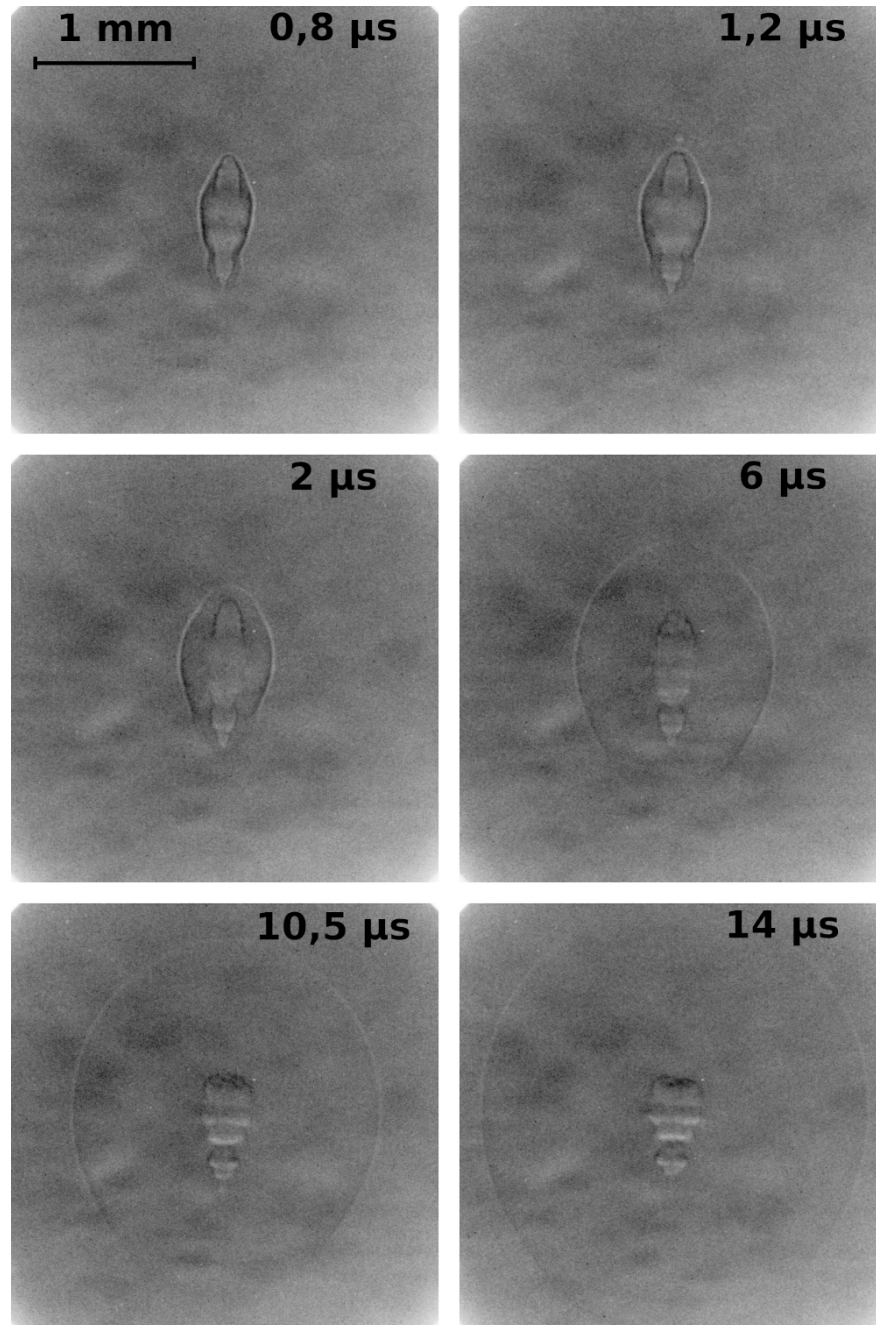
De manière qualitative, nous remarquons que la géométrie du PIL à 300 ns est d'autant plus rectiligne que la focale est grande. D'autre part, la zone sombre de pauvre contraste synonyme de très forte émission est d'autant plus restreinte que la focale est courte. Nous identifions ici la position du *waist*. La précision de détermination de cette position est améliorée en diminuant la focale (la répartition spatiale de  $\varphi_{las}$  tend à être ponctuelle avec une focale infiniment courte). La géométrie au *waist* conditionne l'expansion spatiale du front de choc. En effet, nous remarquons qu'un dépôt ponctuel ( $f = 100 \text{ mm}$  ou  $f = 150 \text{ mm}$ ) mène à une dynamique d'expansion en forme d'ellipse alors qu'un dépôt étendu réalisé à longue focale ( $f = 300 \text{ mm}$ ) engendre une expansion quasi plane orthogonalement à l'axe optique du laser. D'un point de vue quantitatif, nous mesurons à  $t = 300 \text{ ns}$  au *waist* pour  $\varphi_{las} = (3, 11 \pm 0, 01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  une largeur plasma de  $170 \pm 30 \text{ }\mu\text{m}$  pour une valeur calculée égale à  $143 \text{ }\mu\text{m}$ . Selon l'axe optique laser, la longueur observée est mesurée à  $850 \pm 50 \text{ }\mu\text{m}$  alors que la longueur de Rayleigh associée aux conditions d'éclairement est  $z_R = 1, 51 \text{ cm}$ . La première comparaison est recevable en l'état, bien que l'instant d'observation soit relativement tardif. Ceci peut expliquer le fait que la valeur mesurée soit légèrement supérieure à

la théorie. La seconde comparaison, en revanche, doit être considérée avec précaution. En effet, la valeur de  $z_R$  n'influence pas, à proprement parler, la géométrie longitudinale du PIL puisque cela dépend du seuil de claquage. Les comparaisons pour les deux autres valeurs de l'éclairement révèlent un accord similaire.



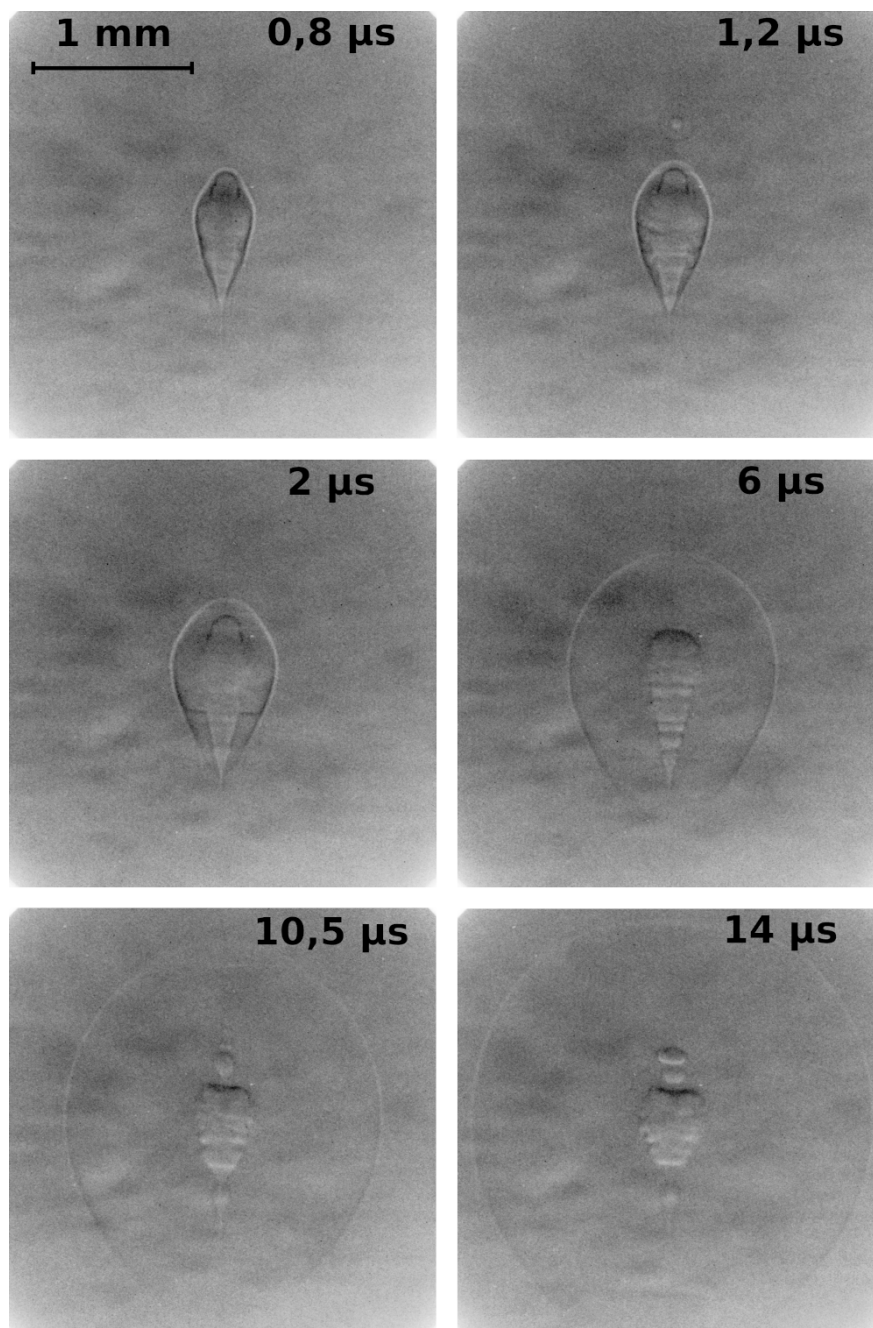
**FIGURE B.1** – Clichés comparatifs en strioscopie thermique illustrant l'influence de la distance focale sur la géométrie du point de focalisation dans l'air ambiant à énergie fixée.

Nous donnons des clichés des dynamiques temporelles pour  $\varphi_{las} \approx 3 \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$ ,  $10^{17} \text{ W m}^{-2}$  et  $3 \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  aux mêmes instants respectivement en figure B.2, B.3 et B.4. Ces clichés ne sont pas discutés ni décrits dans la mesure où l'expansion observée résulte d'une simple propagation dans la continuité des premiers instants abordés plus haut avec la figure B.1.

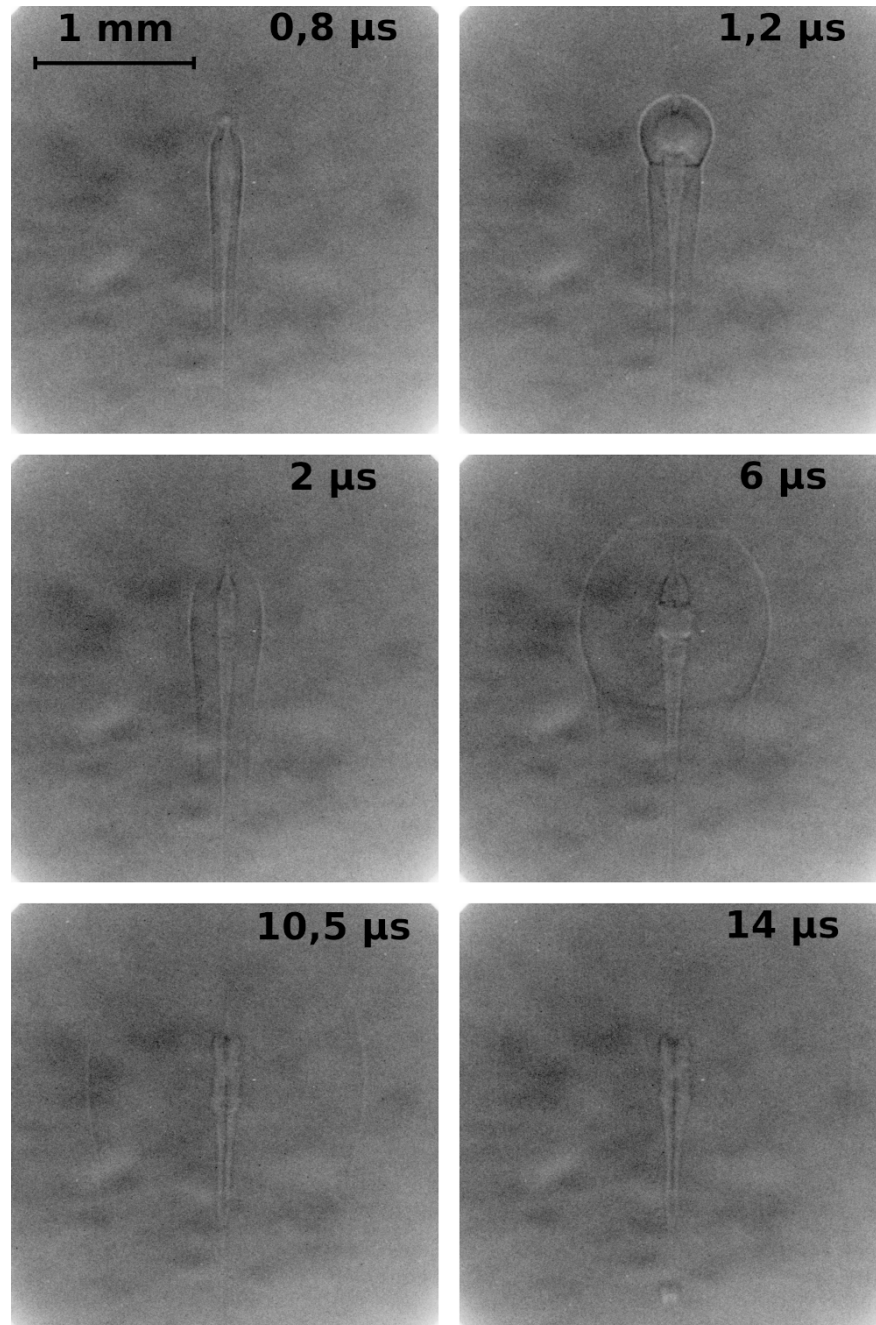


**FIGURE B.2** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (3,11 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 100 \text{ mm}$ ).





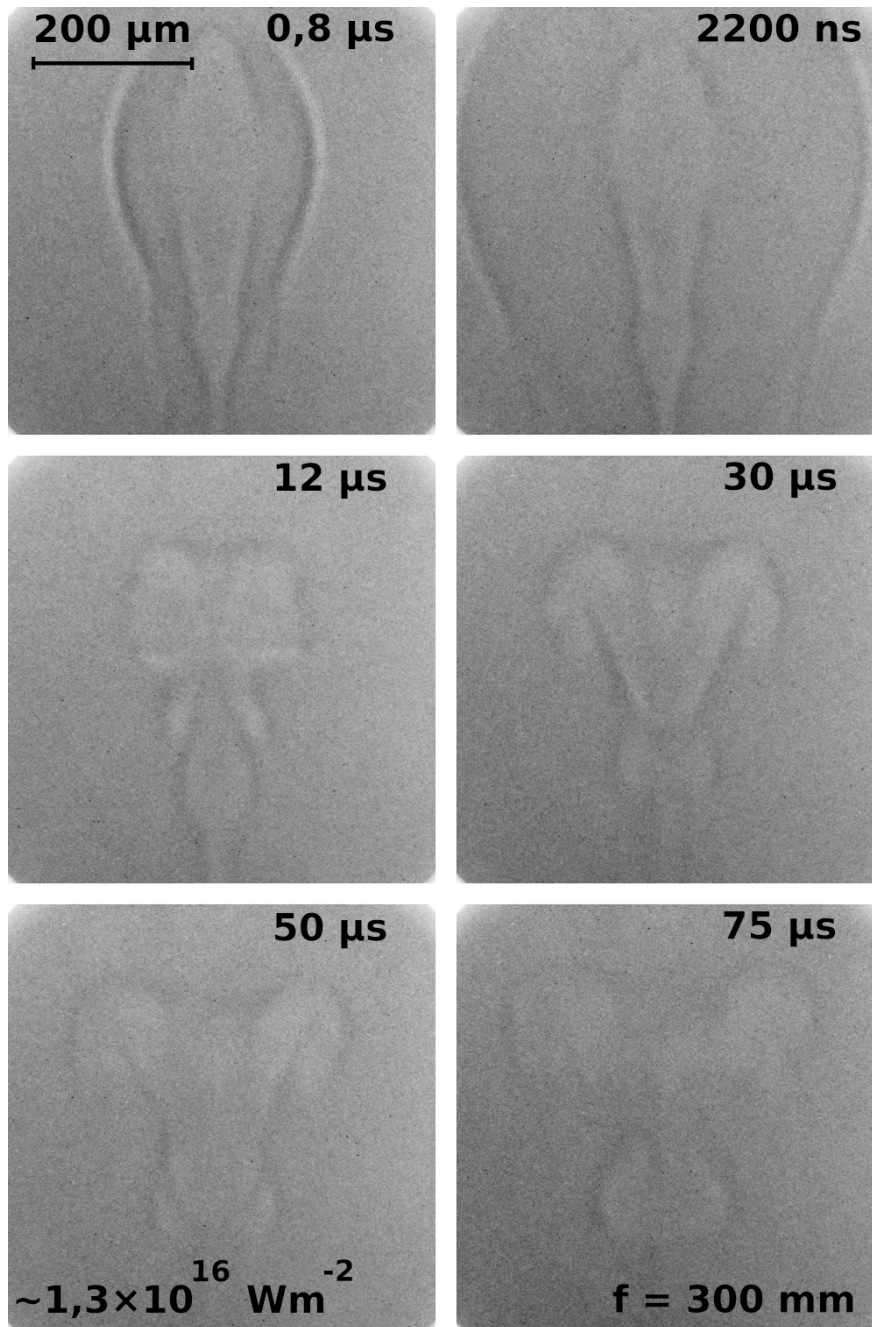
**FIGURE B.3** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 150 \text{ mm}$ ).



**FIGURE B.4** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (3,5 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 300 \text{ mm}$ ).

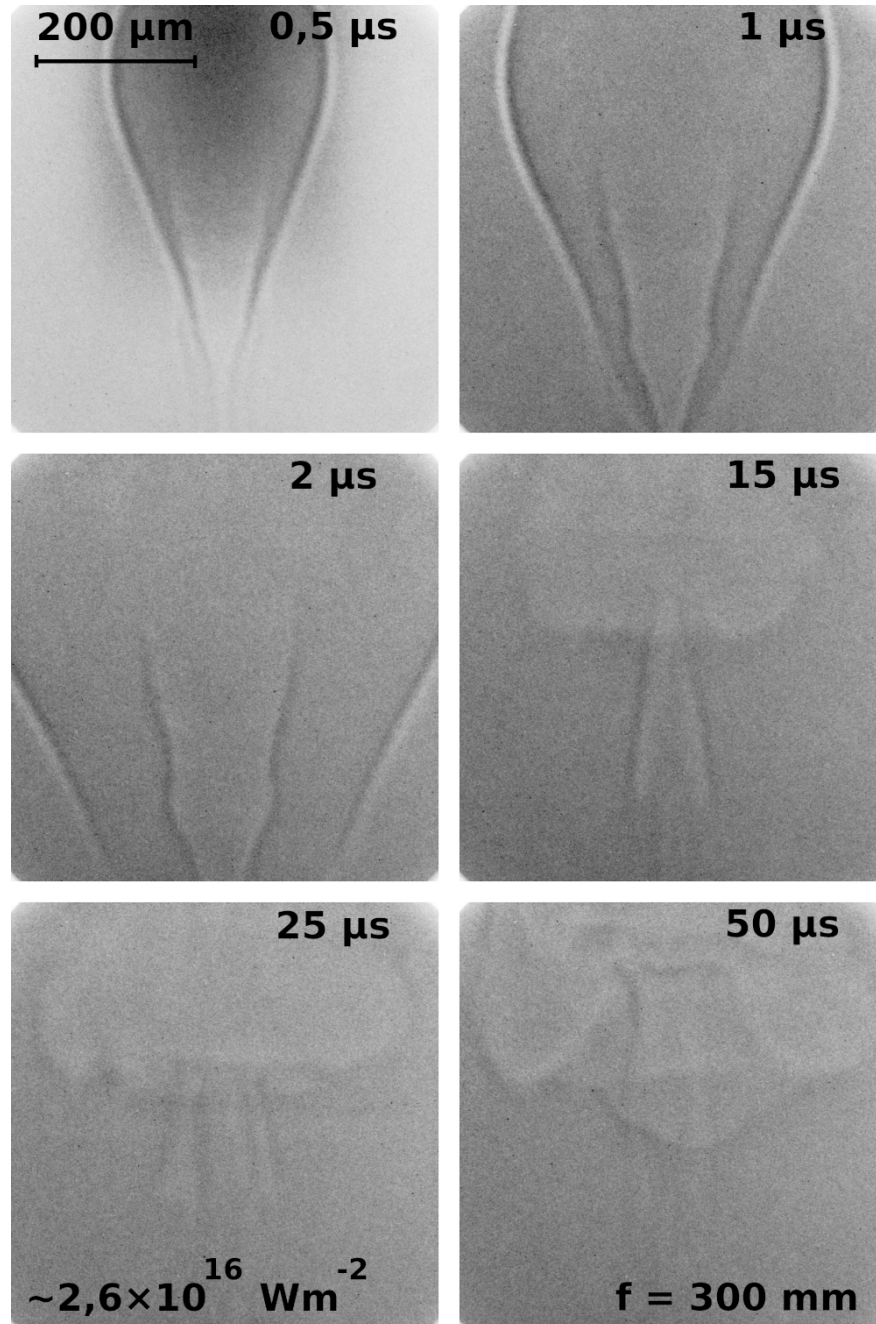
## B.2 Influence de l'énergie à distance focale fixée

Nous nous intéressons ici aux structures internes du PIL en fonction de l'éclairement en modifiant l'énergie moyenne par impulsion à focale fixée. Pour cela, il est nécessaire de modifier la lentille  $L_{cv3}$  (voir figure III.1.5). La mise au point s'avère bien plus difficile à réaliser dans ces conditions d'observation et l'obtention d'images nettes n'est pas aisée. En effet, le compromis signal-netteté est d'autant plus prononcé que le grandissement est important car le contraste est affecté par ce changement de lentille de collection. Travailler à forts grandissements impose aussi de réduire significativement  $E_{las}$  et par conséquent  $\varphi_{las}$  afin d'obtenir des phénomènes micrométriques pour lesquels le rayonnement est moins intense.



**FIGURE B.5** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 300 \text{ mm}$ ).

Nous donnons en figures B.5 et B.6 les dynamiques d'expansion respectivement pour  $\varphi_{las} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  et  $\varphi_{las} = (2,6 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  avec  $f = 300 \text{ mm}$ .



**FIGURE B.6** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (2,6 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 300 \text{ mm}$ ).

Là encore, ces clichés sont fournis à titre informatif ou pour d'éventuelles comparaisons avec des modèles CFD (*Computational Fluid Dynamics*). Si les géométries aux temps courts semblent similaires (*waist* et zone de post claquage en aval), des différences majeures relatives à la recirculation sont constatées aux temps longs. En effet, à plus faible irradiancance la surface de contact prend la forme atypique semblable à une tête de bélier vue de face alors qu'à plus forte irradiancance nous obtenons une géométrie très similaire à un champignon tel que nous le connaissons lors d'une explosion atomique. Nous insistons sur le fait qu'il ne s'agit pas là de clichés sélectionnés, ce comportement présente une certaine reproductibilité vérifiée expérimentalement.

### B.3 Imagerie d'un claquage dans l'air proche d'un obstacle solide

À présent, nous nous intéressons à l'interaction entre un front de choc réfléchi et le PIL à densité de flux laser fixée (énergie et focale maintenues constantes). Nous observons qualitativement l'influence de la géométrie de réflexion. Nous testons ici deux géométries planes (paragraphe B.3.a) et deux géométries concaves (paragraphe B.3.b). Les manipulations présentées dans cette sous-section sont réalisées à l'aide de vis et de plaques fixées à un déplacement micro-contrôlé. Nous procédons à une aspiration périphérique des poussières qui est effectuée de manière continue durant l'acquisition. Cela nous permet d'approcher l'objet réfléchissant au plus près du plasma sans arcage avec le solide.

#### B.3.a Réflexion sur géométrie plane

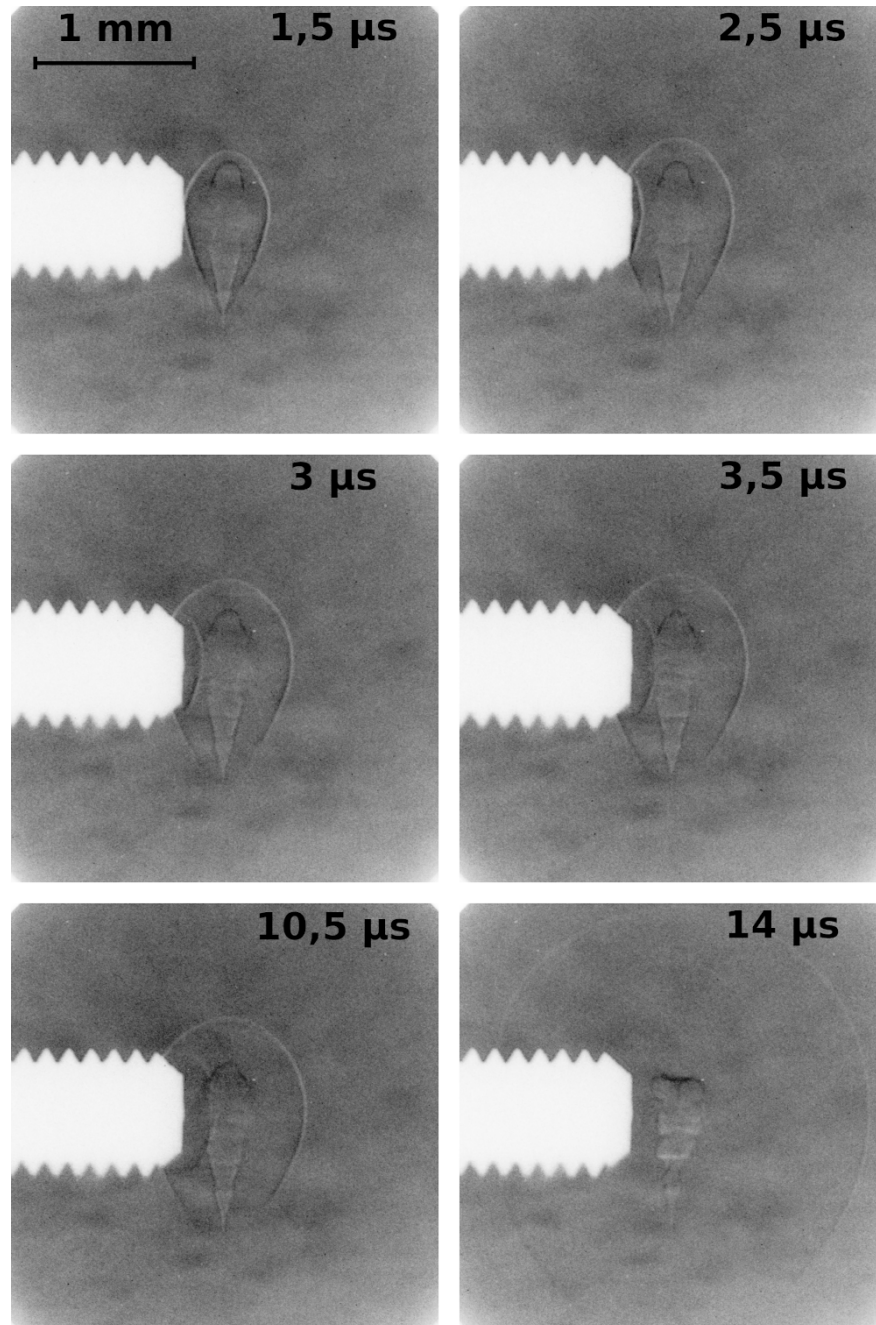
Nous exposons en figure B.7 une expansion rigoureusement similaire à celle exposée en figure B.3 en plaçant l'extrémité plane d'une vis de surface  $\approx 0,2 \text{ mm}^2$  à  $300 \pm 30 \text{ }\mu\text{m}$  de l'axe optique laser. Il en résulte une réflexion quasi planaire clairement visible entre  $2,5 \text{ }\mu\text{s}$  et  $10,5 \text{ }\mu\text{s}$ . La vitesse de propagation de cette onde réfléchie est bien inférieure à celle du front incident. Comme nous pouvons le voir à  $14 \text{ }\mu\text{s}$ , l'interaction choc réfléchi - PIL mène à une forte perturbation de ce dernier.

La même expérience est réalisée en positionnant une plaque d'aluminium à  $160 \pm 30 \text{ }\mu\text{m}$  de l'axe optique laser mais de dimensions infinies à l'échelle de l'onde incidente. La dynamique associée est exposée en figure B.8. Le phénomène observé est ici très similaire à celui de la figure B.7 à l'exception que le PIL subit une perturbation sur toute sa géométrie (particulièrement visible à  $2,8 \text{ }\mu\text{s}$ ). Nous notons à  $13,7 \text{ }\mu\text{s}$  la présence du front réfléchi qui adopte la même forme que le front incident au retard de propagation près.

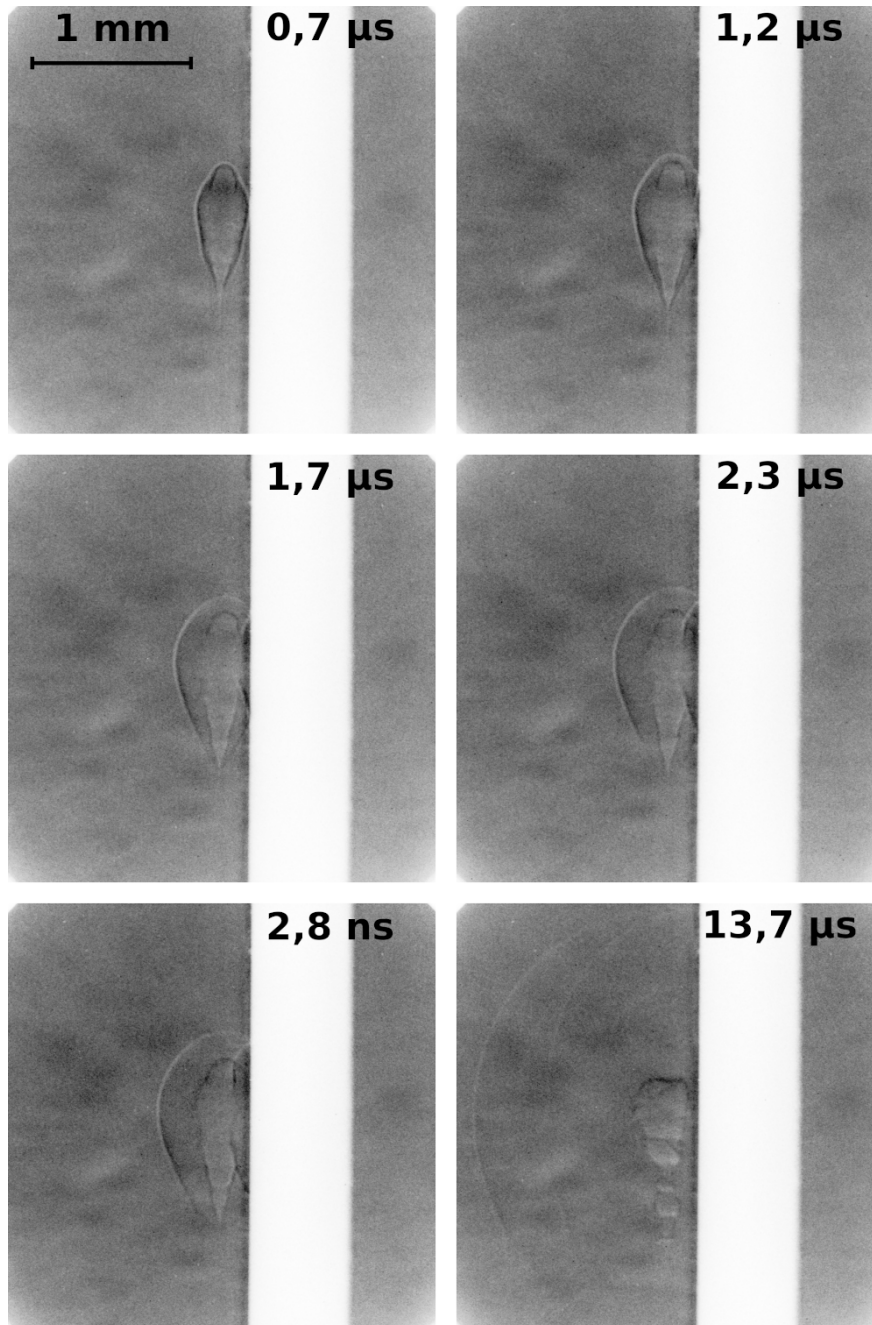
#### B.3.b Réflexion sur géométrie concave

Nous réitérons l'expérience en générant dans un premier temps une réflexion avec une géométrie concave selon une dimension, nous parlons de géométrie semi concave (tête de vis limée sur une profondeur de  $\approx 250 \text{ }\mu\text{m}$  selon une épaisseur de  $\approx 500 \text{ }\mu\text{m}$ , voir figure B.9). Dans un second temps, nous meulons une vis sur une profondeur de  $\approx 500 \text{ }\mu\text{m}$  afin de générer une géométrie concave selon deux directions (voir figure B.10). Dans les deux situations concaves, l'onde réfléchie est focalisée et semble de plus forte amplitude que lorsque la géométrie de réflexion est plane.

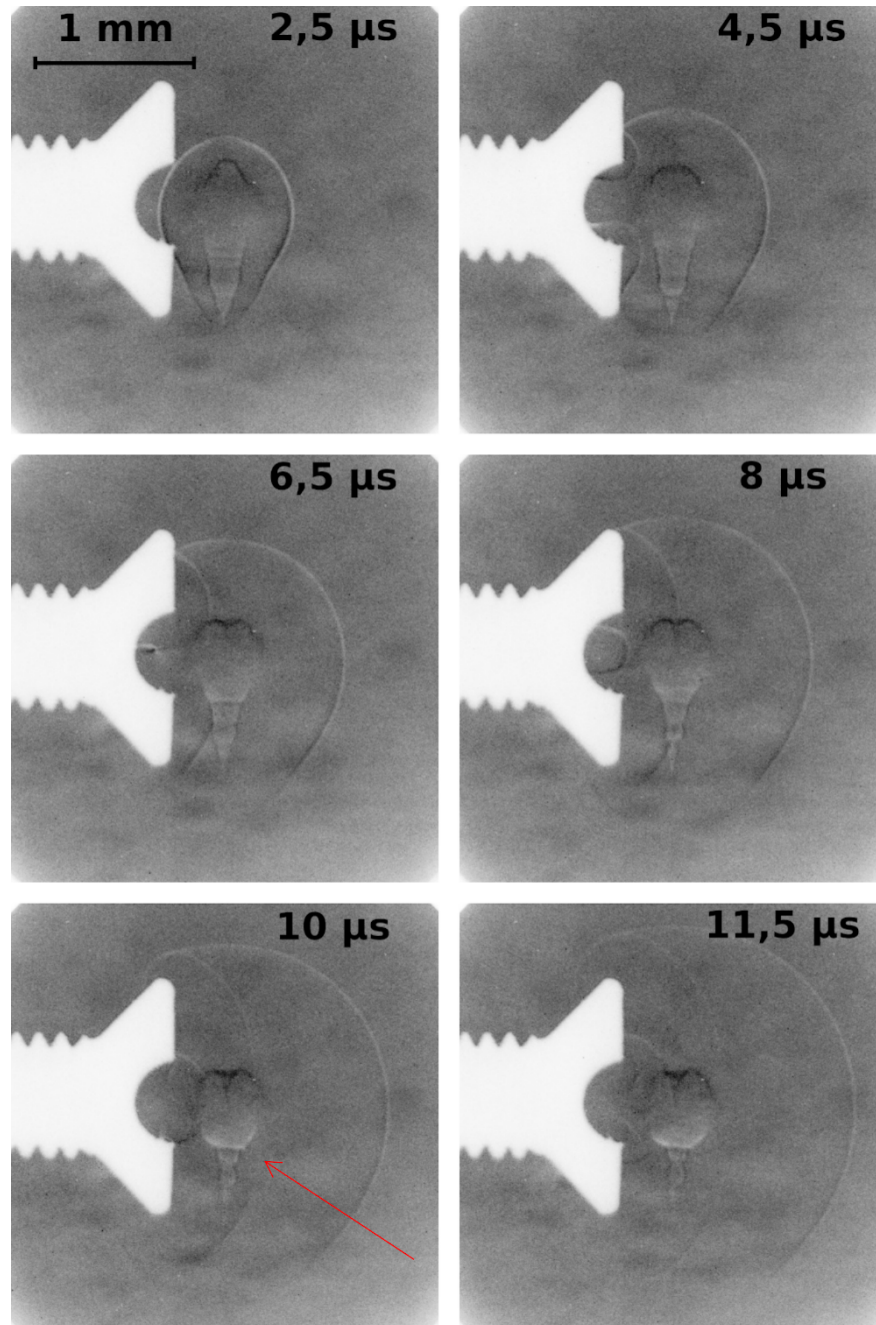
Nous mettons en évidence que la réflexion de l'onde incidente peut constituer un second apport d'énergie pour le PIL. En effet, si cet apport est, sans commune mesure, bien inférieur à ce qui peut être réalisé à l'aide d'une seconde source laser tel que développé dans le chapitre III.6, les images montrent des zones d'émission plus intenses au passage du front de réflexion (zones claires mises en évidence par une flèche rouge sur les figures B.9 et B.10). Un suivi spectroscopique en temps réel sur les triplets de l'azote (autour de  $744 \text{ nm}$ ) et de l'oxygène (autour de  $777 \text{ nm}$ ) mais aussi sur les transitions N II  $399,50 \text{ nm}$  et N II  $568 \text{ nm}$  a été mis en place. Malheureusement, aucun gain d'émission atomique n'a pu être mesuré sans équivoque. Ces zones légèrement plus intenses sont donc la résultante d'une intégration spectrale qui explique l'observation à l'ordre zéro. Les contributions respectives de N et O à l'émission n'ont cependant pas pu être évaluées. Ce type d'observation a déjà été réalisée. En effet Popov et al. [250] proposent de réaliser le claquage laser à l'intérieur d'une chambre de confinement afin de limiter l'expansion et de réexciter le PIL à l'aide de son front de choc. Il s'agit d'une approche tout à fait similaire à ce qui est présenté dans ce paragraphe à l'exception que la réflexion est réalisée dans les  $4\pi \text{ sr}$ .



**FIGURE B.7** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 150 \text{ mm}$ ) en présence d'une vis.

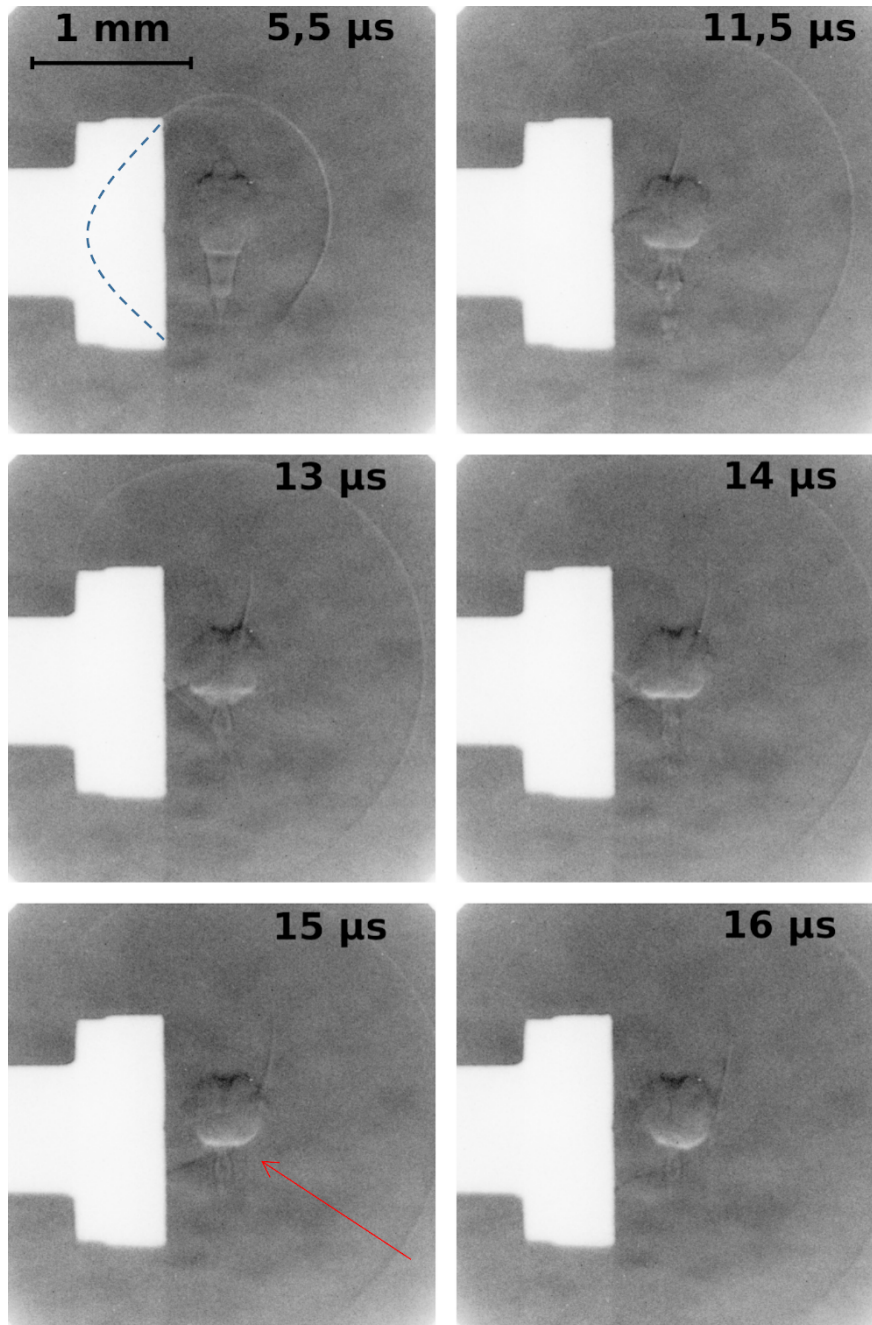


**FIGURE B.8** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 150 \text{ mm}$ ) en présence d'une plaque.



**FIGURE B.9** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 150 \text{ mm}$ ) en présence d'une surface semi concave.





**FIGURE B.10** – Clichés de suivi de l'expansion du front de choc dans l'air ambiant pour  $\varphi_{las} = (1,39 \pm 0,01) \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  ( $f = 150 \text{ mm}$ ) en présence d'une surface entièrement concave.

## Données spectroscopiques de W, Al et Be

### C.1 Transitions du tungstène

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
W II	480,555200	$1,030000 \times 10^4$	3,518424	6,097667	12,0	10,0	[236]
W II	480,571400	$2,370000 \times 10^4$	2,970041	5,549285	12,0	10,0	[236]
W I	480,736100	$1,374286 \times 10^5$	1,507920	4,086337	9,0	7,0	[236]
W I	480,736134	$6,839000 \times 10^5$	1,507891	4,086219	9,0	7,0	[263]
W II	480,954200	$6,075000 \times 10^5$	4,441982	7,019117	10,0	8,0	[236]
W I	481,229000	$1,311111 \times 10^5$	2,786837	5,362526	9,0	9,0	[236]
W I	481,256796	$8,000000 \times 10^4$	1,655011	4,230549	7,0	9,0	[173]
W I	481,256800	$1,222222 \times 10^5$	1,655092	4,230656	7,0	9,0	[236]
W I	481,608800	$1,260000 \times 10^6$	2,387230	4,960935	5,0	5,0	[236]
W I	481,608802	$2,815000 \times 10^6$	2,387137	4,960794	5,0	5,0	[263]
W I	481,608802	$7,500000 \times 10^5$	2,387137	4,960794	5,0	5,0	[173]
W I	481,658900	$1,614000 \times 10^4$	1,856817	4,430274	5,0	5,0	[236]
W I	481,667900	$3,877778 \times 10^5$	2,458398	5,031731	7,0	9,0	[236]
W I	481,681583	$1,880000 \times 10^7$	3,374084	5,947351	9,0	9,0	[263]
W I	481,690700	$1,060000 \times 10^6$	2,973561	5,546770	5,0	3,0	[236]
W I	481,767300	$5,420000 \times 10^4$	2,601602	5,174439	5,0	5,0	[236]
W II	481,865800	$7,160000 \times 10^4$	5,155759	7,728059	10,0	10,0	[236]
W I	481,898700	$3,255556 \times 10^4$	2,352638	4,924731	7,0	9,0	[236]
W II	482,106600	$4,650000 \times 10^4$	3,910338	6,481274	6,0	8,0	[236]
W I	482,199500	$3,440000 \times 10^4$	2,352638	4,923119	7,0	5,0	[236]
W I	482,605900	$1,177778 \times 10^5$	2,037217	4,605591	9,0	9,0	[236]
W II	482,613500	$7,733333 \times 10^5$	4,271008	6,839216	6,0	6,0	[236]
W II	482,680200	$3,687500 \times 10^3$	3,486312	6,054272	6,0	8,0	[236]
W I	482,692900	$1,020000 \times 10^6$	2,601602	5,169480	5,0	7,0	[236]
W I	482,766700	$1,690000 \times 10^4$	1,708282	4,275787	5,0	5,0	[236]
W I	482,967600	$6,760000 \times 10^4$	2,532790	5,099180	3,0	1,0	[236]
W I	482,981100	$1,355556 \times 10^5$	2,422070	4,988460	11,0	9,0	[236]
W II	483,248600	$3,762500 \times 10^5$	4,454132	7,019117	6,0	8,0	[236]
W I	483,501500	$1,216000 \times 10^6$	2,532790	5,096452	3,0	5,0	[236]
W I	483,501501	$4,744000 \times 10^6$	2,532729	5,096311	3,0	5,0	[263]
W II	483,547300	$1,620000 \times 10^5$	4,626098	7,189472	8,0	10,0	[236]
W I	483,613300	$1,137143 \times 10^5$	2,352638	4,915556	7,0	7,0	[236]
W I	483,746700	$1,752000 \times 10^6$	2,966989	5,529288	7,0	5,0	[236]
W I	483,747700	$3,577778 \times 10^4$	1,507920	4,070218	9,0	9,0	[236]
W II	483,808400	$1,000000 \times 10^6$	3,532434	6,094319	4,0	2,0	[236]
W II	484,050500	$1,685000 \times 10^5$	3,288929	5,849574	2,0	4,0	[236]
W II	484,356500	$4,950000 \times 10^4$	3,898931	6,457965	8,0	6,0	[236]
W I	484,380967	$1,639000 \times 10^6$	0,412313	2,971240	5,0	5,0	[263]
W I	484,380967	$1,900000 \times 10^6$	0,412313	2,971240	5,0	5,0	[173]

W I	484,381000	$2,920000 \times 10^6$	0,412378	2,971329	5,0	5,0	[236]
W I	484,432100	$2,860000 \times 10^4$	1,649884	4,208587	3,0	5,0	[236]
W II	484,665900	$3,733333 \times 10^4$	4,027875	6,585297	4,0	6,0	[236]
W I	484,776800	$8,444444 \times 10^4$	1,916826	4,473669	7,0	9,0	[236]
W II	484,850100	$7,850000 \times 10^4$	4,454132	7,010686	6,0	6,0	[236]
W I	484,983900	$2,880000 \times 10^5$	2,973561	5,529288	5,0	5,0	[236]
W II	485,057500	$9,900000 \times 10^3$	3,549916	6,105230	8,0	6,0	[236]
W I	485,297100	$1,364000 \times 10^6$	2,601602	5,155717	5,0	5,0	[236]
W I	485,381900	$3,400000 \times 10^5$	2,501297	5,055041	1,0	3,0	[236]
W I	485,407300	$2,120000 \times 10^5$	1,655092	4,208587	7,0	5,0	[236]
W I	485,407395	$1,006000 \times 10^6$	1,655010	4,208527	7,0	5,0	[263]
W II	485,607600	$3,800000 \times 10^4$	4,441982	6,994445	10,0	10,0	[236]
W I	485,858600	$2,957143 \times 10^5$	1,708282	4,259421	5,0	7,0	[236]
W I	485,858675	$1,300000 \times 10^5$	1,708218	4,259363	5,0	7,0	[173]
W II	485,884600	$2,437500 \times 10^5$	4,271008	6,821982	6,0	8,0	[236]
W I	486,078300	$3,871429 \times 10^4$	2,121032	4,671055	9,0	7,0	[236]
W II	486,196700	$1,320000 \times 10^5$	3,098613	5,647976	4,0	4,0	[236]
W I	486,287600	$1,500000 \times 10^5$	2,194679	4,743587	7,0	9,0	[236]
W I	486,306456	$3,790000 \times 10^6$	2,786753	5,335548	9,0	11,0	[263]
W I	486,306500	$9,363636 \times 10^5$	2,786837	5,335621	9,0	11,0	[236]
W II	486,456497	$2,000000 \times 10^5$	2,951283	5,499292	8,0	6,0	[173]
W II	486,456500	$5,750000 \times 10^5$	2,951320	5,499319	8,0	6,0	[236]
W II	486,458916	$6,048000 \times 10^6$	2,951300	5,499297	8,0	6,0	[263]
W II	486,483900	$1,566667 \times 10^4$	4,441982	6,989857	10,0	12,0	[236]
W II	486,497600	$5,970000 \times 10^4$	3,549916	6,097667	8,0	10,0	[236]
W II	486,611400	$2,850000 \times 10^5$	4,626098	7,173354	8,0	6,0	[236]
W I	487,188600	$9,240000 \times 10^4$	2,908096	5,452292	3,0	5,0	[236]
W I	487,266000	$5,828571 \times 10^5$	2,966989	5,510814	7,0	7,0	[236]
W I	487,278600	$5,342857 \times 10^5$	2,601602	5,145302	5,0	7,0	[236]
W II	487,468600	$5,100000 \times 10^4$	3,105184	5,647976	2,0	4,0	[236]
W I	487,545000	$5,657143 \times 10^4$	2,194679	4,737016	7,0	7,0	[236]
W II	487,590300	$1,225000 \times 10^5$	3,182922	5,724970	6,0	8,0	[236]
W I	487,827853	$1,168000 \times 10^7$	2,241985	4,782832	3,0	1,0	[263]
W I	487,827900	$3,000000 \times 10^6$	2,242042	4,782891	3,0	1,0	[236]
W II	487,907000	$1,430000 \times 10^4$	4,085279	6,625716	4,0	2,0	[236]
W I	488,069588	$8,400000 \times 10^4$	1,916797	4,456385	7,0	7,0	[173]
W I	488,069600	$5,500000 \times 10^4$	1,916826	4,456435	7,0	7,0	[236]
W II	488,316000	$2,145000 \times 10^4$	4,085279	6,623608	4,0	4,0	[236]
W I	488,521300	$1,728571 \times 10^6$	2,973561	5,510814	5,0	7,0	[236]
W I	488,533300	$3,700000 \times 10^4$	2,387478	4,924731	9,0	9,0	[236]
W I	488,690124	$8,100000 \times 10^5$	0,771099	3,307462	9,0	11,0	[173]
W I	488,690200	$1,690909 \times 10^6$	0,771070	3,307455	9,0	11,0	[236]
W I	488,690224	$8,025000 \times 10^5$	0,771099	3,307462	9,0	11,0	[263]
W I	488,778300	$3,100000 \times 10^5$	2,387230	4,923119	5,0	5,0	[236]
W I	488,839700	$6,257143 \times 10^4$	1,708282	4,243923	5,0	7,0	[236]
W I	488,839784	$3,166000 \times 10^5$	1,708218	4,243806	5,0	7,0	[263]
W I	489,015300	$1,600000 \times 10^5$	2,823661	5,358311	1,0	3,0	[236]
W I	489,027200	$1,318571 \times 10^5$	2,037217	4,571866	9,0	7,0	[236]
W I	489,027234	$1,010000 \times 10^6$	2,037223	4,571838	9,0	7,0	[173]
W I	489,027234	$6,763000 \times 10^5$	2,037223	4,571838	9,0	7,0	[263]
W I	489,032500	$7,069231 \times 10^4$	2,108881	4,643406	13,0	13,0	[236]
W I	489,060200	$2,471429 \times 10^4$	2,458398	4,992799	7,0	7,0	[236]

W I	489,086800	$1,320000 \times 10^6$	2,532790	5,067067	3,0	5,0	[236]
W I	489,086819	$2,859000 \times 10^6$	2,532729	5,067036	3,0	5,0	[263]
W I	489,086819	$1,370000 \times 10^6$	2,532729	5,067036	3,0	5,0	[173]
W I	489,112900	$1,872727 \times 10^5$	2,911815	5,445969	13,0	11,0	[236]
W I	489,161900	$1,732000 \times 10^5$	2,966989	5,501019	7,0	5,0	[236]
W I	489,168600	$4,854545 \times 10^3$	1,868472	4,402377	11,0	11,0	[236]
W I	489,242377	$5,378000 \times 10^6$	2,786753	5,320254	9,0	9,0	[263]
W I	489,242400	$1,040000 \times 10^6$	2,786837	5,320371	9,0	9,0	[236]
W II	489,405600	$8,900000 \times 10^4$	3,796148	6,328773	6,0	8,0	[236]
W II	489,590000	$5,320000 \times 10^4$	4,085279	6,617037	8,0	10,0	[236]
W II	489,673500	$4,400000 \times 10^4$	3,898931	6,430192	8,0	8,0	[236]
W II	489,762400	$1,066250 \times 10^4$	3,798008	6,328773	10,0	8,0	[236]
W II	489,775300	$1,925000 \times 10^5$	3,105184	5,635950	2,0	2,0	[236]
W I	489,868800	$7,055556 \times 10^4$	2,458150	4,988460	11,0	9,0	[236]
W II	489,873300	$2,475000 \times 10^4$	4,226745	6,757015	10,0	8,0	[236]
W I	489,908200	$1,522222 \times 10^5$	2,458398	4,988460	7,0	9,0	[236]
W I	490,102500	$3,733333 \times 10^5$	2,833456	5,362526	9,0	9,0	[236]
W I	490,231015	$2,760000 \times 10^6$	2,387137	4,915528	5,0	7,0	[173]
W I	490,231100	$7,257143 \times 10^5$	2,387230	4,915556	5,0	7,0	[236]
W I	490,231115	$2,741000 \times 10^6$	2,387137	4,915528	5,0	7,0	[263]
W I	490,295498	$2,060000 \times 10^6$	2,387469	4,915528	9,0	7,0	[173]
W I	490,295498	$1,472000 \times 10^6$	2,387469	4,915528	9,0	7,0	[263]
W I	490,295500	$6,785714 \times 10^5$	2,387478	4,915556	9,0	7,0	[236]
W I	490,315900	$1,254545 \times 10^5$	2,786837	5,314792	9,0	11,0	[236]
W II	490,356900	$8,525000 \times 10^4$	4,085279	6,613069	8,0	8,0	[236]
W I	490,427100	$4,020000 \times 10^5$	2,973561	5,501019	5,0	5,0	[236]
W II	490,449300	$7,075000 \times 10^5$	3,120682	5,647976	4,0	4,0	[236]
W I	490,466500	$7,333333 \times 10^4$	2,387230	4,914440	5,0	3,0	[236]
W II	490,551300	$1,970000 \times 10^5$	4,085279	6,612077	4,0	4,0	[236]
W I	490,765100	$2,370000 \times 10^5$	2,973561	5,499159	5,0	3,0	[236]
W I	491,074891	$1,446000 \times 10^6$	2,387469	4,911516	9,0	11,0	[263]
W I	491,074900	$6,336364 \times 10^5$	2,387478	4,911589	9,0	11,0	[236]
W I	491,218200	$2,171429 \times 10^5$	2,194679	4,718046	7,0	7,0	[236]
W I	491,433800	$1,820000 \times 10^5$	2,532790	5,055041	3,0	3,0	[236]
W I	491,616500	$4,220000 \times 10^5$	1,856817	4,378200	5,0	5,0	[236]
W I	491,616547	$1,126000 \times 10^6$	1,856810	4,378075	5,0	5,0	[263]
W II	491,631100	$4,480000 \times 10^4$	3,243303	5,764397	10,0	10,0	[236]
W II	491,886600	$4,025000 \times 10^3$	3,910338	6,430192	6,0	8,0	[236]
W II	492,024100	$4,291667 \times 10^4$	4,204428	6,723539	12,0	12,0	[236]
W II	492,073700	$7,800000 \times 10^4$	4,027875	6,546738	4,0	4,0	[236]

**Tableau C.1** – Tableau récapitulatif des 131 transitions de W I et W II tabulées dans le NIST, le KURUCZ et DESIRE sur l'intervalle spectral [480,35, 492,12] nm de la figure III.3.3.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
W I	652,612300	$1,366667 \times 10^5$	3,374160	5,273504	9,0	9,0	[236]
W I	652,967000	$1,630000 \times 10^5$	3,496906	5,395259	5,0	5,0	[236]
W I	653,238300	$2,680000 \times 10^5$	2,532790	4,430274	3,0	5,0	[236]
W I	653,238330	$4,600000 \times 10^5$	2,532729	4,430198	3,0	5,0	[173]
W I	653,238330	$7,848000 \times 10^5$	2,532729	4,430198	3,0	5,0	[263]
W I	653,400600	$2,942857 \times 10^4$	3,374160	5,271148	9,0	7,0	[236]
W I	653,809900	$1,177778 \times 10^5$	2,458150	4,354023	11,0	9,0	[236]

W I	653,809976	$2,700000 \times 10^5$	2,458116	4,353926	11,0	9,0	[173]
W I	653,809976	$3,153000 \times 10^5$	2,458116	4,353926	11,0	9,0	[263]
W I	653,880100	$4,544444 \times 10^3$	2,458398	4,354023	7,0	9,0	[236]
W I	654,510200	$3,271429 \times 10^4$	3,496906	5,390795	5,0	7,0	[236]
W I	655,281600	$2,514286 \times 10^4$	2,194679	4,086337	7,0	7,0	[236]
W I	655,370100	$9,620000 \times 10^4$	3,561007	5,452292	3,0	5,0	[236]
W I	655,380800	$4,800000 \times 10^3$	2,352638	4,243923	7,0	7,0	[236]
W I	656,140900	$1,388889 \times 10^5$	3,374160	5,263213	9,0	9,0	[236]
W II	656,274300	$1,130000 \times 10^4$	3,747298	5,635950	4,0	2,0	[236]
W I	656,318400	$9,540000 \times 10^4$	2,387230	4,275787	5,0	5,0	[236]
W I	656,318402	$2,040000 \times 10^5$	2,387137	4,275702	5,0	5,0	[173]
W I	656,727900	$8,220000 \times 10^4$	3,507817	5,395259	7,0	5,0	[236]
W I	656,769400	$3,680000 \times 10^5$	3,073617	4,960935	5,0	5,0	[236]
W I	657,390000	$8,200000 \times 10^5$	2,601602	4,487060	5,0	3,0	[236]
W I	657,390014	$9,900000 \times 10^5$	2,601563	4,487049	5,0	3,0	[173]
W I	657,390014	$1,955000 \times 10^6$	2,601563	4,487049	5,0	3,0	[263]
W I	657,695700	$1,016667 \times 10^4$	2,973561	4,858150	5,0	3,0	[236]
W I	657,702200	$4,614286 \times 10^4$	2,833456	4,718046	9,0	7,0	[236]
W I	657,825600	$1,141429 \times 10^4$	2,786837	4,671055	9,0	7,0	[236]
W I	658,289100	$1,117143 \times 10^5$	3,507817	5,390795	7,0	7,0	[236]
W II	658,379500	$4,075000 \times 10^4$	5,155759	7,038459	10,0	8,0	[236]
W I	658,393100	$2,200000 \times 10^4$	3,453015	5,335621	11,0	11,0	[236]
W I	658,938200	$3,766667 \times 10^4$	3,561007	5,442125	3,0	3,0	[236]
W I	659,140600	$1,120000 \times 10^5$	3,514760	5,395259	7,0	5,0	[236]
W I	659,197100	$7,900000 \times 10^4$	3,649037	5,529288	7,0	5,0	[236]
W I	659,956900	$4,866667 \times 10^3$	2,833456	4,711599	9,0	9,0	[236]

**Tableau C.2** – Tableau récapitulatif des 33 transitions de W I et W II tabulées dans le NIST, le KURUCZ et DESIRE sur l'intervalle spectral [652,5, 660] nm de la figure III.3.3.

## C.2 Transitions de l'aluminium

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
Al I	482,444381	$6,540000 \times 10^3$	5,819938	8,389137	4,0	6,0	[323]
Al I	482,457877	$9,160000 \times 10^4$	5,820010	8,389137	6,0	6,0	[323]
Al I	483,093209	$8,800000 \times 10^4$	5,819938	8,385686	4,0	4,0	[323]
Al I	483,106705	$9,770000 \times 10^3$	5,820010	8,385686	6,0	4,0	[323]
Al II	486,075918	$6,331000 \times 10^3$	15,585908	18,135912	3,0	5,0	[263]
Al I	487,658398	$1,421000 \times 10^5$	3,142721	5,684451	2,0	4,0	[263]
Al I	487,681891	$1,421000 \times 10^5$	3,142721	5,684328	2,0	2,0	[263]
Al II	488,016703	$6,660000 \times 10^5$	15,585201	18,125060	1,0	3,0	[323]
Al II	488,017202	$7,941000 \times 10^5$	15,585203	18,125064	1,0	3,0	[263]
Al II	488,066889	$1,016000 \times 10^4$	15,585908	18,125510	3,0	1,0	[263]
Al II	488,152666	$4,990000 \times 10^5$	15,585906	18,125060	3,0	3,0	[323]
Al II	488,152666	$1,066000 \times 10^6$	15,585908	18,125064	3,0	5,0	[263]
Al II	488,152666	$6,021000 \times 10^5$	15,585908	18,125064	3,0	3,0	[263]
Al II	488,152666	$4,990000 \times 10^5$	15,585906	18,125060	3,0	3,0	[323]
Al II	488,152666	$8,980000 \times 10^5$	15,585906	18,125060	3,0	5,0	[323]
Al II	488,450287	$1,449000 \times 10^6$	15,587504	18,125113	5,0	7,0	[263]
Al II	488,450587	$1,200000 \times 10^6$	15,587504	18,125110	5,0	7,0	[323]
Al II	488,459585	$3,320000 \times 10^4$	15,587504	18,125060	5,0	3,0	[323]
Al II	488,459585	$2,990000 \times 10^5$	15,587504	18,125060	5,0	5,0	[323]

Al II	488,459785	$3,608000 \times 10^5$	15,587504	18,125064	5,0	5,0	[263]
Al II	488,459785	$3,973000 \times 10^4$	15,587504	18,125064	5,0	3,0	[263]
Al II	489,843118	$3,850000 \times 10^5$	15,585201	18,115595	1,0	3,0	[323]
Al II	489,843118	$3,603000 \times 10^5$	15,585203	18,115596	1,0	3,0	[263]
Al II	489,892105	$2,064000 \times 10^6$	15,605772	18,135912	3,0	5,0	[263]
Al II	489,892205	$2,030000 \times 10^6$	15,605770	18,135910	3,0	5,0	[323]
Al II	489,979482	$1,160000 \times 10^6$	15,585906	18,115595	3,0	3,0	[323]
Al II	489,979682	$1,063000 \times 10^6$	15,585908	18,115596	3,0	3,0	[263]
Al II	490,289099	$1,802000 \times 10^6$	15,587504	18,115596	5,0	3,0	[263]
Al II	490,289199	$1,920000 \times 10^6$	15,587504	18,115595	5,0	3,0	[323]
Al II	491,096085	$1,677000 \times 10^5$	15,472500	17,996438	5,0	3,0	[263]
Al II	491,557962	$2,375000 \times 10^6$	15,472500	17,994066	5,0	7,0	[263]
Al II	491,914568	$3,389000 \times 10^6$	15,605772	18,125510	3,0	1,0	[263]
Al II	491,914668	$3,700000 \times 10^6$	15,605770	18,125510	3,0	1,0	[323]

**Tableau C.3** – Tableau récapitulatif des 33 transitions de Al I et Al II tabulées dans le KURUCZ et ATLL sur l'intervalle spectral [480,35, 492,12] nm de la figure III.3.11.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
Al II	652,855332	$7,571000 \times 10^5$	16,467928	18,366511	5,0	7,0	[263]
Al II	652,859131	$9,531000 \times 10^4$	16,467939	18,366511	7,0	7,0	[263]
Al II	653,509457	$1,889000 \times 10^5$	15,472500	17,369182	5,0	3,0	[263]
Al II	653,557844	$2,033000 \times 10^3$	15,314340	17,210881	5,0	7,0	[263]
Al II	653,568541	$9,870000 \times 10^4$	15,314340	17,210850	5,0	5,0	[263]
Al II	653,568541	$9,040000 \times 10^5$	15,314340	17,210850	5,0	3,0	[263]
Al II	654,045613	$3,695000 \times 10^6$	16,603513	18,498641	5,0	7,0	[263]

**Tableau C.4** – Tableau récapitulatif des 7 transitions de Al I et Al II tabulées dans le KURUCZ sur l'intervalle spectral [652,5, 660] nm de la figure III.3.12.

### C.3 Transitions du béryllium

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
Be II	261,757175	$7,177000 \times 10^0$	11,964138	16,699337	4,0	6,0	[263]
Be II	261,799265	$2,636000 \times 10^7$	11,963900	16,698335	2,0	4,0	[263]
Be II	261,799365	$2,650000 \times 10^7$	11,963900	16,698334	2,0	4,0	[173]
Be II	261,799365	$2,650000 \times 10^7$	11,963899	16,698334	2,0	4,0	[323]
Be II	261,812462	$3,180000 \times 10^7$	11,964137	16,698334	4,0	6,0	[323]
Be II	261,812462	$3,197000 \times 10^7$	11,964138	16,698335	4,0	6,0	[263]
Be II	261,812462	$5,258000 \times 10^6$	11,964138	16,698335	4,0	4,0	[263]
Be II	261,812462	$5,290000 \times 10^6$	11,964137	16,698334	4,0	4,0	[323]
Be II	261,812562	$3,180000 \times 10^7$	11,964139	16,698334	4,0	6,0	[173]
Be II	261,812562	$5,300000 \times 10^6$	11,964139	16,698334	4,0	4,0	[173]
Be I	262,985582	$1,360000 \times 10^7$	7,988092	12,701180	5,0	5,0	[323]
Be I	263,047567	$2,210000 \times 10^6$	7,462278	12,174248	3,0	3,0	[323]
Be I	263,554746	$5,460000 \times 10^4$	7,693680	12,396582	5,0	7,0	[323]
Be I	263,554746	$4,370000 \times 10^5$	7,693680	12,396582	7,0	7,0	[323]
Be I	263,563144	$7,380000 \times 10^4$	7,693680	12,396432	3,0	5,0	[323]
Be I	263,563144	$3,410000 \times 10^5$	7,693680	12,396432	5,0	5,0	[323]
Be I	263,563144	$7,650000 \times 10^4$	7,693680	12,396432	7,0	5,0	[323]
Be I	263,566843	$3,690000 \times 10^5$	7,693680	12,396367	3,0	3,0	[323]

Be I	263,566843	$1,230000 \times 10^5$	7,693680	12,396367	5,0	3,0	[323]
Be I	265,045390	$1,080000 \times 10^8$	2,725039	7,401494	3,0	5,0	[323]
Be I	265,045390	$9,424000 \times 10^7$	2,725039	7,401495	3,0	5,0	[263]
Be I	265,046090	$1,060000 \times 10^8$	2,725039	7,401482	3,0	5,0	[173]
Be I	265,054988	$1,440000 \times 10^8$	2,724959	7,401245	1,0	3,0	[323]
Be I	265,054988	$1,277000 \times 10^8$	2,724959	7,401245	1,0	3,0	[263]
Be I	265,055788	$1,410000 \times 10^8$	2,724963	7,401235	1,0	3,0	[173]
Be I	265,059487	$9,464000 \times 10^7$	2,725039	7,401245	3,0	3,0	[263]
Be I	265,059487	$1,080000 \times 10^8$	2,725039	7,401245	3,0	3,0	[323]
Be I	265,060087	$1,060000 \times 10^8$	2,725039	7,401235	3,0	3,0	[173]
Be I	265,061886	$3,220000 \times 10^8$	2,725330	7,401494	5,0	5,0	[323]
Be I	265,061886	$2,846000 \times 10^8$	2,725330	7,401495	5,0	5,0	[263]
Be I	265,062486	$3,170000 \times 10^8$	2,725329	7,401482	5,0	5,0	[173]
Be I	265,069484	$4,300000 \times 10^8$	2,725039	7,401069	3,0	1,0	[323]
Be I	265,069484	$3,830000 \times 10^8$	2,725039	7,401069	3,0	1,0	[263]
Be I	265,069884	$4,230000 \times 10^8$	2,725039	7,401063	3,0	1,0	[173]
Be I	265,075983	$1,570000 \times 10^8$	2,725330	7,401245	5,0	3,0	[263]
Be I	265,075983	$1,790000 \times 10^8$	2,725330	7,401245	5,0	3,0	[323]
Be I	265,076483	$1,760000 \times 10^8$	2,725329	7,401235	5,0	3,0	[173]
Be II	269,744762	$7,370000 \times 10^6$	11,963900	16,558888	2,0	2,0	[173]
Be II	269,744862	$7,344000 \times 10^6$	11,963900	16,558886	2,0	2,0	[263]
Be II	269,744962	$7,370000 \times 10^6$	11,963899	16,558884	2,0	2,0	[323]
Be II	269,758858	$1,465000 \times 10^7$	11,964138	16,558886	4,0	2,0	[263]
Be II	269,758858	$1,470000 \times 10^7$	11,964139	16,558888	4,0	2,0	[173]
Be II	269,758958	$1,470000 \times 10^7$	11,964137	16,558884	4,0	2,0	[323]
Be II	272,884703	$3,230000 \times 10^7$	12,157216	16,699335	4,0	6,0	[323]
Be II	272,884803	$3,204000 \times 10^7$	12,157217	16,699337	4,0	6,0	[263]
Be II	272,885003	$3,220000 \times 10^7$	12,157217	16,699332	4,0	6,0	[173]
Be II	272,888702	$3,460000 \times 10^7$	12,157283	16,699336	6,0	8,0	[173]
Be II	272,888802	$2,321000 \times 10^6$	12,157285	16,699337	6,0	6,0	[263]
Be II	272,888802	$2,310000 \times 10^6$	12,157284	16,699335	6,0	6,0	[323]
Be II	272,888802	$3,460000 \times 10^7$	12,157284	16,699335	6,0	8,0	[323]
Be II	272,888802	$3,474000 \times 10^7$	12,157285	16,699337	6,0	8,0	[263]
Be II	272,888902	$2,310000 \times 10^6$	12,157283	16,699332	6,0	6,0	[173]
Be I	273,804881	$2,410000 \times 10^8$	7,052522	11,579377	5,0	5,0	[323]
Be I	273,933949	$3,330000 \times 10^5$	8,311243	12,835970	3,0	3,0	[323]
Be II	274,410934	$1,960000 \times 10^6$	12,157216	16,674074	4,0	2,0	[323]
Be II	274,410934	$1,960000 \times 10^5$	12,157216	16,674074	4,0	4,0	[323]
Be II	274,410934	$1,875000 \times 10^5$	12,157217	16,674075	4,0	4,0	[263]
Be II	274,410934	$1,879000 \times 10^6$	12,157217	16,674075	4,0	2,0	[263]
Be II	274,415133	$1,710000 \times 10^6$	12,157285	16,674075	6,0	4,0	[263]
Be II	274,415133	$1,770000 \times 10^6$	12,157284	16,674074	6,0	4,0	[323]
Be I	282,502561	$1,130000 \times 10^6$	8,283617	12,671107	5,0	5,0	[323]
Be I	282,502561	$3,760000 \times 10^5$	8,283617	12,671107	3,0	5,0	[323]
Be I	282,516258	$5,010000 \times 10^5$	8,283617	12,670894	1,0	3,0	[323]
Be I	282,516258	$3,760000 \times 10^5$	8,283617	12,670894	3,0	3,0	[323]
Be I	282,516258	$6,260000 \times 10^5$	8,283617	12,670894	5,0	3,0	[323]
Be I	282,531454	$1,500000 \times 10^6$	8,283617	12,670657	3,0	1,0	[323]
Be I	283,685571	$5,690000 \times 10^7$	7,988092	12,357290	5,0	5,0	[323]
Be I	286,420100	$2,110000 \times 10^2$	2,725039	7,052522	3,0	5,0	[323]
Be I	286,439295	$3,840000 \times 10^2$	2,725330	7,052522	5,0	5,0	[323]
Be I	287,979516	$2,470000 \times 10^6$	8,311243	12,615293	3,0	3,0	[323]

Be I	289,812864	$1,100000 \times 10^8$	7,401069	11,677893	1,0	3,0	[323]
Be I	289,818962	$1,490000 \times 10^8$	7,401245	11,677979	3,0	5,0	[323]
Be I	289,824761	$8,270000 \times 10^7$	7,401245	11,677893	3,0	3,0	[323]
Be I	289,826660	$1,980000 \times 10^8$	7,401494	11,678114	5,0	7,0	[323]
Be I	289,835858	$4,960000 \times 10^7$	7,401494	11,677979	5,0	5,0	[323]
Be I	289,841656	$5,510000 \times 10^6$	7,401494	11,677893	5,0	3,0	[323]
Be I	296,992285	$2,650000 \times 10^7$	8,527739	12,701180	5,0	5,0	[323]
Be I	299,236727	$2,140000 \times 10^6$	8,693832	12,835970	3,0	3,0	[323]
Be I	301,929655	$3,105000 \times 10^7$	7,303593	11,408790	3,0	5,0	[263]
Be I	301,929855	$3,280000 \times 10^7$	7,303592	11,408787	3,0	5,0	[323]
Be I	301,933054	$9,377000 \times 10^7$	7,303640	11,408790	5,0	5,0	[263]
Be I	301,933354	$9,830000 \times 10^7$	7,303639	11,408787	5,0	5,0	[323]
Be I	301,949150	$3,280000 \times 10^7$	7,303592	11,408525	3,0	3,0	[323]
Be I	301,949150	$3,118000 \times 10^7$	7,303593	11,408526	3,0	3,0	[263]
Be I	301,949150	$4,206000 \times 10^7$	7,303593	11,408526	1,0	3,0	[263]
Be I	301,949150	$4,370000 \times 10^7$	7,303592	11,408525	1,0	3,0	[323]
Be I	301,952550	$5,460000 \times 10^7$	7,303639	11,408525	5,0	3,0	[323]
Be I	301,952649	$5,175000 \times 10^7$	7,303640	11,408526	5,0	3,0	[263]
Be I	301,959648	$1,262000 \times 10^8$	7,303593	11,408384	3,0	1,0	[263]
Be I	301,959848	$1,310000 \times 10^8$	7,303592	11,408379	3,0	1,0	[323]
Be II	304,542702	$1,650000 \times 10^1$	11,964138	16,034114	4,0	6,0	[263]
Be II	304,652175	$4,660000 \times 10^7$	11,963899	16,032411	2,0	4,0	[323]
Be II	304,652175	$4,658000 \times 10^7$	11,963900	16,032413	2,0	4,0	[263]
Be II	304,652175	$4,650000 \times 10^7$	11,963900	16,032413	2,0	4,0	[173]
Be II	304,668871	$5,590000 \times 10^7$	11,964137	16,032426	4,0	6,0	[323]
Be II	304,668871	$5,650000 \times 10^7$	11,964138	16,032428	4,0	6,0	[263]
Be II	304,668971	$5,600000 \times 10^7$	11,964139	16,032428	4,0	6,0	[173]
Be II	304,669970	$9,293000 \times 10^6$	11,964138	16,032413	4,0	4,0	[263]
Be II	304,670070	$9,320000 \times 10^6$	11,964137	16,032411	4,0	4,0	[323]
Be II	304,670070	$9,320000 \times 10^6$	11,964139	16,032413	4,0	4,0	[173]
Be I	305,737103	$2,700000 \times 10^1$	2,725039	6,779116	3,0	1,0	[323]
Be I	308,982590	$8,770000 \times 10^7$	8,283617	12,295111	5,0	5,0	[323]
Be I	308,982590	$2,920000 \times 10^7$	8,283617	12,295111	3,0	5,0	[323]
Be I	309,002285	$3,900000 \times 10^7$	8,283617	12,294856	1,0	3,0	[323]
Be I	309,002285	$2,920000 \times 10^7$	8,283617	12,294856	3,0	3,0	[323]
Be I	309,002285	$4,870000 \times 10^7$	8,283617	12,294856	5,0	3,0	[323]
Be I	309,012982	$1,170000 \times 10^8$	8,283617	12,294717	3,0	1,0	[323]
Be I	311,081163	$1,170000 \times 10^8$	7,693680	11,678114	7,0	7,0	[323]
Be I	311,081163	$1,470000 \times 10^7$	7,693680	11,678114	5,0	7,0	[323]
Be I	311,091660	$1,980000 \times 10^7$	7,693680	11,677979	3,0	5,0	[323]
Be I	311,091660	$2,050000 \times 10^7$	7,693680	11,677979	7,0	5,0	[323]
Be I	311,091660	$9,170000 \times 10^7$	7,693680	11,677979	5,0	5,0	[323]
Be I	311,098358	$9,900000 \times 10^7$	7,693680	11,677893	3,0	3,0	[323]
Be I	311,098358	$3,300000 \times 10^7$	7,693680	11,677893	5,0	3,0	[323]
Be I	311,106856	$8,600000 \times 10^7$	8,687002	12,671107	5,0	5,0	[323]
Be I	311,106856	$2,870000 \times 10^7$	8,687002	12,671107	3,0	5,0	[323]
Be I	311,123452	$4,780000 \times 10^7$	8,687002	12,670894	5,0	3,0	[323]
Be I	311,123452	$2,870000 \times 10^7$	8,687002	12,670894	3,0	3,0	[323]
Be I	311,123452	$3,820000 \times 10^7$	8,687002	12,670894	1,0	3,0	[323]
Be I	311,141947	$1,150000 \times 10^8$	8,687002	12,670657	3,0	1,0	[323]
Be I	311,985035	$1,330000 \times 10^7$	8,423691	12,396582	5,0	7,0	[323]
Be I	311,985035	$1,060000 \times 10^8$	8,423691	12,396582	7,0	7,0	[323]



Be I	311,996832	$1,790000 \times 10^7$	8,423691	12,396432	3,0	5,0	[323]
Be I	311,996832	$8,300000 \times 10^7$	8,423691	12,396432	5,0	5,0	[323]
Be I	311,996832	$1,860000 \times 10^7$	8,423691	12,396432	7,0	5,0	[323]
Be I	312,001931	$8,970000 \times 10^7$	8,423691	12,396367	3,0	3,0	[323]
Be I	312,001931	$2,990000 \times 10^7$	8,423691	12,396367	5,0	3,0	[323]
Be II	313,041970	$1,130000 \times 10^8$	0,000000	3,959477	2,0	4,0	[323]
Be II	313,041970	$1,155000 \times 10^8$	0,000000	3,959478	2,0	4,0	[263]
Be II	313,042189	$1,129200 \times 10^8$	0,000000	3,959475	2,0	4,0	[173]
Be II	313,106453	$1,157000 \times 10^8$	0,000000	3,958662	2,0	2,0	[263]
Be II	313,106553	$1,130000 \times 10^8$	0,000000	3,958661	2,0	2,0	[323]
Be II	313,106663	$1,128500 \times 10^8$	0,000000	3,958660	2,0	2,0	[173]
Be I	314,542891	$1,120000 \times 10^8$	8,895381	12,835970	3,0	3,0	[323]
Be I	316,076805	$1,130000 \times 10^8$	8,693832	12,615293	3,0	3,0	[323]
Be I	317,979025	$7,420000 \times 10^7$	8,803167	12,701180	5,0	5,0	[323]
Be I	318,733834	$6,250000 \times 10^5$	5,277430	9,166200	3,0	1,0	[323]
Be I	319,381170	$5,080000 \times 10^6$	5,277443	9,158335	3,0	5,0	[173]
Be I	319,382970	$4,950000 \times 10^6$	5,277430	9,158299	3,0	5,0	[323]
Be II	319,710287	$6,830000 \times 10^7$	12,157216	16,034112	4,0	6,0	[323]
Be II	319,710287	$6,820000 \times 10^7$	12,157217	16,034114	4,0	6,0	[173]
Be II	319,710287	$6,780000 \times 10^7$	12,157217	16,034114	4,0	6,0	[263]
Be II	319,714986	$7,310000 \times 10^7$	12,157283	16,034123	6,0	8,0	[173]
Be II	319,715286	$7,350000 \times 10^7$	12,157285	16,034121	6,0	8,0	[263]
Be II	319,715286	$7,320000 \times 10^7$	12,157284	16,034120	6,0	8,0	[323]
Be II	319,715686	$4,870000 \times 10^6$	12,157283	16,034114	6,0	6,0	[173]
Be II	319,715886	$4,880000 \times 10^6$	12,157284	16,034112	6,0	6,0	[323]
Be II	319,715886	$4,911000 \times 10^6$	12,157285	16,034114	6,0	6,0	[263]
Be II	319,849352	$7,479000 \times 10^0$	12,157217	16,032428	4,0	6,0	[263]
Be II	319,850552	$1,023000 \times 10^2$	12,157217	16,032413	4,0	4,0	[263]
Be II	319,855051	$1,056000 \times 10^2$	12,157285	16,032428	6,0	6,0	[263]
Be II	319,856350	$1,122000 \times 10^1$	12,157285	16,032413	6,0	4,0	[263]
Be I	320,038504	$7,230000 \times 10^{-3}$	5,277430	9,150360	3,0	5,0	[323]
Be I	320,038504	$2,340000 \times 10^{-2}$	5,277430	9,150360	3,0	3,0	[323]
Be I	320,859996	$1,170000 \times 10^8$	8,311243	12,174248	3,0	3,0	[323]

**Tableau C.5** – Tableau récapitulatif des 155 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [257,06, 321,46] nm de la figure III.3.19.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
Be I	392,197936	$3,850000 \times 10^5$	9,013870	12,174248	3,0	3,0	[323]
Be I	393,956778	$4,270000 \times 10^{-1}$	5,277430	8,423691	3,0	3,0	[323]
Be I	393,956778	$1,900000 \times 10^{-1}$	5,277430	8,423691	3,0	5,0	[323]
Be I	396,615584	$1,900000 \times 10^5$	8,283617	11,408787	3,0	5,0	[323]
Be I	396,615584	$5,700000 \times 10^5$	8,283617	11,408787	5,0	5,0	[323]
Be I	396,648775	$2,530000 \times 10^5$	8,283617	11,408525	1,0	3,0	[323]
Be I	396,648775	$1,900000 \times 10^5$	8,283617	11,408525	3,0	3,0	[323]
Be I	396,648775	$3,170000 \times 10^5$	8,283617	11,408525	5,0	3,0	[323]
Be I	396,667371	$7,600000 \times 10^5$	8,283617	11,408379	3,0	1,0	[323]
Be I	401,779435	$2,080000 \times 10^5$	9,089240	12,174248	3,0	3,0	[323]
Be I	406,172687	$1,400000 \times 10^4$	8,527739	11,579377	5,0	5,0	[323]
Be I	408,338720	$1,280000 \times 10^5$	9,138800	12,174248	3,0	3,0	[323]
Be II	408,485781	$1,170000 \times 10^6$	14,315760	17,350118	2,0	2,0	[323]
Be II	408,485781	$1,170000 \times 10^6$	14,315760	17,350118	2,0	4,0	[323]

Be I	413,401394	$8,400000 \times 10^4$	9,175970	12,174248	3,0	3,0	[323]
Be II	421,271429	$2,410000 \times 10^6$	14,724428	17,666694	2,0	4,0	[323]
Be II	421,285425	$2,900000 \times 10^6$	14,724526	17,666694	4,0	6,0	[323]
Be II	421,285425	$4,830000 \times 10^5$	14,724526	17,666694	4,0	4,0	[323]
Be I	423,850352	$8,800000 \times 10^0$	8,753750	11,678114	5,0	7,0	[323]
Be I	423,850352	$7,040000 \times 10^1$	8,753750	11,678114	7,0	7,0	[323]
Be I	423,869947	$1,190000 \times 10^1$	8,753750	11,677979	3,0	5,0	[323]
Be I	423,869947	$5,500000 \times 10^1$	8,753750	11,677979	5,0	5,0	[323]
Be I	423,869947	$1,230000 \times 10^1$	8,753750	11,677979	7,0	5,0	[323]
Be I	423,882344	$5,940000 \times 10^1$	8,753750	11,677893	3,0	3,0	[323]
Be I	423,882344	$1,980000 \times 10^1$	8,753750	11,677893	5,0	3,0	[323]
Be II	425,497119	$8,720000 \times 10^5$	14,724428	17,637474	2,0	2,0	[323]
Be II	425,511416	$1,740000 \times 10^6$	14,724526	17,637474	4,0	2,0	[323]
Be II	433,301567	$3,290000 \times 10^6$	14,806340	17,666919	4,0	6,0	[323]
Be II	433,306066	$2,350000 \times 10^5$	14,806370	17,666919	6,0	6,0	[323]
Be II	433,306066	$3,530000 \times 10^6$	14,806370	17,666919	6,0	8,0	[323]
Be II	433,775142	$2,390000 \times 10^6$	14,809491	17,666947	6,0	8,0	[323]
Be II	433,777342	$2,480000 \times 10^6$	14,809506	17,666947	8,0	10,0	[323]
Be II	433,777342	$8,850000 \times 10^4$	14,809506	17,666947	8,0	8,0	[323]
Be II	433,813532	$2,350000 \times 10^3$	14,809491	17,666694	6,0	6,0	[323]
Be II	433,813532	$4,930000 \times 10^4$	14,809491	17,666694	6,0	4,0	[323]
Be II	433,815832	$4,690000 \times 10^4$	14,809506	17,666694	8,0	6,0	[323]
Be II	434,129249	$3,830000 \times 10^5$	14,806340	17,661465	4,0	2,0	[323]
Be II	434,129249	$3,830000 \times 10^4$	14,806340	17,661465	4,0	4,0	[323]
Be II	434,133748	$3,440000 \times 10^5$	14,806370	17,661465	6,0	4,0	[323]
Be II	435,620057	$5,950000 \times 10^2$	11,964138	14,809492	4,0	6,0	[263]
Be II	436,066439	$9,090000 \times 10^7$	11,963900	14,806342	2,0	4,0	[173]
Be II	436,066439	$9,110000 \times 10^7$	11,963899	14,806340	2,0	4,0	[323]
Be II	436,066539	$9,177000 \times 10^7$	11,963900	14,806342	2,0	4,0	[263]
Be II	436,098431	$1,113000 \times 10^8$	11,964138	14,806371	4,0	6,0	[263]
Be II	436,098431	$1,090000 \times 10^8$	11,964137	14,806370	4,0	6,0	[323]
Be II	436,098631	$1,090000 \times 10^8$	11,964139	14,806372	4,0	6,0	[173]
Be II	436,103030	$1,820000 \times 10^7$	11,964137	14,806340	4,0	4,0	[323]
Be II	436,103030	$1,831000 \times 10^7$	11,964138	14,806342	4,0	4,0	[263]
Be II	436,103129	$1,820000 \times 10^7$	11,964139	14,806342	4,0	4,0	[173]
Be II	440,392700	$3,330000 \times 10^6$	14,724428	17,538947	2,0	4,0	[323]
Be II	440,407996	$6,650000 \times 10^5$	14,724526	17,538947	4,0	4,0	[323]
Be II	440,407996	$3,990000 \times 10^6$	14,724526	17,538947	4,0	6,0	[323]
Be I	440,793594	$1,010000 \times 10^7$	5,277443	8,089403	3,0	1,0	[173]
Be I	440,793694	$9,024000 \times 10^6$	5,277431	8,089390	3,0	1,0	[263]
Be I	440,793694	$9,780000 \times 10^6$	5,277430	8,089389	3,0	1,0	[323]
Be I	446,469897	$1,360000 \times 10^4$	8,803167	11,579377	5,0	5,0	[323]
Be II	446,786614	$1,230000 \times 10^6$	14,724428	17,498669	2,0	2,0	[323]
Be II	446,802410	$2,450000 \times 10^6$	14,724526	17,498669	4,0	2,0	[323]
Be II	447,668881	$1,630000 \times 10^6$	14,315760	17,084534	2,0	4,0	[323]
Be II	447,668881	$1,630000 \times 10^6$	14,315760	17,084534	2,0	2,0	[323]
Be II	448,990132	$3,022000 \times 10^1$	11,963900	14,724527	2,0	4,0	[263]
Be II	449,006028	$1,206000 \times 10^2$	11,963900	14,724429	2,0	2,0	[263]
Be II	449,028822	$1,515000 \times 10^2$	11,964138	14,724527	4,0	4,0	[263]
Be II	449,044718	$6,043000 \times 10^1$	11,964138	14,724429	4,0	2,0	[263]
Be I	451,119670	$2,520000 \times 10^1$	8,930519	11,678114	5,0	7,0	[323]
Be I	451,119670	$2,010000 \times 10^2$	8,930519	11,678114	7,0	7,0	[323]

Be I	451,141864	$1,570000 \times 10^2$	8,930519	11,677979	5,0	5,0	[323]
Be I	451,141864	$3,520000 \times 10^1$	8,930519	11,677979	7,0	5,0	[323]
Be I	451,141864	$3,400000 \times 10^1$	8,930519	11,677979	3,0	5,0	[323]
Be I	451,155961	$1,700000 \times 10^2$	8,930519	11,677893	3,0	3,0	[323]
Be I	451,155961	$5,660000 \times 10^1$	8,930519	11,677893	5,0	3,0	[323]
Be I	452,640769	$8,750000 \times 10^6$	8,311243	11,049605	3,0	3,0	[323]
Be II	453,542930	$4,660000 \times 10^6$	14,806340	17,539255	4,0	6,0	[323]
Be II	453,547829	$3,330000 \times 10^5$	14,806370	17,539255	6,0	6,0	[323]
Be II	453,547829	$4,990000 \times 10^6$	14,806370	17,539255	6,0	8,0	[323]
Be II	454,060194	$3,540000 \times 10^6$	14,809491	17,539293	6,0	8,0	[323]
Be II	454,062593	$3,670000 \times 10^6$	14,809506	17,539293	8,0	10,0	[323]
Be II	454,062593	$1,310000 \times 10^5$	14,809506	17,539293	8,0	8,0	[323]
Be II	454,117679	$7,140000 \times 10^4$	14,809491	17,538947	6,0	4,0	[323]
Be II	454,117679	$3,400000 \times 10^3$	14,809491	17,538947	6,0	6,0	[323]
Be II	454,120178	$6,800000 \times 10^4$	14,809506	17,538947	8,0	6,0	[323]
Be II	454,788301	$5,430000 \times 10^5$	14,806340	17,531772	4,0	2,0	[323]
Be II	454,788301	$5,430000 \times 10^4$	14,806340	17,531772	4,0	4,0	[323]
Be II	454,793300	$4,880000 \times 10^5$	14,806370	17,531772	6,0	4,0	[323]
Be I	454,805297	$1,700000 \times 10^{-4}$	0,000000	2,725330	1,0	5,0	[323]
Be I	454,805497	$1,650000 \times 10^{-4}$	0,000000	2,725329	1,0	5,0	[173]
Be I	454,853794	$4,200000 \times 10^{-1}$	0,000000	2,725039	1,0	3,0	[173]
Be I	454,853794	$1,400000 \times 10^0$	0,000000	2,725039	1,0	3,0	[323]
Be I	454,853884	$2,729000 \times 10^{-1}$	0,000000	2,725039	1,0	3,0	[263]

**Tableau C.6** – Tableau récapitulatif des 89 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [392,08, 455,46] nm de la figure III.3.21.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
Be II	454,788301	$5,430000 \times 10^5$	14,806340	17,531772	4,0	2,0	[323]
Be II	454,788301	$5,430000 \times 10^4$	14,806340	17,531772	4,0	4,0	[323]
Be II	454,793300	$4,880000 \times 10^5$	14,806370	17,531772	6,0	4,0	[323]
Be I	454,805297	$1,700000 \times 10^{-4}$	0,000000	2,725330	1,0	5,0	[323]
Be I	454,805497	$1,650000 \times 10^{-4}$	0,000000	2,725329	1,0	5,0	[173]
Be I	454,853794	$4,200000 \times 10^{-1}$	0,000000	2,725039	1,0	3,0	[173]
Be I	454,853794	$1,400000 \times 10^0$	0,000000	2,725039	1,0	3,0	[323]
Be I	454,853884	$2,729000 \times 10^{-1}$	0,000000	2,725039	1,0	3,0	[263]
Be I	455,397540	$2,860000 \times 10^4$	8,687002	11,408787	3,0	5,0	[323]
Be I	455,397540	$8,570000 \times 10^4$	8,687002	11,408787	5,0	5,0	[323]
Be I	455,441329	$3,810000 \times 10^4$	8,687002	11,408525	1,0	3,0	[323]
Be I	455,441329	$2,860000 \times 10^4$	8,687002	11,408525	3,0	3,0	[323]
Be I	455,441329	$4,760000 \times 10^4$	8,687002	11,408525	5,0	3,0	[323]
Be I	455,465822	$1,140000 \times 10^5$	8,687002	11,408379	3,0	1,0	[323]
Be I	455,637977	$4,910000 \times 10^{-2}$	5,277430	7,997780	3,0	3,0	[323]
Be I	457,266447	$7,640000 \times 10^7$	5,277430	7,988092	3,0	5,0	[323]
Be I	457,266547	$2,486000 \times 10^8$	5,277431	7,988092	3,0	5,0	[263]
Be I	457,266601	$7,620000 \times 10^7$	5,277443	7,988104	3,0	5,0	[173]
Be I	462,224536	$1,370000 \times 10^0$	6,457213	9,138800	3,0	3,0	[323]
Be II	467,332785	$2,058000 \times 10^8$	12,157217	14,809492	4,0	6,0	[263]
Be II	467,332785	$2,060000 \times 10^8$	12,157216	14,809491	4,0	6,0	[323]
Be II	467,333184	$2,070000 \times 10^8$	12,157217	14,809490	4,0	6,0	[173]
Be II	467,341982	$2,210000 \times 10^8$	12,157283	14,809506	6,0	8,0	[173]
Be II	467,342182	$2,231000 \times 10^8$	12,157285	14,809507	6,0	8,0	[263]

Be II	467,342182	$2,210000 \times 10^8$	12,157284	14,809506	6,0	8,0	[323]
Be II	467,344781	$1,491000 \times 10^7$	12,157285	14,809492	6,0	6,0	[263]
Be II	467,344781	$1,470000 \times 10^7$	12,157283	14,809490	6,0	6,0	[173]
Be II	467,344781	$1,470000 \times 10^7$	12,157284	14,809491	6,0	6,0	[323]
Be II	467,883339	$1,522000 \times 10^1$	12,157217	14,806371	4,0	6,0	[263]
Be II	467,888637	$2,082000 \times 10^2$	12,157217	14,806342	4,0	4,0	[263]
Be II	467,895336	$2,150000 \times 10^2$	12,157285	14,806371	6,0	6,0	[263]
Be II	467,900634	$2,283000 \times 10^1$	12,157285	14,806342	6,0	4,0	[263]
Be I	469,144105	$1,880000 \times 10^2$	9,036079	11,678114	7,0	7,0	[323]
Be I	469,144105	$2,350000 \times 10^1$	9,036079	11,678114	5,0	7,0	[323]
Be I	469,168099	$3,290000 \times 10^1$	9,036079	11,677979	7,0	5,0	[323]
Be I	469,168099	$1,470000 \times 10^2$	9,036079	11,677979	5,0	5,0	[323]
Be I	469,168099	$3,170000 \times 10^1$	9,036079	11,677979	3,0	5,0	[323]
Be I	469,183295	$5,280000 \times 10^1$	9,036079	11,677893	5,0	3,0	[323]
Be I	469,183295	$1,580000 \times 10^2$	9,036079	11,677893	3,0	3,0	[323]
Be II	470,233417	$4,730000 \times 10^6$	14,724427	17,360339	2,0	4,0	[173]
Be II	470,233717	$4,730000 \times 10^6$	14,724428	17,360340	2,0	4,0	[323]
Be II	470,251212	$9,460000 \times 10^5$	14,724526	17,360340	4,0	4,0	[323]
Be II	470,251212	$5,680000 \times 10^6$	14,724526	17,360340	4,0	6,0	[323]
Be II	470,251412	$9,440000 \times 10^5$	14,724527	17,360339	4,0	4,0	[173]
Be II	470,251412	$5,680000 \times 10^6$	14,724527	17,360339	4,0	6,0	[173]
Be I	470,927233	$4,420000 \times 10^2$	6,457213	9,089240	3,0	3,0	[323]
Be I	470,939530	$3,420000 \times 10^3$	6,457213	9,089175	3,0	3,0	[323]
Be I	470,939530	$3,820000 \times 10^3$	6,457213	9,089175	3,0	5,0	[323]
Be I	470,939530	$3,910000 \times 10^3$	6,457213	9,089175	3,0	1,0	[323]
Be I	472,844025	$1,810000 \times 10^4$	8,958015	11,579377	5,0	5,0	[323]
Be I	479,467070	$2,800000 \times 10^{-8}$	6,457213	9,042365	3,0	5,0	[323]
Be II	480,759028	$1,800000 \times 10^6$	14,724428	17,302633	2,0	2,0	[323]
Be II	480,777323	$3,610000 \times 10^6$	14,724526	17,302633	4,0	2,0	[323]
Be I	481,537321	$1,490000 \times 10^2$	9,104076	11,678114	7,0	7,0	[323]
Be I	481,537321	$1,860000 \times 10^1$	9,104076	11,678114	5,0	7,0	[323]
Be I	481,562615	$2,600000 \times 10^1$	9,104076	11,677979	7,0	5,0	[323]
Be I	481,562615	$1,160000 \times 10^2$	9,104076	11,677979	5,0	5,0	[323]
Be I	481,562615	$2,510000 \times 10^1$	9,104076	11,677979	3,0	5,0	[323]
Be I	481,578610	$4,180000 \times 10^1$	9,104076	11,677893	5,0	3,0	[323]
Be I	481,578610	$1,260000 \times 10^2$	9,104076	11,677893	3,0	3,0	[323]
Be II	482,799087	$8,770000 \times 10^5$	12,157217	14,724527	4,0	4,0	[173]
Be II	482,799387	$8,342000 \times 10^5$	12,157217	14,724527	4,0	4,0	[263]
Be II	482,799387	$8,760000 \times 10^5$	12,157216	14,724526	4,0	4,0	[323]
Be II	482,812083	$7,870000 \times 10^6$	12,157283	14,724527	6,0	4,0	[173]
Be II	482,812183	$7,890000 \times 10^6$	12,157284	14,724526	6,0	4,0	[323]
Be II	482,812183	$7,608000 \times 10^6$	12,157285	14,724527	6,0	4,0	[263]
Be II	482,817782	$8,760000 \times 10^6$	12,157216	14,724428	4,0	2,0	[323]
Be II	482,817782	$8,362000 \times 10^6$	12,157217	14,724429	4,0	2,0	[263]
Be II	482,818082	$8,760000 \times 10^6$	12,157217	14,724427	4,0	2,0	[173]
Be I	484,810553	$4,100000 \times 10^{-1}$	6,457213	9,013870	3,0	3,0	[323]
Be I	484,915725	$3,380000 \times 10^3$	6,457213	9,013318	3,0	5,0	[323]
Be I	484,915725	$3,490000 \times 10^3$	6,457213	9,013318	3,0	1,0	[323]
Be I	484,915725	$3,430000 \times 10^3$	6,457213	9,013318	3,0	3,0	[323]
Be II	485,232541	$6,930000 \times 10^6$	14,806340	17,360776	4,0	6,0	[323]
Be II	485,238140	$7,420000 \times 10^6$	14,806370	17,360776	6,0	8,0	[323]
Be II	485,238140	$4,950000 \times 10^5$	14,806370	17,360776	6,0	6,0	[323]

Be I	485,604443	$1,030000 \times 10^{-6}$	2,724963	5,277443	1,0	3,0	[173]
Be I	485,618969	$7,680000 \times 10^{-7}$	2,725039	5,277443	3,0	3,0	[173]
Be I	485,618969	$2,750000 \times 10^{-7}$	2,725039	5,277443	3,0	3,0	[173]
Be I	485,674024	$1,280000 \times 10^{-6}$	2,725329	5,277443	5,0	3,0	[173]
Be I	485,674024	$2,410000 \times 10^{-7}$	2,725329	5,277443	5,0	3,0	[173]
Be II	485,821785	$5,630000 \times 10^6$	14,809491	17,360829	6,0	8,0	[323]
Be II	485,824684	$5,840000 \times 10^6$	14,809506	17,360829	8,0	10,0	[323]
Be II	485,824684	$2,090000 \times 10^5$	14,809506	17,360829	8,0	8,0	[323]
Be II	485,914860	$1,100000 \times 10^5$	14,809491	17,360340	6,0	4,0	[323]
Be II	485,914860	$5,240000 \times 10^3$	14,809491	17,360340	6,0	6,0	[323]
Be II	485,917660	$1,050000 \times 10^5$	14,809506	17,360340	8,0	6,0	[323]
Be II	487,265802	$8,000000 \times 10^5$	14,806340	17,350118	4,0	2,0	[323]
Be II	487,265802	$8,000000 \times 10^4$	14,806340	17,350118	4,0	4,0	[323]
Be II	487,271500	$7,200000 \times 10^5$	14,806370	17,350118	6,0	4,0	[323]
Be I	490,354082	$1,430000 \times 10^1$	9,150360	11,678114	5,0	7,0	[323]
Be I	490,354082	$1,150000 \times 10^2$	9,150360	11,678114	7,0	7,0	[323]
Be I	490,380075	$1,930000 \times 10^1$	9,150360	11,677979	3,0	5,0	[323]
Be I	490,380075	$8,950000 \times 10^1$	9,150360	11,677979	5,0	5,0	[323]
Be I	490,380075	$2,010000 \times 10^1$	9,150360	11,677979	7,0	5,0	[323]
Be I	490,396071	$9,670000 \times 10^1$	9,150360	11,677893	3,0	3,0	[323]
Be I	490,396071	$3,220000 \times 10^1$	9,150360	11,677893	5,0	3,0	[323]
Be I	490,623011	$1,490000 \times 10^4$	9,053005	11,579377	5,0	5,0	[323]
Be I	492,777739	$9,630000 \times 10^3$	8,893463	11,408787	3,0	5,0	[323]
Be I	492,777739	$2,890000 \times 10^4$	8,893463	11,408787	5,0	5,0	[323]
Be I	492,829025	$1,280000 \times 10^4$	8,893463	11,408525	1,0	3,0	[323]
Be I	492,829025	$1,600000 \times 10^4$	8,893463	11,408525	5,0	3,0	[323]
Be I	492,829025	$9,630000 \times 10^3$	8,893463	11,408525	3,0	3,0	[323]
Be I	492,857717	$3,850000 \times 10^4$	8,893463	11,408379	3,0	1,0	[323]
Be I	496,870352	$1,100000 \times 10^1$	9,183510	11,678114	5,0	7,0	[323]
Be I	496,870352	$8,820000 \times 10^1$	9,183510	11,678114	7,0	7,0	[323]
Be I	496,897344	$6,890000 \times 10^1$	9,183510	11,677979	5,0	5,0	[323]
Be I	496,897344	$1,490000 \times 10^1$	9,183510	11,677979	3,0	5,0	[323]
Be I	496,897344	$1,540000 \times 10^1$	9,183510	11,677979	7,0	5,0	[323]
Be I	496,914340	$7,440000 \times 10^1$	9,183510	11,677893	3,0	3,0	[323]
Be I	496,914340	$2,480000 \times 10^1$	9,183510	11,677893	5,0	3,0	[323]
Be I	499,096660	$4,300000 \times 10^{-8}$	6,457213	8,940692	3,0	5,0	[323]
Be I	503,025416	$1,140000 \times 10^4$	9,115294	11,579377	5,0	5,0	[323]
Be I	508,372094	$6,850000 \times 10^{-4}$	6,457213	8,895381	3,0	3,0	[323]
Be I	508,772287	$1,270000 \times 10^3$	6,457213	8,893463	3,0	5,0	[323]
Be I	508,772287	$1,360000 \times 10^3$	6,457213	8,893463	3,0	1,0	[323]
Be I	508,772287	$1,310000 \times 10^3$	6,457213	8,893463	3,0	3,0	[323]
Be I	511,960639	$8,580000 \times 10^3$	9,158299	11,579377	5,0	5,0	[323]
Be I	512,983567	$8,460000 \times 10^{-1}$	5,277430	7,693680	3,0	5,0	[323]
Be I	512,983567	$1,570000 \times 10^0$	5,277430	7,693680	3,0	3,0	[323]
Be I	517,134962	$2,250000 \times 10^5$	6,779116	9,175970	1,0	3,0	[323]

**Tableau C.7** – Tableau récapitulatif des 121 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [454,62, 517,38] nm de la figure III.3.22.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
Be II	540,299187	$1,100000 \times 10^7$	14,806340	17,100435	4,0	6,0	[323]
Be II	540,299187	$1,095000 \times 10^7$	14,806342	17,100435	4,0	6,0	[263]

Be II	540,306185	$1,180000 \times 10^7$	14,806370	17,100435	6,0	8,0	[323]
Be II	540,306185	$7,933000 \times 10^5$	14,806371	17,100435	6,0	6,0	[263]
Be II	540,306185	$1,187000 \times 10^7$	14,806371	17,100435	6,0	8,0	[263]
Be II	540,306185	$7,870000 \times 10^5$	14,806370	17,100435	6,0	6,0	[323]
Be II	541,018495	$9,980000 \times 10^6$	14,809491	17,100535	6,0	8,0	[323]
Be II	541,018495	$9,917000 \times 10^6$	14,809492	17,100536	6,0	8,0	[263]
Be II	541,021994	$1,046000 \times 10^7$	14,809507	17,100536	8,0	10,0	[263]
Be II	541,021994	$3,684000 \times 10^5$	14,809507	17,100536	8,0	8,0	[263]
Be II	541,021994	$1,040000 \times 10^7$	14,809506	17,100535	8,0	10,0	[323]
Be II	541,021994	$3,700000 \times 10^5$	14,809506	17,100535	8,0	8,0	[323]
Be II	541,192149	$8,780000 \times 10^3$	14,809491	17,099800	6,0	6,0	[323]
Be II	541,192149	$1,840000 \times 10^5$	14,809491	17,099800	6,0	4,0	[323]
Be II	541,192249	$8,730000 \times 10^3$	14,809492	17,099802	6,0	6,0	[263]
Be II	541,192249	$1,808000 \times 10^5$	14,809492	17,099802	6,0	4,0	[263]
Be II	541,195648	$1,760000 \times 10^5$	14,809506	17,099800	8,0	6,0	[323]
Be II	541,195748	$1,742000 \times 10^5$	14,809507	17,099802	8,0	6,0	[263]
Be II	541,612437	$2,840000 \times 10^6$	14,724427	17,012960	2,0	2,0	[173]
Be II	541,612636	$2,840000 \times 10^6$	14,724428	17,012959	2,0	2,0	[323]
Be II	541,635430	$5,680000 \times 10^6$	14,724527	17,012960	4,0	2,0	[173]
Be II	541,635830	$5,670000 \times 10^6$	14,724526	17,012959	4,0	2,0	[323]
Be II	544,070281	$1,270000 \times 10^5$	14,806340	17,084534	4,0	4,0	[323]
Be II	544,070281	$1,270000 \times 10^6$	14,806340	17,084534	4,0	2,0	[323]
Be II	544,077379	$1,150000 \times 10^6$	14,806370	17,084534	6,0	4,0	[323]
Be I	554,183680	$1,700000 \times 10^{-1}$	6,457213	8,693832	3,0	3,0	[323]
Be I	554,644957	$5,390000 \times 10^5$	6,779116	9,013870	1,0	3,0	[323]
Be I	554,647956	$5,460000 \times 10^5$	6,779127	9,013870	1,0	3,0	[173]
Be I	554,783020	$8,670000 \times 10^1$	6,779116	9,013318	1,0	3,0	[323]
Be I	555,881226	$2,440000 \times 10^3$	6,457213	8,687002	3,0	3,0	[323]
Be I	555,881226	$2,360000 \times 10^3$	6,457213	8,687002	3,0	1,0	[323]
Be I	555,881226	$2,520000 \times 10^3$	6,457213	8,687002	3,0	5,0	[323]
Be I	575,380412	$1,200000 \times 10^6$	8,895381	11,049605	3,0	3,0	[323]
Be I	583,550226	$1,480000 \times 10^1$	5,277430	7,401494	3,0	5,0	[323]
Be I	583,619207	$1,140000 \times 10^{-1}$	5,277430	7,401245	3,0	3,0	[323]
Be I	583,667194	$9,450000 \times 10^{-1}$	5,277430	7,401069	3,0	1,0	[323]
Be I	583,719181	$9,250000 \times 10^4$	7,052522	9,175970	5,0	3,0	[323]
Be I	585,700650	$6,900000 \times 10^5$	6,779116	8,895381	1,0	3,0	[323]
Be I	585,701150	$6,990000 \times 10^5$	6,779127	8,895391	1,0	3,0	[173]
Be I	586,232508	$1,990000 \times 10^1$	6,779116	8,893463	1,0	3,0	[323]
Be I	594,119395	$1,180000 \times 10^5$	7,052522	9,138800	5,0	3,0	[323]
Be I	594,123394	$1,200000 \times 10^5$	7,052537	9,138800	5,0	3,0	[173]

**Tableau C.8** – Tableau récapitulatif des 121 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [539,55, 601,93] nm de la figure III.3.23.

Élément	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	$g_k$	Réf.
Be II	627,655201	$1,019000 \times 10^1$	14,724527	16,699337	4,0	6,0	[263]
Be II	627,941824	$1,110000 \times 10^7$	14,724427	16,698334	2,0	4,0	[173]
Be II	627,942224	$1,119000 \times 10^7$	14,724429	16,698335	2,0	4,0	[263]
Be II	627,942324	$1,120000 \times 10^7$	14,724428	16,698334	2,0	4,0	[323]
Be II	627,973316	$2,230000 \times 10^6$	14,724526	16,698334	4,0	4,0	[323]
Be II	627,973316	$1,340000 \times 10^7$	14,724526	16,698334	4,0	6,0	[323]
Be II	627,973316	$2,233000 \times 10^6$	14,724527	16,698335	4,0	4,0	[263]

Be II	627,973316	$1,358000 \times 10^7$	14,724527	16,698335	4,0	6,0	[263]
Be II	627,973716	$1,340000 \times 10^7$	14,724527	16,698334	4,0	6,0	[173]
Be II	627,973716	$2,230000 \times 10^6$	14,724527	16,698334	4,0	4,0	[173]
Be I	631,961245	$2,180000 \times 10^5$	7,052522	9,013870	5,0	3,0	[323]
Be I	631,966244	$2,200000 \times 10^5$	7,052537	9,013870	5,0	3,0	[173]
Be I	632,140197	$3,250000 \times 10^1$	7,052522	9,013318	5,0	3,0	[323]
Be I	632,140197	$1,450000 \times 10^{-3}$	7,052522	9,013318	5,0	5,0	[323]
Be I	632,144196	$3,500000 \times 10^1$	7,052537	9,013321	5,0	3,0	[173]
Be I	632,281159	$3,950000 \times 10^5$	9,089240	11,049605	3,0	3,0	[323]
Be I	647,353611	$7,690000 \times 10^5$	6,779127	8,693845	1,0	3,0	[173]
Be I	647,354111	$7,590000 \times 10^5$	6,779116	8,693832	1,0	3,0	[323]
Be I	648,679755	$2,610000 \times 10^5$	9,138800	11,049605	3,0	3,0	[323]
Be I	649,671488	$6,930000 \times 10^0$	6,779116	8,687002	1,0	3,0	[323]
Be II	654,782115	$1,930000 \times 10^7$	14,806340	16,699335	4,0	6,0	[323]
Be II	654,782514	$1,921000 \times 10^7$	14,806342	16,699337	4,0	6,0	[263]
Be II	654,792812	$1,392000 \times 10^6$	14,806371	16,699337	6,0	6,0	[263]
Be II	654,792812	$2,083000 \times 10^7$	14,806371	16,699337	6,0	8,0	[263]
Be II	654,793112	$2,070000 \times 10^7$	14,806370	16,699335	6,0	8,0	[323]
Be II	654,793112	$1,380000 \times 10^6$	14,806370	16,699335	6,0	6,0	[323]
Be II	655,833632	$2,110000 \times 10^7$	14,809492	16,699453	6,0	8,0	[263]
Be II	655,833832	$2,120000 \times 10^7$	14,809491	16,699451	6,0	8,0	[323]
Be II	655,838731	$2,225000 \times 10^7$	14,809507	16,699453	8,0	10,0	[263]
Be II	655,838731	$7,838000 \times 10^5$	14,809507	16,699453	8,0	8,0	[263]
Be II	655,838831	$2,200000 \times 10^7$	14,809506	16,699451	8,0	10,0	[323]
Be II	655,838831	$7,850000 \times 10^5$	14,809506	16,699451	8,0	8,0	[323]
Be II	655,874021	$1,703000 \times 10^{-1}$	14,809492	16,699337	6,0	8,0	[263]
Be II	655,874021	$4,635000 \times 10^0$	14,809492	16,699337	6,0	6,0	[263]
Be II	655,879220	$4,690000 \times 10^0$	14,809507	16,699337	8,0	8,0	[263]
Be II	655,879220	$2,270000 \times 10^{-1}$	14,809507	16,699337	8,0	6,0	[263]
Be II	656,221428	$1,666000 \times 10^4$	14,809492	16,698335	6,0	6,0	[263]
Be II	656,221428	$3,449000 \times 10^5$	14,809492	16,698335	6,0	4,0	[263]
Be II	656,221728	$3,520000 \times 10^5$	14,809491	16,698334	6,0	4,0	[323]
Be II	656,221728	$1,680000 \times 10^4$	14,809491	16,698334	6,0	6,0	[323]
Be II	656,226626	$3,324000 \times 10^5$	14,809507	16,698335	8,0	6,0	[263]
Be II	656,226726	$3,350000 \times 10^5$	14,809506	16,698334	8,0	6,0	[323]
Be I	656,451866	$3,490000 \times 10^6$	7,052537	8,940718	5,0	7,0	[173]
Be I	656,452666	$3,380000 \times 10^6$	7,052522	8,940700	5,0	7,0	[323]
Be I	656,452666	$3,380000 \times 10^6$	7,052522	8,940700	5,0	7,0	[323]
Be I	656,455665	$8,880000 \times 10^{-3}$	7,052522	8,940692	5,0	5,0	[323]
Be I	656,455665	$2,610000 \times 10^0$	7,052522	8,940692	5,0	7,0	[323]
Be I	659,337890	$2,710000 \times 10^5$	7,303592	9,183510	1,0	3,0	[323]
Be I	659,337890	$2,030000 \times 10^5$	7,303592	9,183510	3,0	3,0	[323]
Be I	659,337890	$3,660000 \times 10^5$	7,303592	9,183510	3,0	5,0	[323]
Be I	659,353886	$1,360000 \times 10^4$	7,303639	9,183510	5,0	3,0	[323]
Be I	659,353886	$4,880000 \times 10^5$	7,303639	9,183510	5,0	7,0	[323]
Be I	659,353886	$1,220000 \times 10^5$	7,303639	9,183510	5,0	5,0	[323]
Be II	661,449322	$3,050000 \times 10^5$	15,787550	17,661465	2,0	4,0	[323]
Be II	661,449322	$3,050000 \times 10^5$	15,787550	17,661465	2,0	2,0	[323]
Be I	661,548296	$1,810000 \times 10^5$	9,175970	11,049605	3,0	3,0	[323]
Be II	663,638334	$2,143000 \times 10^6$	14,806342	16,674075	4,0	2,0	[263]
Be II	663,638334	$2,138000 \times 10^5$	14,806342	16,674075	4,0	4,0	[263]
Be II	663,638733	$2,230000 \times 10^5$	14,806340	16,674074	4,0	4,0	[323]

Be II	663,638733	$2,230000 \times 10^6$	14,806340	16,674074	4,0	2,0	[323]
Be II	663,648731	$2,000000 \times 10^6$	14,806370	16,674074	6,0	4,0	[323]
Be II	663,648831	$1,950000 \times 10^6$	14,806371	16,674075	6,0	4,0	[263]
Be I	668,299480	$5,720000 \times 10^{-2}$	7,303592	9,158299	3,0	5,0	[323]
Be I	668,316476	$7,080000 \times 10^{-5}$	7,303639	9,158299	5,0	5,0	[323]
Be I	668,543414	$1,170000 \times 10^0$	6,457213	8,311243	3,0	3,0	[323]
Be I	671,144715	$6,520000 \times 10^5$	7,303641	9,150480	5,0	7,0	[173]
Be I	671,173707	$2,690000 \times 10^5$	7,303592	9,150360	3,0	3,0	[323]
Be I	671,173707	$3,580000 \times 10^5$	7,303592	9,150360	1,0	3,0	[323]
Be I	671,173707	$4,840000 \times 10^5$	7,303592	9,150360	3,0	5,0	[323]
Be I	671,191702	$6,460000 \times 10^5$	7,303639	9,150360	5,0	7,0	[323]
Be I	671,191702	$1,620000 \times 10^5$	7,303639	9,150360	5,0	5,0	[323]
Be I	671,191702	$1,790000 \times 10^4$	7,303639	9,150360	5,0	3,0	[323]
Be I	671,214696	$4,890000 \times 10^5$	7,303596	9,150300	3,0	5,0	[173]
Be I	671,224693	$1,630000 \times 10^5$	7,303641	9,150300	5,0	5,0	[173]
Be I	671,244688	$2,720000 \times 10^5$	7,303596	9,150200	3,0	3,0	[173]
Be I	671,244688	$3,620000 \times 10^5$	7,303596	9,150200	1,0	3,0	[173]
Be I	671,264683	$1,810000 \times 10^4$	7,303641	9,150200	5,0	3,0	[173]
Be I	672,596324	$3,030000 \times 10^5$	7,052522	8,895381	5,0	3,0	[323]
Be I	672,597324	$3,100000 \times 10^5$	7,052537	8,895391	5,0	3,0	[173]
Be I	673,297136	$7,040000 \times 10^0$	7,052522	8,893463	5,0	3,0	[323]
Be I	673,297136	$1,600000 \times 10^{-3}$	7,052522	8,893463	5,0	5,0	[323]
Be II	675,675496	$4,890000 \times 10^6$	14,724427	16,558888	2,0	2,0	[173]
Be II	675,676496	$4,900000 \times 10^6$	14,724428	16,558884	2,0	2,0	[323]
Be II	675,676896	$4,902000 \times 10^6$	14,724429	16,558886	2,0	2,0	[263]
Be II	675,711986	$9,810000 \times 10^6$	14,724527	16,558888	4,0	2,0	[173]
Be II	675,712486	$9,800000 \times 10^6$	14,724526	16,558884	4,0	2,0	[323]
Be II	675,712886	$9,780000 \times 10^6$	14,724527	16,558886	4,0	2,0	[263]
Be I	678,655694	$1,700000 \times 10^5$	6,457213	8,283617	3,0	5,0	[323]
Be I	678,655694	$1,700000 \times 10^5$	6,457213	8,283617	3,0	3,0	[323]
Be I	678,655694	$1,680000 \times 10^5$	6,457213	8,283617	3,0	1,0	[323]
Be I	678,655694	$1,700000 \times 10^5$	6,457214	8,283619	3,0	5,0	[173]
Be I	678,655694	$1,700000 \times 10^5$	6,457214	8,283619	3,0	1,0	[173]
Be I	678,655694	$1,700000 \times 10^5$	6,457214	8,283619	3,0	3,0	[173]
Be I	680,036323	$3,160000 \times 10^{-1}$	7,303592	9,126290	3,0	1,0	[323]
Be I	684,163212	$7,290000 \times 10^{-2}$	7,303592	9,115294	3,0	5,0	[323]
Be I	684,181207	$9,240000 \times 10^{-5}$	7,303639	9,115294	5,0	5,0	[323]

**Tableau C.9** – Tableau récapitulatif des 96 transitions de Be I et Be II tabulées sur l'intervalle spectral [624,67, 686,95] nm de la figure III.3.24.





---

Annexe **D**

Plasma density determination by using hydrogen Balmer  $H_{\alpha}$  spectral line with improved accuracy



Contents lists available at ScienceDirect

## Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sab](http://www.elsevier.com/locate/sab)Plasma density determination by using hydrogen Balmer  $H_{\alpha}$  spectral line with improved accuracyZ. Mijatović<sup>a,\*</sup>, S. Djurović<sup>a</sup>, L. Gavanski<sup>a</sup>, T. Gajo<sup>a</sup>, A. Favre<sup>b</sup>, V. Morel<sup>b</sup>, A. Bultel<sup>b</sup><sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad, Serbia<sup>b</sup> CORIA UMR 6614 – CNRS et Université de Rouen, 76801, St-Etienne du Rouvray, France

## A B S T R A C T

In this paper, we demonstrate the use of hydrogen Balmer  $H_{\alpha}$  spectral line for plasma electron density determination with a similar accuracy as is obtained by using the hydrogen Balmer  $H_{\beta}$  spectral line. The reason for this is that  $H_{\beta}$  often cannot be used for plasma electron density determination in many experiments. Theories that treat  $H_{\alpha}$  line give different relation between halfwidth and electron density. The corresponding numerical procedure for the correction of electron density obtained from  $H_{\alpha}$  line is established in this paper. For that purpose, experimental line profiles emitted from an electric wall stabilized dc and pulsed arc and laser produced plasma were used, as well as the experimental data available in the literature.

## 1. Introduction

One of the most important plasma parameters is the plasma electron density ( $N_e$ ). Depending on the expected electron densities and plasma conditions, various methods can be applied, such as interferometric methods, probes, and different spectroscopic methods. In this paper, we will consider only the method based on Stark broadening of hydrogen spectral lines. This method is important both in the case of astrophysical plasmas, as well as for different laboratory plasmas. The Balmer  $H_{\beta}$  line has been accepted as the most reliable hydrogen spectral line and is commonly used for plasma electron density determination. This spectral line is characterized by three parameters that can be used for this purpose: halfwidth [1], peak separation [2,3] and central dip-shift [3,4]. In the following text the term “halfwidth” is used meaning full width at half maximum (FWHM). Hydrogen spectral line profiles and its halfwidths, which are most widely used for diagnostic purposes, are tabulated in Griem [5], Vidal et al. [6], Gigos and Cardenoso [7] and Touma et al. [8]. In [1,9] it was shown that the plasma electron density, when using the  $H_{\beta}$  line halfwidth, can be determined with an uncertainty of around 7%. The problem with this line appears at low and high plasma electron densities. In Griem [10], it was shown that a considerable difference between different theoretical calculations of the  $H_{\alpha}$  halfwidth on electron density dependence exists. At low plasma electron densities ( $\leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) the halfwidth of this line is less than 0.2 nm. At such low plasma electron densities the use of the Balmer  $H_{\gamma}$  line is more appropriate, since it is considerably wider. It was shown in [11] that this line can be used for plasma electron density determination in the previously mentioned range with the same accuracy as  $H_{\beta}$ .

However, in [12] it was shown that  $H_{\alpha}$  can also be used for plasma electron density determination in the range of a few times  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . At high electron densities ( $\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ),  $H_{\beta}$  is too wide and due to its wideness it can be overlapped with spectral lines of other elements or cannot be resolved from the continuum. In these cases, Balmer  $H_{\alpha}$  could be more appropriate for plasma density determination, because it is considerably narrower than  $H_{\beta}$  and more intense. For example,  $H_{\beta}$  halfwidths for electron densities of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  are 4.95 nm and 23.65 nm respectively, while  $H_{\alpha}$  halfwidths for the same electron densities are 0.89 nm and 5.63 nm. This is valid for an electron temperature of 30,000 K [5].

High electron density is inherent to various laser produced plasmas in which hydrogen is present. In those plasmas, hydrogen lines can be used for electron density determination. Since nowadays these kinds of plasmas have a wide field of application, the determination of plasma electron density becomes very important. In that sense, the interest in using the  $H_{\alpha}$  line for plasma electron density determination has increased.

In general,  $H_{\alpha}$  can be used for plasma diagnostics purposes, but it should be done with caution. The  $H_{\alpha}$  profile is theoretically not as well described as the  $H_{\beta}$  profile is [9]. Using the  $H_{\alpha}$  profile for electron density determination leads to an overestimation of electron densities up to 35% in comparison with the results obtained by using  $H_{\beta}$  or  $H_{\gamma}$  profiles [13]. In addition to this,  $H_{\alpha}$  is considerably selfabsorbed in many plasmas and is consequently useless for plasma density determination or requires selfabsorption corrections, see for example Parigger et al. [14]. There are several experimental works which consider the relation between parameters of  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  lines [9,13–20] in the case

\* Corresponding author.

E-mail address: [mijat@uns.ac.rs](mailto:mijat@uns.ac.rs) (Z. Mijatović).

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105821>

Received 9 December 2019; Received in revised form 4 March 2020; Accepted 5 March 2020

Available online 06 March 2020

0584-8547/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

when  $H_\alpha$  was not selfabsorbed. In these papers, a considerable discrepancy between electron densities deduced from  $H_\beta$  and  $H_\alpha$  lines was found. However, in paper [15], the relation between plasma electron densities obtained by using  $H_\beta$  and  $H_\alpha$  was analyzed in different experiments and a correction equation was found. This creates a possibility for using  $H_\alpha$  for plasma electron density determination, but it cannot be done by a direct application of the mentioned correction. This correction also takes the plasma temperature into account, which is a very important factor for this relation and will be discussed later in this paper.

Some papers consider the possibility of the use of the  $H_\alpha$  line for plasma electron density determination. In the papers Ashkenazy et al. [21], El Sherbini et al. [22], De Giacomo et al. [23] and C. Moreno-Díaz et al. [24] the authors used the Kepple and Griem formula [5,25] which connects the electron density,  $N_e$  in  $\text{cm}^{-3}$ , and the halfwidth of the  $H_\alpha$  line:

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left[ \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right]^{3/2} \quad (1)$$

where  $\Delta\lambda_{1/2}$  is the halfwidth of the line in angstroms, while  $\alpha_{1/2}$  is a function tabulated in Griem [5]. Aguilera et al. [26] used  $H_\alpha$  line data, tabulated in Gigosos and Cardenoso [7], for the determination of the plasma electron density.

In Gigosos et al. [27] the authors proposed an approximate formula which presents a relation between the line halfwidth measured at the position of half area ( $w_{SA}$ ) of the profile and the electron density:

$$w_{SA} = 1.098 \text{ nm} \times \left[ \frac{N_e}{10^{23} \text{ m}^{-3}} \right]^{0.67965} \quad (2)$$

It should be noted that this expression differs from the original one given in [27]. The difference is in the numerical coefficient, which is 1.098 instead of 0.549. Namely, the coefficient 0.549 in [27] is connected to the half-halfwidth at half area instead of the halfwidth at half area. This was corrected in the paper Konjević et al. [28]. In [28] the authors also showed that instead of the halfwidth at half area, the halfwidth can be used. Expression (2) was also applied for plasma electron density determination of microwave torch plasma [12] and in Ćirišan et al. [29] for laser induced plasma. As it can be seen, formulas (1) and (2) do not take plasma temperature into account. In the paper Pardini et al. [30], the authors introduced the temperature in formula (1).

The aim of this paper is to examine the possibility of the use of  $H_\alpha$  line for plasma electron density determination, based on previous experimental results [13–20], theoretical results of Griem [5] and new experimental results obtained in this work. For that purpose, four experiments were performed using an electric wall stabilized dc and a pulsed arc plasma and two experiments with a laser produced plasma. Here we propose a procedure which enables plasma electron density determination from the halfwidth of the  $H_\alpha$  line, with approximately the same uncertainty as from the halfwidth of  $H_\beta$ . It is also shown that in some cases, for high electron densities, the  $H_\alpha$  line is a better option than the  $H_\beta$  line for this purpose.

The method proposed in this paper requires the absence of self-absorption of  $H_\alpha$  or a correction for the selfabsorption effect of the profiles, as well as the correct plasma electron temperature determination.

## 2. Comments about theoretical halfwidth results

It is a well known fact that different theories [5–8] predict almost the same dependence of the  $H_\beta$  line halfwidth on the electron density. This is, for the sake of clarity, illustrated in Fig. 1.

On the other hand, these theories are quite different when considering the  $H_\alpha$  line. The relation between  $H_\alpha$  theoretical halfwidth and plasma electron density is presented in Fig. 2.

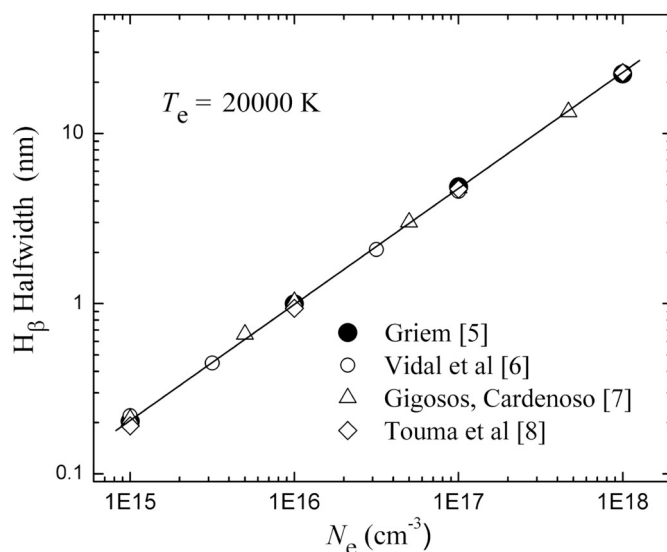


Fig. 1. Relation between  $H_\beta$  halfwidth and plasma electron density predicted by theories [5–8].

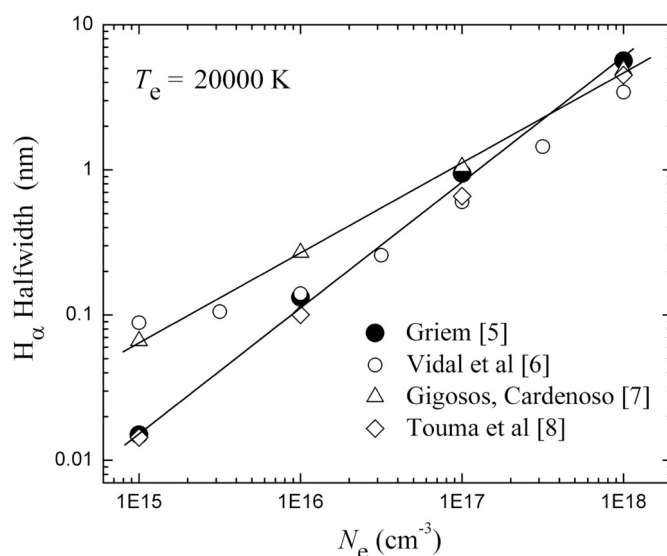


Fig. 2. Relation between  $H_\alpha$  halfwidth and plasma electron density predicted by theories [5–8].

For further analysis and comparison with experimental results, we used Griem's theoretical results [5,25] because the method for plasma electron density determination proposed in this work is based on the analysis done in [15], where only Griem's theory was used. The analysis in [15] takes into account a number of experimental results. As noted earlier, the  $H_\alpha$  profile is not theoretically well described as is the  $H_\beta$  profile, see Wiese et al. [9], and the determination of electron density based on  $H_\alpha$  line halfwidth is not precise enough. For that reason, a method is proposed here for obtaining the electron density from the  $H_\alpha$  line halfwidth with a similar experimental error as it would be obtained by using the  $H_\beta$  line halfwidth.

## 3. Experimental

### 3.1. Wall stabilized electric arc experiments

The description of the wall stabilized arc used in this paper can be found in [31,32]. The arc operated in pure argon at atmospheric pressure with an argon flow of 3 l/min. Mixtures of argon and hydrogen

in the ratio 96:4% for the pulsed regime, and argon, hydrogen and carbon dioxide in the ratio 72:8:20%, for the dc regime, were introduced in the central part of the arc column. The flow rate of the mixtures was 0.3 l/min. The plasma was observed end-on by using a 1-m monochromator with a grating of 1200 g/mm and an ICCD camera. The width of the entrance slit of the monochromator was 40  $\mu\text{m}$ , which resulted in a measured instrumental halfwidth of 0.04 nm. The influence of instrumental broadening is negligible for the measured halfwidths of  $H_\alpha$  and  $H_\beta$ .

The arc was operated in two regimes, DC and pulsed. In the DC regime constant currents of 16, 18, 20, 26, 28 and 32 A were applied. In the pulsed regime, high current pulses were added to the DC current of 32 A. This resulted in high current pulses of 180 A and 240 A in maximum. The details of this arrangement and the characteristics of the pulsed arc plasma can be found in [33,34].

Since the effect of selfabsorption can considerably influence halfwidths of the measured spectral lines, the method of back mirror described in [35] was applied in order to check the presence of this effect. It was found that, under all applied experimental conditions, the self-absorption of both lines ( $H_\alpha$  and  $H_\beta$ ) was negligible.

Examples of measured  $H_\alpha$  and  $H_\beta$  line profiles are given in Figs. 3 and 4 for the DC and the pulsed arc regime, respectively. For all recorded line profiles the continuum intensity was determined using an approximation for line wings  $I = A \times \Delta\lambda^{-5/2}$  [36]. The electron density determination in this experiment is based on the theory of Griem [5] using measured halfwidths ( $\Delta\lambda_{1/2}$ ) of the  $H_\beta$  line profile. For the DC regime it ranged from  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  to  $3.72 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . In the case of the pulsed regime, plasma electron densities were  $12.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $20.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , for low and high current pulses respectively. The estimated experimental errors for the electron density determination are  $\pm 9\%$  for both experiments. This estimation is based mostly on the scattering of experimental data and consequently on the uncertainty of halfwidth determination.

The plasma electron temperatures  $T_e$  in DC regime were obtained from a Boltzmann plot of 19 Ar I spectral lines. For high current pulses these temperatures were determined from a Boltzmann plot of 9 Ar II spectral lines. Examples of Boltzmann plots for the DC current of 26 A and the high current pulse for the current of 180 A are presented in Fig. 5. For the Boltzmann plot in the pulsed arc regime all available Ar II lines with a considerable difference of upper levels were used. The scattering of the points is mostly a consequence of available transition probabilities and also of the experimental error. Transition probabilities were taken from NIST Atomic Spectra Database [37]. The estimated error for temperature was deduced from the estimated error in line intensity determination and slope uncertainty.

For the arc in DC regime the temperature error is  $\pm 5\%$ , while in pulsed regime it is  $\pm 18\%$ .

Measured plasma electron densities based on  $H_\beta$  and  $H_\alpha$  halfwidths [5] and plasma electron temperatures for DC and pulsed regimes are presented in Table 1.

A considerable discrepancy between electron density values obtained from  $H_\beta$  and  $H_\alpha$  at a lower range can be seen in Table 1. This discrepancy can be a consequence of prediction of the theory [5] for  $H_\alpha$  line. Similar discrepancies for lower plasma electron density range can be noticed in [18].

### 3.2. Laser induced plasma experiments

Two laser induced plasma (LIP) experiments with a nanosecond laser and a picoseconds laser, were performed.

In the LIP1 experiment, a Nd:YAG ns laser source was used for the plasma production. The energy of the used laser radiation was 200 mJ at 532 nm. The pulse duration was 8 ns. The plasma was induced in a chamber containing a gas mixture of argon, carbon dioxide and hydrogen 90:5:5% at a pressure of 1.25 bar, after focusing the laser pulse using a lens with a focal length of 15 cm. The plasma was observed side-on. The radiation emitted by the plasma was focused on the entrance slit of a 2-m monochromator (grating with 1200 g/mm) equipped with an ICCD camera. The gate time was 200 ns.

In the LIP2 experiment, another Nd:YAG laser source was used, but with a pulse duration of 30 ps at 1064 nm. The pulse energy was 25 mJ. A lens of 12.5 cm in focal length was used to produce the plasma in an argon and hydrogen mixture 80:20% at atmospheric pressure. A 32-cm spectrometer equipped with a 600 g/mm grating and an ICCD camera were used for the spectroscopic analysis. The gate time was 50 ns.

Examples of recorded  $H_\alpha$  and  $H_\beta$  profiles, taken from the LIP2 experiment, are presented in Fig. 6.

In both experiments the same methods for plasma diagnostics were applied.

The temperatures were determined from the Boltzmann plots based on spectral lines corresponding to optically thin transitions. The related values were confirmed by the calculation of the spectra in satisfactory agreement with the experimental spectra.

Plasma electron densities were determined from halfwidths of the  $H_\beta$  line according to [5]. For both experiments, the plasma electron density value was in the range  $(2.5\text{--}39) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , while the temperatures ranged from 11,000 to 14,700 K. The measured values are listed in Table 2. This table, like Table 1, contains also the values of the plasma electron density determined from the halfwidths of the  $H_\alpha$  line according to [5].

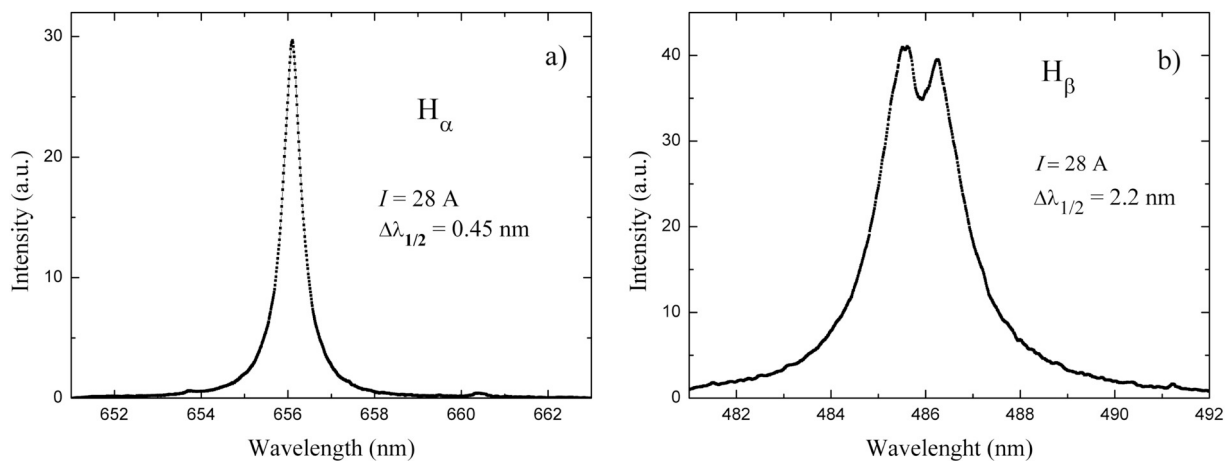


Fig. 3. Examples of recorded  $H_\alpha$  and  $H_\beta$  line profiles for DC arc regime.

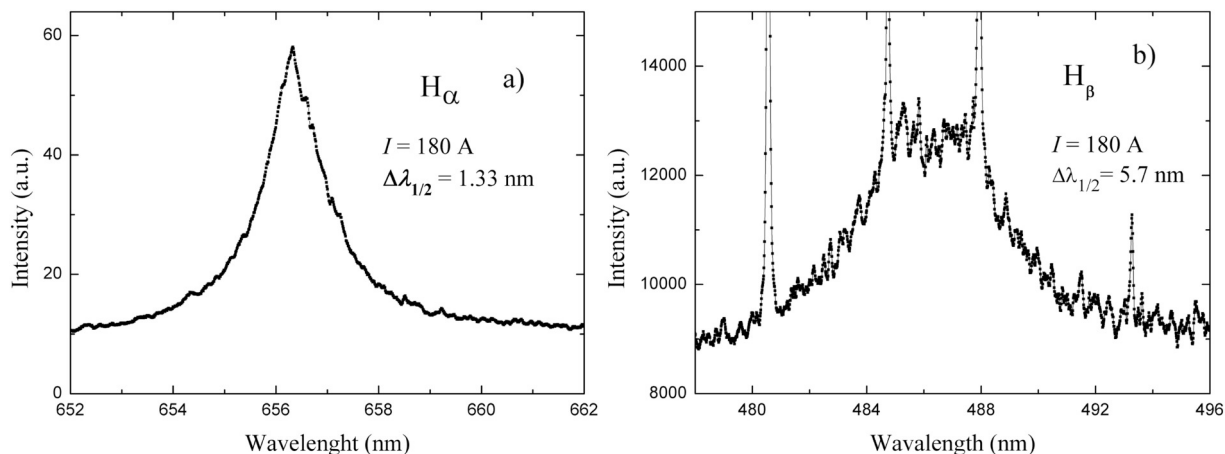


Fig. 4. Examples of recorded  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  line profiles for pulsed arc regime.

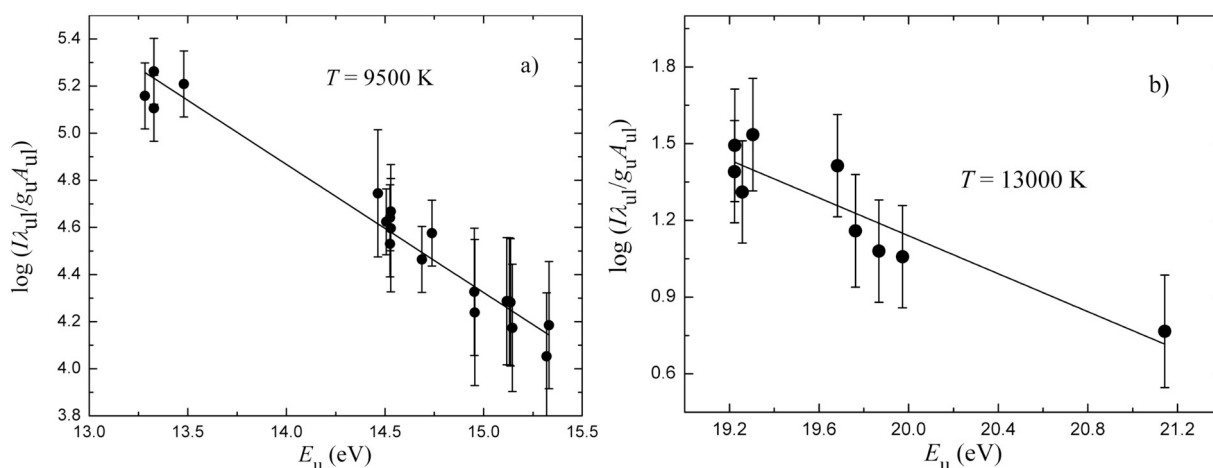


Fig. 5. Examples of Boltzmann plots for a – DC arc regime, 26 A (from Ar I lines) and b – pulsed arc regime, 180 A (from Ar II lines).

The estimated error for plasma electron density is 20% for all values, while the estimated error for temperature is  $\pm 1000$  K. The errors were estimated in the same way as in the previous experiments.

#### 4. Results and comments

In the Echrich and Kusch paper [15], plasma electron density determined from the halfwidths of  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  was analyzed. The first step in [15] was to simply compare experimental results obtained by using these two lines. Following this step, the results of plasma electron density determination by using these two lines obtained from various

Table 1

Measured values of plasma electron densities  $N_e$  and temperatures  $T_e$ , obtained in this work for the DC arc regime (16–32 A) and the pulsed arc regime (180 and 240 A).

Arc current (A)	$N_e$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) from $H_{\beta}$	$N_e$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) from $H_{\alpha}$	$T_e$ (K)
16	$2.00 \pm 0.18$	$2.87 \pm 0.26$	8800
18	$2.19 \pm 0.20$	$3.12 \pm 0.28$	9300
20	$2.57 \pm 0.23$	$3.31 \pm 0.30$	9400
26	$3.45 \pm 0.31$	$3.84 \pm 0.35$	9500
28	$3.68 \pm 0.33$	$4.17 \pm 0.38$	9600
32	$4.08 \pm 0.37$	$4.56 \pm 0.41$	9700
180	$12.2 \pm 1.10$	$13.8 \pm 1.24$	13,400
180	$12.2 \pm 1.10$	$14.4 \pm 1.3$	13,400
240	$20.0 \pm 1.80$	$23.5 \pm 2.11$	14,500

experiments [15,19,20,30] and results of this work are presented in Fig. 7 as plasma electron density from  $H_{\alpha}$  halfwidths vs. plasma electron density from  $H_{\beta}$  halfwidths, obtained for the same plasma conditions. As it can be seen from Fig. 7, a considerable discrepancy between electron densities determined from  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  exists. This was the reason why  $H_{\alpha}$  has not been accepted as a reliable hydrogen line for plasma density determination.

In Ref. [15] authors suggested a relation that corrects the plasma electron density obtained from  $H_{\alpha}$  to the values that correspond to the electron densities obtained from  $H_{\beta}$ :

$$N_{e,\alpha}^{Corr} = N_{e,\alpha} \times [1 - e^{(-10^{-7} \times N_{e,\beta}^{2/3} / T)}] \quad (3)$$

where  $N_{e,\alpha}^{Corr}$  is the corrected  $N_{e,\alpha}$  plasma electron density determined from  $H_{\alpha}$ ,  $N_{e,\beta}$  is the plasma electron density obtained from  $H_{\beta}$  and  $T$  is the plasma electron temperature. For this correction it is also necessary to know the electron density obtained from the  $H_{\beta}$  line.

Since the temperatures from the experiments included in Fig. 7 are known, it is possible to apply Eq. (3) in order to correct plasma electron densities obtained from  $H_{\alpha}$ . This is presented in Fig. 8 where all the results from Fig. 7 are included. As it can be seen from Fig. 8, plasma electron densities obtained from  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  agree well after correction, except for the results from [30] and from [19] at higher electron densities. Tests performed in this work show that the correction according to Eq. (3) is temperature sensitive. This is due to the exponential dependence of the correction on temperature (see Eq. 3). This can be the reason why the results from [19] disagree at higher electron densities. It

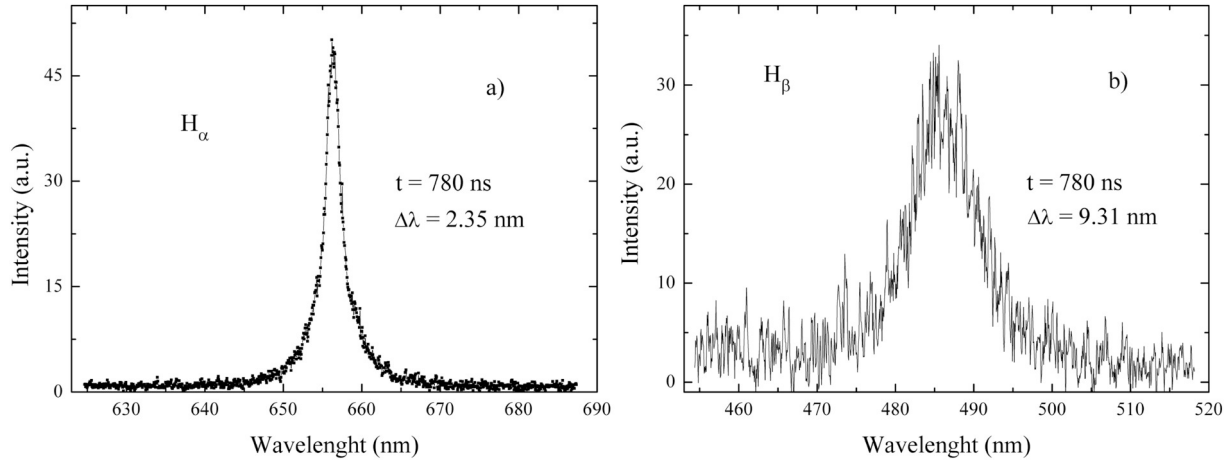


Fig. 6. Examples of recorded H<sub>α</sub> and H<sub>β</sub> in the LIP experiments.

Table 2

Measured values of the plasma electron densities  $N_e$  and temperatures  $T_e$ , for laser-induced plasma for the ns (LIP 1) and the ps (LIP 2) experiment.

LIP1			
$t_d$ (μs)	$N_e$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) from H <sub>β</sub>	$N_e$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) from H <sub>α</sub>	$T_e$ (K)
25	$3.50 \pm 0.70$	$4.11 \pm 0.82$	11,800
30	$2.50 \pm 0.50$	$3.27 \pm 0.65$	11,000
LIP2			
$t_d$ (ns)	$N_e$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) from H <sub>β</sub>	$N_e$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) from H <sub>α</sub>	$T_e$ (K)
680	$39.0 \pm 7.80$	$44.0 \pm 8.80$	14,700
730	$35.1 \pm 7.02$	$37.1 \pm 7.42$	14,600
780	$31.0 \pm 6.20$	$32.0 \pm 6.40$	14,500
830	$26.9 \pm 5.38$	$29.2 \pm 5.84$	14,400
880	$26.0 \pm 5.20$	$28.1 \pm 5.62$	14,250
930	$24.3 \pm 4.86$	$27.0 \pm 5.40$	14,300
980	$25.3 \pm 5.06$	$26.7 \pm 5.34$	14,200
1030	$22.8 \pm 4.56$	$23.5 \pm 4.70$	14,200

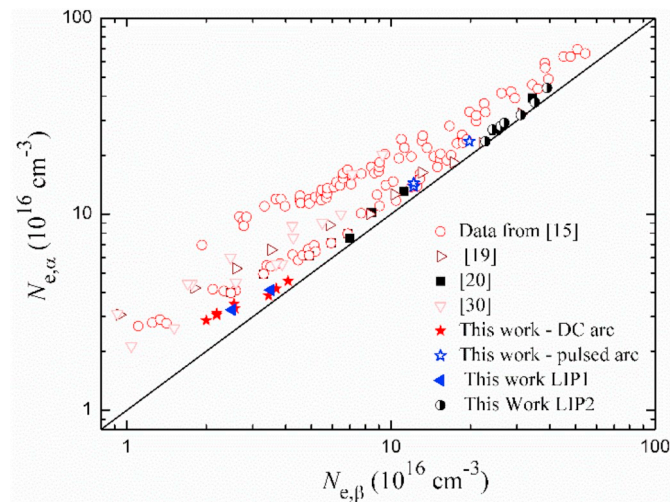


Fig. 7. Plasma electron density obtained from H<sub>α</sub> vs plasma electron density obtained from H<sub>β</sub>.

seems that these temperatures were overestimated. Results of [30] also show disagreement with other results and give higher  $N_{e, \alpha}^{Corr}$  values than the others. The reason for this is the lack of correction on self-absorption of H<sub>α</sub> in the above mentioned experiment. This is clearly stated in [30].

Plasma electron densities obtained from H<sub>β</sub> and corrected values obtained from H<sub>α</sub>, according to Eq. (3), are given in Table 3 for

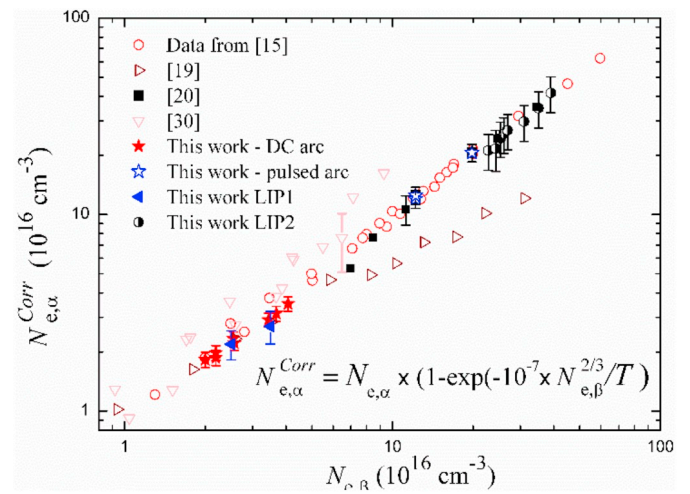


Fig. 8. Corrected plasma electron densities obtained from H<sub>α</sub>, according to Eq. (3).

Table 3

Plasma electron densities obtained from H<sub>β</sub> line and corrected values from H<sub>α</sub> line according to Eq. (3).

$N_e$ from H <sub>β</sub> ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	$N_{e, \alpha}^{Corr}$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	$N_e$ from H <sub>β</sub> ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	$N_{e, \alpha}^{Corr}$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
Arc DC and Pulsed regime experiments		Laser induced plasma experiments	
$2.00 \pm 0.18$	1.83	$3.5 \pm 0.70$	2.70
$2.19 \pm 0.20$	1.93	$2.5 \pm 0.50$	2.19
$2.57 \pm 0.23$	2.22	$39.0 \pm 7.80$	41.6
$3.45 \pm 0.31$	2.91	$35.1 \pm 7.02$	34.8
$3.68 \pm 0.33$	3.14	$31.0 \pm 6.20$	29.7
$4.08 \pm 0.37$	3.52	$26.9 \pm 5.38$	26.9
$12.2 \pm 1.10$	12.0	$26.0 \pm 5.20$	25.8
$12.2 \pm 1.10$	12.5	$24.3 \pm 4.86$	21.7
$20.0 \pm 1.80$	20.6	$25.3 \pm 5.06$	24.5
		$22.8 \pm 4.56$	21.2

numerical comparison.

After excluding the results of [19,30], the rest of the results from Fig. 8 are used to conduct a fitting procedure and to obtain a calibration function:

$$N_{e, \alpha}^{Corr} = 1.039 \times N_{e, \beta} - 0.626 \quad (4)$$

where  $N_e$  values are in  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . For this fit,  $R^2$  is 0.993. Fig. 9 shows all data included in the fitting procedure and the linear fit.

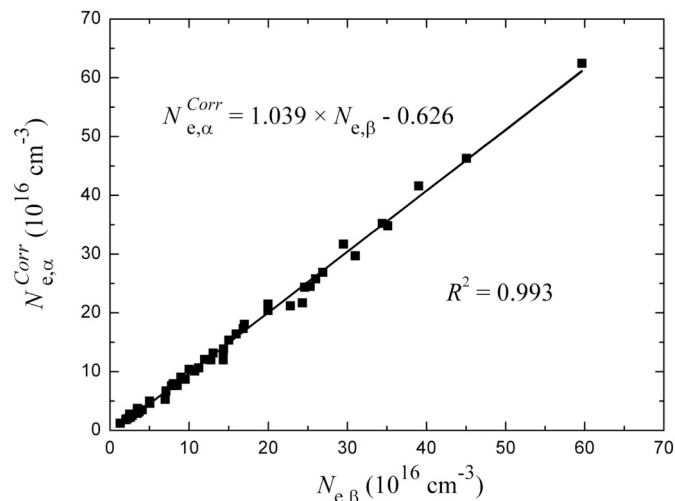


Fig. 9. Linear fit of plasma electron density corresponding to corrected values obtained from  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  lines.

Using the calibration functions (3) and (4) it is possible to determine the plasma electron density from the measured halfwidth of  $H_{\alpha}$  line as it is predicted by using  $H_{\beta}$  line [5]. The procedure is the following. After obtaining the plasma electron density  $N_{e,\alpha}$  from  $H_{\alpha}$  halfwidth and the determination of plasma temperature, the following equation should be solved, where  $N_{e,\beta}^*$  is the unknown quantity:

$$N_{e,\alpha} \times (1 - e^{(-10^{-7} \times N_{e,\beta}^{*2/3}/T)}) - 1.039 \times N_{e,\beta}^* + 0.626 \times 10^{16} = 0 \quad (5)$$

Here  $N_{e,\beta}^*$  is the plasma electron density which would be obtained using the  $H_{\beta}$  line.

Solution of Eq. (5) cannot be obtained analytically, but some mathematical software packages can be useful for this purpose. The error of this method only, is less than 3.5% for the plasma electron density range  $(1-100) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . This error is deduced from the errors of linear fit parameters. If one uses this method, the experimental errors must be taken into account for the final error.

Analysis of Eq. (3) and the dependence of  $N_{e,\alpha}^{Corr}$  on plasma electron temperature  $T$  shows that an error caused by 10% of error in plasma temperature determination, causes the error of  $N_{e,\alpha}^{Corr}$  of less than 10%.

As it was mentioned in the Introduction, in some cases the  $H_{\beta}$  line cannot be used for plasma electron density determination or cannot be used with the expected uncertainty. In those cases many authors, especially in LIP experiments [21–24,26,28–30], use the  $H_{\alpha}$  line for

electron density determination. The  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  line profiles emitted from plasma produced by the picosecond laser can be used as examples for such a case. The profiles of these two lines at an early and at a late time of plasma decay are presented in Figs. 10 and 11, respectively.

From Figs. 10 and 11, it can be seen that  $H_{\beta}$  is poorly defined and, consequently, is not useful for plasma electron density determination. On the other hand,  $H_{\alpha}$  is, in both cases, relatively well defined. This means that continuum and peak intensities and the halfwidth can be determined with satisfying accuracy. In these two examples, measured  $H_{\alpha}$  halfwidths are 6.72 nm and 1.46 nm, while the plasma temperatures were estimated to be 30,000 K and 14,000 K, respectively. Application of Eq. (5) in these cases resulted in  $N_e$  values of  $1.14 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , respectively.

On the other hand, looking at the recorded lines at middle time of plasma decay in the same LIP experiment (Fig. 12), one can see that both the  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  line profiles look relatively well defined. Direct determination of plasma electron density from the halfwidth of  $H_{\beta}$  (Fig. 12 b) gives a value of  $6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , while the electron density obtained from  $H_{\alpha}$  (Fig. 12 a) according to Eq. (5) is  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Without the correction, the electron density determined from  $H_{\alpha}$  is  $5.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . A possible reason for this can be the presence of several C I spectral lines in the spectral range of the  $H_{\beta}$  line. The positions of the two strongest C I 477.1 nm and 493.2 nm lines, positioned at the halfwidth region of the  $H_{\beta}$  line, are illustrated by dashed lines in Fig. 12 because they can slightly contribute to the measured  $H_{\beta}$  halfwidth. This example shows that even in cases when  $H_{\beta}$  is relatively well defined, overlapping with other lines causes inaccurate plasma density values.

## 5. Conclusion

Experiments with electric wall stabilized arc and laser induced plasma were used to analyze  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  line profiles which resulted in the possibility of using the halfwidth of the  $H_{\alpha}$  line for plasma electron density determination with improved experimental uncertainty. As already stated, the  $H_{\beta}$  line is generally used as the standard for electron density determination, while the electron densities obtained by using the  $H_{\alpha}$  line always give higher values. All the available experimental data [15,19,20,30] which can be found in the literature are also included in the analysis. Based on the analysis, the corresponding numerical procedure for plasma electron density determination using  $H_{\alpha}$  is proposed and validated. This procedure can be useful for plasma diagnostics in the cases when the  $H_{\beta}$  line profile is not well defined for various reasons. Some examples of such cases are also given. The proposed procedure requires absence of the selfabsorption effect and a determined plasma electron temperature. This procedure enables

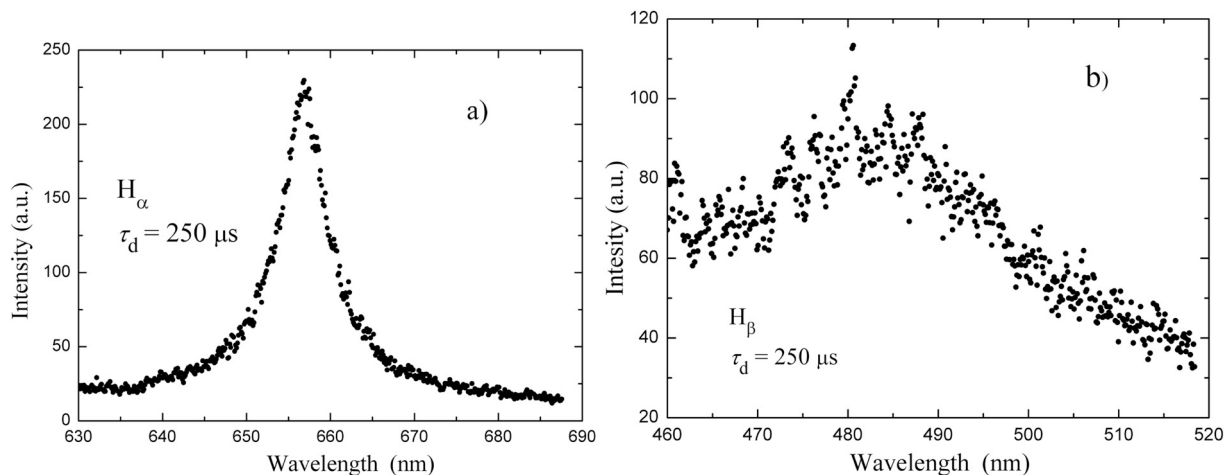


Fig. 10.  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  lines recorded from LIP 2 at an early time of plasma decay.



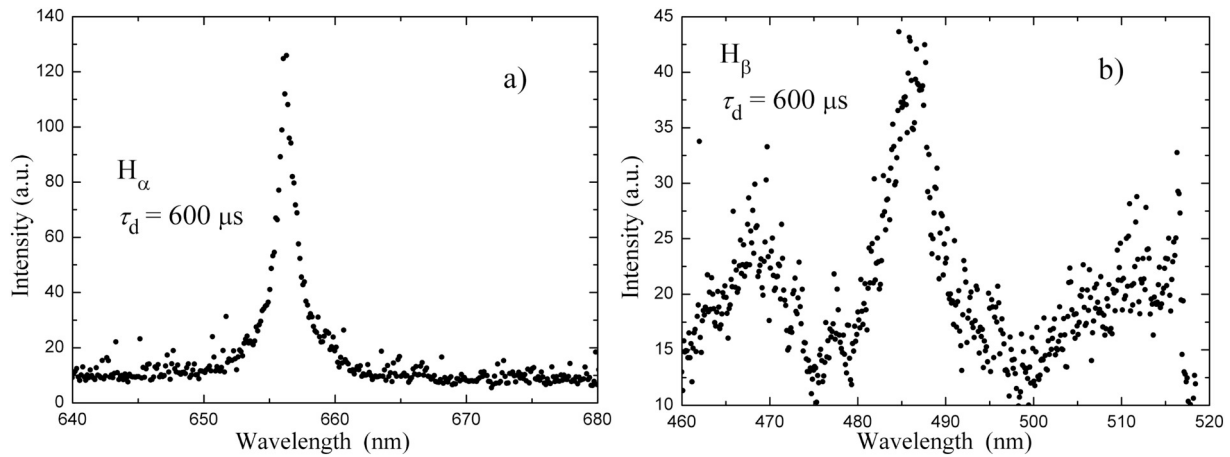


Fig. 11.  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  line profiles recorded from LIP 2 at a late time of plasma decay.

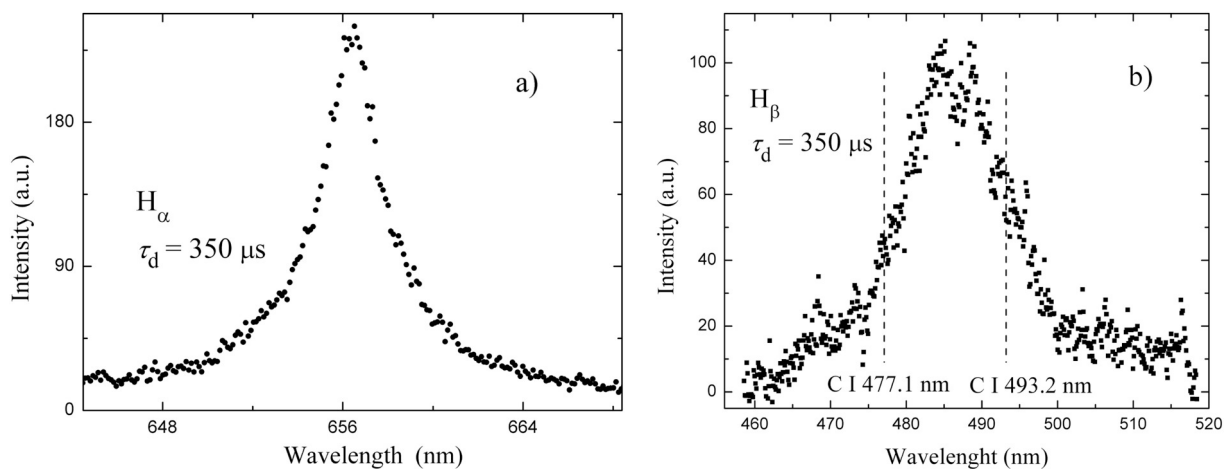


Fig. 12.  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  line profiles recorded from LIP 2 at a middle time of plasma decay.

plasma electron density determination by using  $H_{\alpha}$  line with a similar accuracy as would be obtained in the case of using  $H_{\beta}$  line.

#### Author statement

Z. Mijatović: Arc measurements, Writing.  
 S. Djurović: Writing, Supervision.  
 L. Gavanski: Arc measurements, Software, Analysis.  
 T. Gajo: Arc measurements, Software, Analysis.  
 A. Favre: LIP Measurements.  
 V. Morel: Software, Analysis.  
 A. Bultel: Writing, Supervision.

#### Declaration of Competing Interest

None.

#### Acknowledgements

The coauthors from NoviSad acknowledge financial support of the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Grant No. 451-03-68/2020-14/200125).

The coauthors from CORIA have been financially supported within the framework of the French Federation for Magnetic Fusion Studies (FR-FCM) and of the Eurofusion consortium, and have received funding from the Euratom research and training programme 2014–2018 and 2019–2020 under grant agreement no. 633053. The work has been also

carried out within the framework of the TRANSAT project and has received funding from the Euratom Research and Training Programme 2014–2018 under grant agreement no. 754586. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission. This work has been also funded by the French ANR (Agence Nationale de la Recherche) through the programme “Investissement d’Avenir” (ANR-10-LABX-09-01), LabEx EMC 3, PICOLIBS project.

#### References

- [1] W.L. Wiese, R.H. Huddlestone, S.L. Leonard (Eds.), *Plasma Diagnostic Techniques*, 1965 Academic Press, New York.
- [2] M. Ivković, N. Konjević, Z. Pavlović, Hydrogen Balmer beta: the separation between line peaks for plasma electron density diagnostics and self-absorption test, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 154 (2015) 1–8.
- [3] C.G. Parigger, K.A. Drake, C.M. Helstern, G. Gautam, Laboratory hydrogen-Beta spectroscopy for analysis of astrophysical white dwarf spectra, *Atoms* 6 (2018) 36.
- [4] I. Savić, Z. Mijatović, T. Gajo, L. Gavanski, S. Djurović, The  $H_{\beta}$  line dip shift measurements in wide range of plasma electron density, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 222–223 (2019) 215–222.
- [5] H.R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New York, 1974.
- [6] C.R. Vidal, J. Cooper, E.W. Smith, *Hydrogen Stark-broadening Tables*, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 25 (1972) 37–136.
- [7] M.A. Gigosos, V. Cardenoso, New plasma diagnosis tables of hydrogen stark broadening including ion dynamics, *J. Phys. B* 29 (1996) 4795–4838.
- [8] J.E. Touma, E. Oks, S. Alexiou, A. Derevianko, Review of the advanced generalized theory for stark broadening of hydrogen lines in plasmas with tables, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 65 (2000) 543–571.
- [9] W.L. Wiese, D.E. Kelleher, D.R. Paquette, Detailed study of the stark broadening of Balmer lines in a high-density plasma, *Phys. Rev. A* 6 (1972) 1132–1153.
- [10] H.R. Griem, Stark broadening of the hydrogen Balmer- $\alpha$  line in low and high

- density plasmas, *Contrib. Plasma Phys.* 40 (2000) 46–56.
- [11] Z. Mijatović, D. Nikolić, R. Kobilarov, M. Ivković, Stark broadening of the hydrogen H $\alpha$  spectral line at moderately low plasma electron density, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 111 (2010) 990–996.
- [12] C. Yubero, M.C. García, M.D. Calzada, On the use of the H $\alpha$  spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45 GHz) plasma torch at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 540–544.
- [13] J. Borkowska-Burnecka, W. Żyrmicki, M. Wełna, P. Jamróz, Electron density from balmer series hydrogen lines and ionization temperatures in inductively coupled argon plasma supplied by aerosol and volatile species, *Int. J. Spectrosc.* 7521050 (2016) 1–9.
- [14] C.G. Parigger, L.D. Swafford, D.M. Surmick, M.J. Witte, A.C. Woods, G. Gautam, Hydrogen alpha self-absorption effects in laser-induced air plasma, *J. Physics: Conference Series* 548 012043 (2014) p1–p3.
- [15] H. Ehrlich, H.J. Kusch, Experimentelle Untersuchungen zur Stark-Verbreiterung der Balmer-Linien H $\alpha$  und H $\beta$ , *Z. Naturforsch* 28a (1973) 1794–1800.
- [16] W.L. Wiese, D.E. Kelleher, V. Helbig, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 1854–1864.
- [17] H. Ehrlich, D.E. Kelleher, *Phys. Rev. A* 21 (1980) 319–334.
- [18] D.E. Kelleher, W.L. Wiese, V. Helbig, R.L. Greene, D.H. Oza, Advances in plasma broadening of atomic hydrogen, *Phys. Scr.* T47 (1993) 75–79.
- [19] C.G. Parigger, D.H. Plemmons, E. Oks, Balmer series H $\beta$  measurements in a laser-induced hydrogen plasma, *Appl. Opt.* 42 (2003) 5992–6000.
- [20] C.G. Parigger, E. Oks, Hydrogen Balmer series spectroscopy in laser-induced breakdown plasmas, *Int. Rev. At. Mol. Phys.* 1 (2010) 13–23.
- [21] J. Ashkenazy, R. Kipper, M. Caner, Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on stark broadening of hydrogen lines, *Phys. Rev. A* 43 (1991) 5568–5574.
- [22] A.M. El Sherbini, Th. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, Measurement of the stark broadening of atomic emission lines in non-optically thin plasmas by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrosc. Lett.* 40 (2007) 643–658.
- [23] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, E. Tognoni, Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 980–987.
- [24] C. Moreno-Díaz, A. Alonso-Medina, C. Colón, J.A. Porro, J.L. Ocaña, Measurement of plasma electron density generated in an experiment of laser shock processing, utilizing the H $\alpha$ -line, *J. Mater. Process. Technol.* 232 (2016) 9–18.
- [25] P. Kepple, H.R. Griem, Improved stark profile calculations for the hydrogen lines H $\alpha$ , H $\beta$ , H $\gamma$ , and H $\delta$ , *Phys. Rev.* 173 (1968) 317–325.
- [26] J.A. Aguilera, C. Aragón, J. Manrique, Measurement of stark widths and shifts of ca II spectral lines, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 444 (2014) 1854–1858.
- [27] M.A. Gigosos, M.Á. González, V. Cardeñoso, Computer simulated Balmer-alpha, –beta and –gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 1489–1504.
- [28] N. Konjević, M. Ivković, N. Sakan, Hydrogen Balmer lines for low electron number plasma diagnostics, *Spectrochim. Acta B* 76 (2012) 16–26.
- [29] M. Čirišan, M. Cvejić, M.R. Gavrilović, S. Jovičević, N. Konjević, J. Hermann, Stark broadening measurements of Al II in a laser-induced plasma, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 133 (2014) 652–662.
- [30] L. Pardini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, R. Gaudioso, A. De Giacomo, D.M. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, G de Holanda Cavalcanti and C. Parigger, On the determination of plasma electron number density from Stark broadened hydrogen balmer series in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiments, *Spectrochim. Acta B* 88 (2013) 98–103.
- [31] S. Djurović, Z. Mijatović, R. Kobilarov, N. Konjević, Stark width and shift temperature dependence of the Ar I 425.9 nm line, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 57 (1997) 695–701.
- [32] D. Nikolić, S. Djurović, Z. Mijatović, R. Kobilarov, B. Vujičić, M. Čirišan, Determination of ion-broadening parameter for some Ar I spectral lines, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 86 (2004) 285–298.
- [33] S. Djurović, Z. Mijatović, R. Kobilarov, I. Savić, Characteristic of a pulsed wall stabilized arc plasma at atmospheric pressure, *Plasma Sources Sci. Technol.* 21 (2012) 1–9 025007.
- [34] T. Gajo, Z. Mijatović, I. Savić, S. Djurović, R. Kobilarov, Stark widths and shifts of Ar II spectral lines in visible part of spectrum, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 127 (2013) 119–129.
- [35] S. Djurović, R. Kobilarov, B. Vujičić, Experimental difficulties in determination of the spectral line shapes emitted from plasma, *Bull. Astron. Belgrade* 153 (1996) 41–56.
- [36] H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1964.
- [37] NIST, *Atomic Spectra Database*, available at: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.



---

Annexe

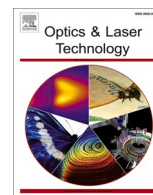
**E**

Interface detection by picosecond  
Laser-Induced Breakdown Spectroscopy  
(LIBS) : Application to a physical vapor  
deposited tungsten layer on a  
copper-chromium-zirconium substrate



Contents lists available at ScienceDirect

## Optics and Laser Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/optlastec](http://www.elsevier.com/locate/optlastec)

## Interface detection by picosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Application to a physical vapor deposited tungsten layer on a copper-chromium-zirconium substrate

Aurélien Favre<sup>a,\*</sup>, Vincent Morel<sup>a</sup>, Arnaud Bultel<sup>a</sup>, Gilles Godard<sup>a</sup>, Said Idlahcen<sup>a</sup>, Mathilde Diez<sup>b</sup>, Christian Grisolia<sup>b</sup>, Frédéric Perry<sup>c</sup>

<sup>a</sup> CORIA, UMR CNRS 6614, 76801 Saint-Etienne du Rouvray Cedex, France

<sup>b</sup> IRFM, CEA Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

<sup>c</sup> DEPHIS, 25460 Etupes, France

## ARTICLE INFO

## Keywords:

LIBS  
Laser-Induced Breakdown Spectroscopy  
Tungsten  
Ablation  
Plasma Facing Components

## ABSTRACT

The Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique is tested to control the ablation of a tungsten layer having a dozen micrometers thickness obtained by physical vapor deposition (PVD) on a CuCrZr substrate figuring plasma facing components used in the WEST tokamak. In the conditions of a Gaussian laser source with a wavelength of 532 nm, 30 ps as laser time duration and irradiance of  $\sim 10^{17}$  W m<sup>-2</sup> in air at atmospheric pressure, the mean ablation rate of the PVD tungsten is 90 nm per pulse, which is much lower than the one of bulk tungsten measured at 500 nm per pulse. The ablation process can lead to the formation of secondary craters not directly driven by the laser irradiance distribution.

The ablation rate on CuCrZr is measured at 600 nm per pulse. Measuring the deposited layer thickness requires to spectroscopically monitor the CuCrZr components to avoid any damage of the substrate. We show that this can be performed in real time. A more secure process based on the use of a defocused laser beam is tested and leads to significantly lower ablation rate with the same precision for the thickness measurement. The increase in the ablation radius may be used to clean substrates polluted by tungsten layers.

## 1. Introduction

The interaction between the fusion plasma and the wall in a thermonuclear reactor is very specific and leads to (1) the sputtering of the material [1], (2) the penetration of fuels (deuterium and tritium) within the wall [2], (3) nuclear reactions within the wall [3], (4) the production of helium in the wall [4] and (5) the formation of codeposited layers in the cold parts resulting to fuels accumulation [5]. A part of these aspects have been studied and reported [6,7] for the case of the JET tokamak. This deterioration must be controlled to verify that the plasma facing component remains efficient. In this thermonuclear context, it is difficult to consider that samples of the wall could be prepared without modifications in safe conditions for a subsequent laboratory analysis. An in situ technique must be found. The key motivation for using an in situ monitoring tool in fusion reactors is to obtain an idea of tritium inventories on its wall structures. Today, only the Laser-Induced

Breakdown Spectroscopy (LIBS) can provide the required measurement.

LIBS is extensively studied for several decades [8], especially in the nuclear fusion framework [9–13]. This technique has the following double advantage. Ablation of the surface is performed simultaneously with the elemental characterization. Let us consider the case of a picosecond or nanosecond laser source. The surface is irradiated by a focused laser pulse above the metal ablation threshold ( $\sim 10^{13}$ – $10^{14}$  W m<sup>-2</sup> [14]). Since the plasma formation threshold is of the same order [15], the irradiated surface produces a plasma. Its expansion is hypersonic [16]. The plasma characteristics (temperature and electron density of the order of 10<sup>4</sup> K and 10<sup>23</sup> m<sup>-3</sup>, respectively [17]) allow its spectroscopic analysis. The plasma composition is then derived, which can lead to the one of the surface paying attention to matrix effects and departure from equilibrium.

Since the focused laser pulse induces the ablation of the surface, bursts of laser pulses at the same location can be used to analyze in depth

\* Corresponding author.

E-mail address: [aurelien.favre@coria.fr](mailto:aurelien.favre@coria.fr) (A. Favre).

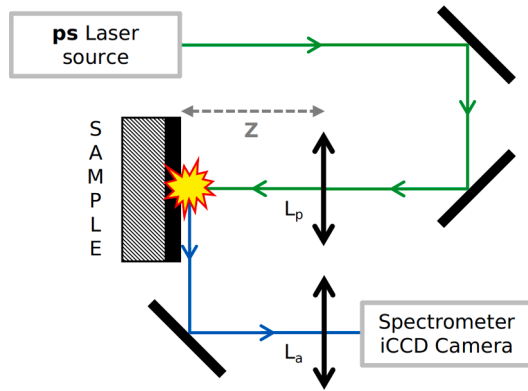
URL: <http://www.coria.fr> (A. Favre).

<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.107913>

Received 29 September 2021; Received in revised form 5 January 2022; Accepted 24 January 2022

Available online 15 February 2022

0030-3992/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.



**Fig. 1.** Schematic view of the experimental setup. The picosecond laser source at 532 nm produces photons (along the green optical axis) focused by the lens  $L_p$  (focal length of  $f_p = 400$  mm) on the sample surface. The target is located at the distance  $Z$  from the lens. The laser-induced plasma is represented in yellow. A part of the light emitted by the plasma is collected along the blue optical axis by the second lens  $L_a$  (with the focal length  $f_a = 150$  mm) towards the SOPRA spectrometer-iCCD camera set for the analysis.

a deposited layer. This LIBS technique can be used to follow the evolution of the spectra to detect the transition between the deposited layer and the substrate. This can be done in real time. Moreover, this may also be used to safely clean the codeposited layers on the wall of a tokamak if the irradiated region is large enough. The ablation depth must be precisely controlled, the crater must be uniform and the scanning of the surface must be rapid.

The present paper deals with the quantification of these applications of LIBS since these laser applications are expected to be developed in the WEST tokamak. The studied sample consists in a typical micrometric W layer on a CuCrZr substrate figuring plasma facing components used in the WEST tokamak. Precisely, the three following objectives have been targeted. First, we have measured the thickness of a known deposited tungsten layer on the substrate after a relevant treatment of the spectra observed by LIBS. This part can be qualified as “post-mortem” analysis since a specific study dedicated to the ablation characteristics is mandatory. Second, we have tested using LIBS the capacity to detect in real-time the interface between the deposited layer and the substrate. Third, we have tested the capacity of LIBS to perform the detection in

defocalization conditions to treat larger regions for cleaning perspectives.

On this type of sample, Imran et al. [18] have studied the depth profiling of the tungsten coating layer in nanosecond laser regime. In the present case, we have chosen to implement picosecond laser pulses since the ablation rate (i.e. the ablation depth per pulse) seems to be interestingly lower [19,20]. This feature has already been put in evidence on metals [21,22], dielectrics [23], polymers [24] if the laser irradiance is much higher than the plasma formation threshold [25].

## 2. Experimental setup

### 2.1. The “PLEIADES” platform

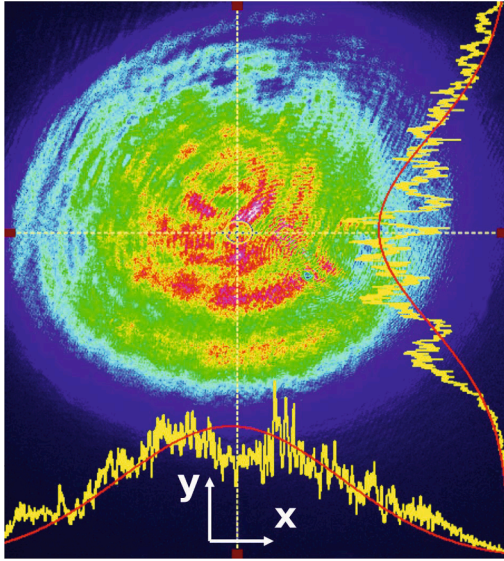
The experiments reported in the present paper have been performed in ambient air on the PLEIADES platform (Plasmas by LaSer IrrADIations and their Experimental Studies) of the CORIA laboratory. A very schematic view of the experimental setup is shown in Fig. 1. Table 1 reports the main experimental characteristics. The main optical elements are:

- an EKSPLA PL-2251 infrared picosecond laser source. This laser source is equipped with a non-linear crystal doubling-stage allowing experiments at 532 nm. This wavelength has been chosen because of its easier implementation. This stage perturbs the beam profiles. This is illustrated in Fig. 2. This figure displays the cross section of the irradiance  $\varphi_p(x, y)$  obtained on a beam analyser of the type BC106N-UV perpendicularly to the optical axis ( $z'z$ ). The axes ( $x'x$ ) and ( $y'y$ ) have been chosen such as the irradiance along them exhibit the highest departure. On the figure, we can observe the better exponential interpolation along each axis. The departure between each interpolation and the actual irradiance profile is measured by the Pearson correlation coefficients  $R_x^2 \sim 0.97$  and  $R_y^2 \sim 0.93$  for the ( $x'x$ ) and ( $y'y$ ) axis, respectively. Even if these coefficients are close to unity, the beam departs from a Gaussian type. The verification of the laser beam quality has been performed prior to the experiments. A statistical study of the pulse energy is performed using a high power and energy meter (Ophir Nova II). The beam quality factor  $M^2 = 3.2$  is measured with a dedicated system (Thorlabs M2MS) using the beam analyser. The beam pointing quality is measured from a set of  $10^5$  pulses on the beam analyser,

**Table 1**

Experimental conditions.

Optical element	Data	Symbol	Value
EKSPLA PL-2251 laser source	Pulse wavelength	$\lambda_p$	532 nm
	Mean pulse energy	$\bar{E}_p$	15 mJ
	Energy standard deviation	$\sigma_{E_p}$	< 1 %
	Pulse duration	$\tau_p$	30 ps
	Repetition rate	$\nu$	10 Hz
	Output beam radius	$\omega_p$	2.5 mm
	Beam pointing quality	$\alpha_p$	$10^{-5}$ rad
	Quality factor	$M^2$	3.2
	Lens $L_p$	Focal length	$f_p$
Lens-sample distance		$Z$	$\in [260, 400]$ mm
Spot radius at $Z = f_p$ (waist)		$\omega_0$	$\approx 90 \mu\text{m}$
Rayleigh length		$Z_R$	14 mm
Maximum irradiance at $Z = f_p$ (waist)		$\varphi_{\max}(Z = f_p)$	$\approx 4.0 \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$
Lens $L_a$	Focal length	$f_a$	150 mm
SOPRA spectrometer-iCCD camera set	Focal length	$F$	2000 mm
	Aperture	$A$	F/15
	Slit	$s$	100 $\mu\text{m}$



**Fig. 2.** Beam spatial characterization.  $\varphi_p(x,y)$  does not perfectly matches with a Gaussian shape ( $\sim \pm 5\%$  from an ideal Gaussian behaviour is noticed). The comparison between the actual irradiance profile along each axis (in yellow) and the exponential interpolation (in red) is displayed at the bottom for the ( $x$ ' $x$ ) axis and on the right for the ( $y$ ' $y$ ) axis, respectively. The Pearson correlation coefficients are  $R_x^2 \sim 0.97$  and  $R_y^2 \sim 0.93$ .

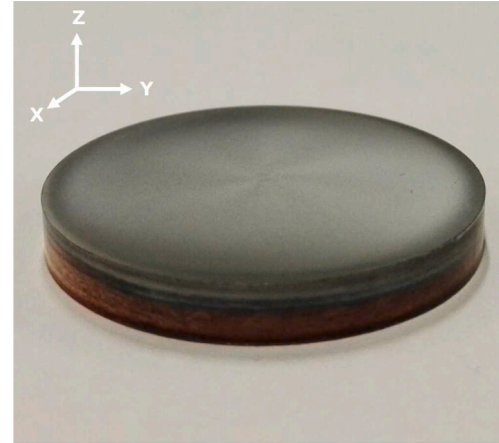
- lens  $L_p$ : this lens focuses the laser pulse on the sample. Its focal length of  $f_p = 400$  mm has been chosen to avoid any significant modification of the irradiance when the bottom of the crater has strongly recessed from the virgin surface when a high number of laser pulses has been delivered. Thus the irradiance is constant whatever the conditions. In the present case, the Rayleigh length  $Z_R$  is of  $\sim 14$  mm. This lens induces a laser spot radius of  $\omega_0 \approx 90 \mu\text{m}$  on the sample,
- lens  $L_a$ : this lens of focal length  $f_a = 150$  mm images the plasma on the entrance slit of the spectrometer according to a magnification of  $\gamma = 1.65$ . This allows to study the plasma by imagery for complementary characterizations not reported here,
- the SOPRA spectrometer-iCCD camera set: the spectroscopic analysis is performed using an Ebert-Fastie spectrometer (focal length  $F = 2$  m, aperture  $F/15$ , grating  $1200 \text{ g mm}^{-1}$ , slit  $100 \mu\text{m}$ ) coupled with an iCCD PI-MAX2 camera (Gen III intensifier with a quantum efficiency higher than 30 % over the range [450, 800] nm). The resulting spectral resolution is  $\sim 0.05$  nm at 500 nm.

The accuracy of the distance  $Z$  between the lens  $L_p$  and the sample is crucial to ensure the satisfactory control of the irradiance on the sample. Due to the size of the iCCD camera pixel ( $19 \mu\text{m}$ ) and the magnification of the optical system, the uncertainty on the location of the lens with respect to the sample is estimated to be  $\Delta Z \sim 150 \mu\text{m}$ . By decreasing the value of  $Z$ , the irradiance can be easily reduced and the sample irradiated area increased.

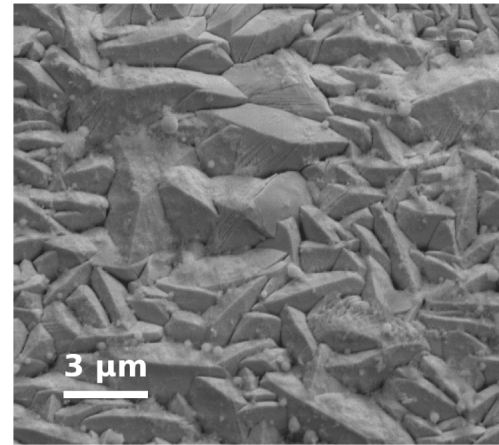
## 2.2. The PVD-W/CuCrZr investigated sample

The sample studied was provided by the WEST team and features the technology used for actively-cooled plasma facing components of WEST. It consists in a copper-chromium-zirconium alloy (99.05 at.% Cu, 0.8 at.% Cr, 0.15 at.% Zr [20]), for which the roughness was estimated to be less than  $1 \mu\text{m}$  by confocal microscopy. A tungsten layer is deposited onto this substrate by physical vapor deposition (PVD) [26]. The thickness of this tungsten layer is  $\mathcal{L}_d$ .

The photography of Fig. 3a illustrates the aspect of the sample. It is important to note that a darker edge is clearly observed. This peculiarity illustrates the lack of uniformity of the deposition. As a result, the



(a) The PVD-W/CuCrZr sample (radius of 15 mm).



(b) SEM view of the W coating layer surface.

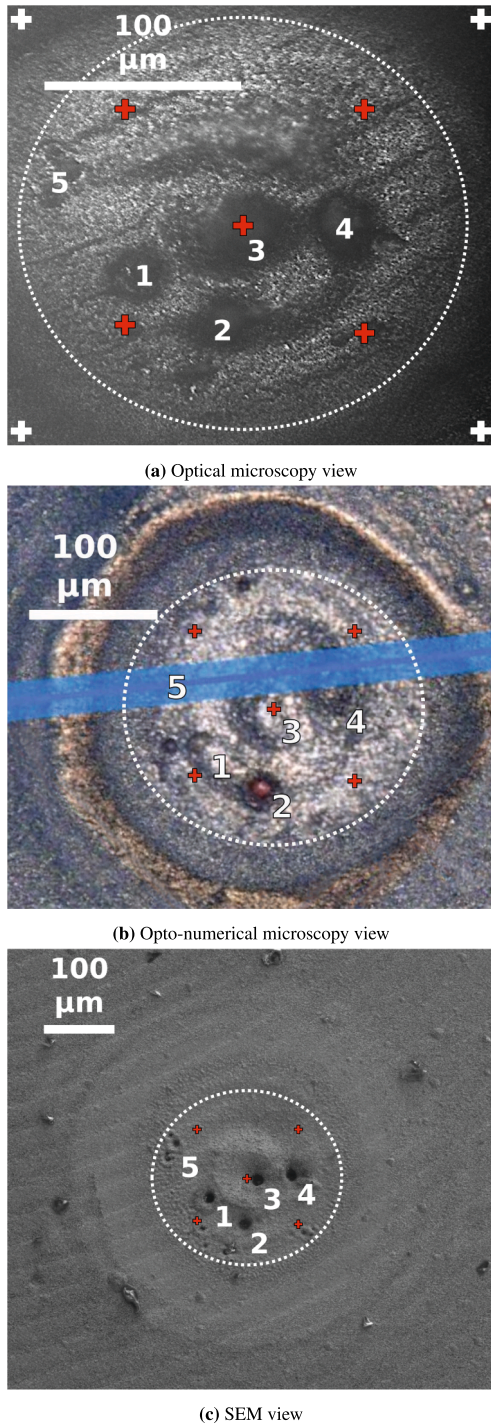
**Fig. 3.** Aspect of the studied sample at (a) macroscopic and (b) microscopic scales. The lack of uniformity of the deposition is observed on the edge of the sample, where the color is darker.

characterization reported in the upcoming paragraph has been performed at the center of the sample.

The deposition is characterized using different mechanical and chemical techniques before the LIBS study. Ball cratering tests (calotest, spherical controlled abrasion which allows a geometrical profilometry determination coupled with high precision optical microscopy) [27], deposition grip tests (Mercedess or Rockwell C indentation) [28], GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) [29,30] and SEM (Scanning Electron Microscopy) are performed. From these tests, the following characteristics have been determined. The total tungsten layer thickness  $\mathcal{L}_d$  is  $(15.9 \pm 0.1) \mu\text{m}$ . The external deposited layer exhibits  $\sim 3 \mu\text{m}$  aggregates (see Fig. 3b) and contains oxygen and carbon (mole fraction of  $\sim 6\%$  and less than  $1\%$ , respectively).

## 3. LIBS on the PVD-W/CuCrZr sample

LIBS is operated on the PVD-W/CuCrZr sample. A burst of 5 pulses is delivered to the sample at the repetition rate  $\nu = 10$  Hz by the laser source. During the burst, the signals are accumulated on the detector of the iCCD camera to reduce as much as possible the influence of the noise. The final spectrum is measured. Such bursts are successively delivered which correspond to a total number  $N_p$  of laser pulses. Since the number of pulses is known, the related position inside the sample has to be determined.



**Fig. 4.** Three images obtained on the sample located at the laser waist in the experimental conditions of Table 1 with  $N_p = 175$  pulses and  $f_p - Z = 0$ : (a) by optical microscopy, (b) by opto-numerical microscopy and (c) by SEM. On image (a), white and red crosses show the location of the measurements for the virgin surface altitude and for the ablated region, respectively. The dashed white circle corresponds to the radius of the ablated region. Numbers 1 to 5 are related to secondary craters. The small craters 5 are located on the edge of the ablated region where the irradiance is weak.

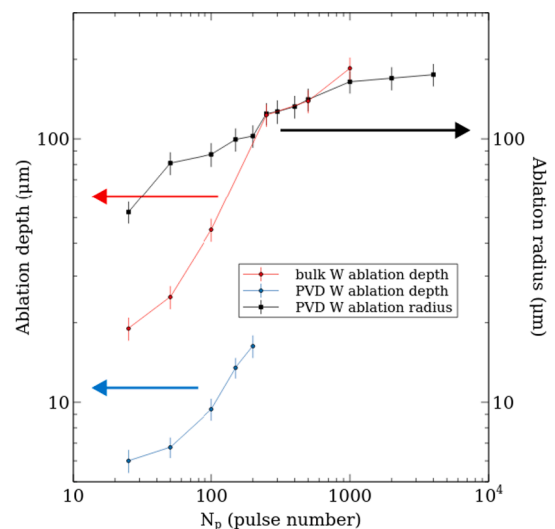
**3.1. Ablation characteristics**

Fig. 4 illustrates the aspect of the same irradiated region on the sample after a total of  $N_p = 175$  pulses with  $f_p - Z = 0$ , therefore at maximum irradiance. Fig. 4a has been obtained using an optical

microscope. Fig. 4b has been obtained by an opto-numerical microscope and Fig. 4c displays the irradiated region observed by SEM. The cross comparison between these images put forward the lack of irradiance uniformity already reported on Fig. 2. Indeed, we can discern like rings around the center of the irradiated region similar to Fig. 2, but the depth profile is rather flat. However, Fig. 4 differs from Fig. 2 by the formation of 4 secondary craters (numbered from 1 to 4 on Fig. 4) with significant depth gradient and with a radius  $r_{sc}$  of the order of  $15 \mu\text{m}$  whereas the ablated region corresponds to a radius of the order of  $100 \mu\text{m}$  (indicated by a dashed white circle). It is interesting to note the correlation between the spot radius of  $\omega_0 \approx 90 \mu\text{m}$  and the  $\sim 100 \mu\text{m}$  radius of the ablated region. Since the laser spot corresponds to the region where the most part of the photons are delivered, the ablation mainly takes place at this location.

It is not easy to clearly correlate the position of these 4 secondary craters with the areas of highest irradiation displayed on Fig. 2. The thorough analysis of different irradiated regions (not shown here) obtained on different positions on the sample with the same irradiance distribution of Fig. 2 reveals that the number and the location of these secondary craters are random. The formation of these secondary craters is therefore certainly due to an ablation rate locally higher. This conclusion is reinforced by the observation of lower radius craters on the edge of the irradiated region (number 5 on Fig. 4) where the irradiance is very weak. Fig. 4b also shows a  $180 \mu\text{m}$  radius crown made with redeposited material after recombination of the successive laser-induced plasmas. Its height has been estimated to  $\sim 5 \mu\text{m}$  using the opto-numerical microscope.

The crater mean depth is determined as follows: from an image obtained with the optical microscope (see Fig. 4a), 9 altitudes are measured with respect to a common relative reference. A first group of 5 altitudes is measured inside the irradiated region (corresponding to the 5 red crosses on Fig. 4a) and a last group of 4 altitudes is taken outside (corresponding to the 4 white crosses on Fig. 4a). The first group leads to the mean altitude within the ablated region and the last group leads to the altitude of the virgin surface. The depth is equal to the altitude difference. The reliability of the local altitude measurement is optimized using a defocusing method guided by the software driving the microscope. Using several points for the inside and outside ablation region (whose boundary is marked by a dashed white circle on Fig. 4a, b and c) reduces the uncertainty due to the lack of ablation uniformity as discussed in the upcoming paragraph.



**Fig. 5.** Ablation depth (left axis) for the deposited tungsten (blue lines) and for the bulk tungsten (red lines) as a function of  $N_p$ . Ablation radius (right axis, black line) as a function of  $N_p$  for the deposited tungsten layer. The experimental conditions correspond to  $f_p - Z = 0$ .



Such measurements are difficult to perform for a depth typically higher than 300  $\mu\text{m}$  because of optical focusing limits and lighting issues. A verification is performed in parallel by opto-numerical microscopy illustrated by Fig. 4b. The principle of the measurement is similar. But directly plotting profiles along a chosen band (example of the blue band on Fig. 4b) is possible. Since the observed site is not axisymmetric, different representative profiles are measured and the mean one is used to validate the first results derived from the optical microscopy measurements. This procedure leads to a depth with a relative error of  $\sim 10\%$ . The surface is considered as ablated if its altitude is lower than the reference altitude minored by the absolute error. Then the limit of the ablation region can be estimated. It corresponds to the dashed white circle displayed on Figs. 4a, b and c. The relative uncertainty of the measured radius is also estimated to be 10%. In the case of a short series of weakly focused laser pulses, the crater characterization can be tricky. Nevertheless, the experimental conditions lead on the sample to craters not so far from a disk. The final radius is the mean value between the radii measured along the (x'x) and (y'y) axes.

Fig. 5 shows the evolution of the depth determined for different craters on the PVD-W/CuCrZr sample according to the number of pulses delivered in the conditions of Table 1. The measurements have been stopped at 200 pulses. The depth corresponding to the layer thickness  $\mathcal{L}_d$  is then reached. Since the depth is much lower than the Rayleigh length, we can consider that the local irradiance is the same from one pulse to the other during the ablation process. On Fig. 5 are also plotted the results obtained exactly in the same conditions, but with a (ITER-like) bulk tungsten sample. The tungsten deposited layer is much more difficult to ablate since for the same value of  $N_p$ , the ablation depth is  $\sim 5$  times lower for the deposited material than for the bulk.

The results displayed on Fig. 5 at low  $N_p$  exhibit a quasi linear behaviour. For higher values of  $N_p$ , the ablation efficiency strongly decreases. From the quasi linear regime, the ablation rate  $r$  can be derived. For the bulk and the deposited tungsten, the obtained values are  $r_W = 500$  nm per pulse and  $r_{W_{PVD}} = 90$  nm per pulse, respectively. This is close to former results [31]. We have also measured the ablation rate of the CuCrZr substrate using a clean surface with no W deposition. The result of  $r_{CuCrZr} = 600$  nm per pulse is higher than the value for the bulk tungsten and much higher than for the deposited tungsten layer.

It is interesting to discuss these values. The laser energy absorption is driven by the absorption coefficient  $\kappa$  given by

$$\kappa = \frac{4\pi k}{\lambda_p} \quad (1)$$

where  $k$  is the imaginary part of the refractive index. The penetration of the photons within the sample is given by  $e^{-\kappa z}$  such that the photons are totally absorbed over the characteristic length

$$z_{abs} \sim \frac{3}{\kappa} = \frac{3\lambda_p}{4\pi k} \quad (2)$$

Minissale et al. [32] have measured the tungsten absorption coefficient  $k$  notably at 532 nm. Assuming a negligible role of the temperature increase, their value of  $k \sim 4$  leads to  $z_{abs} \sim 30$  nm. We can see that  $z_{abs}$  is less than the ablated depth for one pulse. During the absorption, thermal energy diffuses within the sample. Assuming that energy diffuses over a depth where the thermal flux is higher than 10% of the flux delivered by the laser pulse (beyond, the sample can be considered as not heated by the pulse), the heated characteristic length is then

$$z_{th} \sim 2\sqrt{\frac{k_{th}\tau_p}{\rho c}} \quad (3)$$

where  $k_{th}$  is the thermal conductivity,  $\rho$  the specific mass and  $c$  the heat capacity of the irradiated material. Considering the properties of the bulk tungsten ( $k_{th} \sim 150$  W m $^{-1}$  K $^{-1}$  [33],  $\rho = 18500$  kg m $^{-3}$  and  $c \sim 130$  J kg $^{-1}$  K $^{-1}$  [34]), we obtain  $z_{th} \sim 90$  nm. Since heat transfer

continues after the laser pulse has stopped, the ablation depth is several times  $z_{th}$ . This value compared to  $z_{abs}$  confirms that the ablation process induced by the present laser pulses takes place through thermal effects.

Thus,  $z_{th}$  is of the order of the ablation depth after one pulse on PVD tungsten. Moreover,  $z_{th}$  is significantly lower than the ablation depth after one pulse on bulk tungsten. This means that thermal effects within the PVD tungsten are much weaker than those taking place in bulk tungsten. Consequently, the parameters  $k, k_{th}, \rho$  and  $c$  of this layer certainly depart from the previously considered values and should be reassessed. Except Fig. 3b showing its surface, we do not have additional information on the characteristics of the deposited layer. A specific study should be dedicated to their measurement in order to confirm the previous calculations. This study is far beyond the objectives of the present paper but will be shortly performed.

Fig. 5 also displays the evolution of the crater's radius with the number of pulses. We can see that the relative evolution is much slower than the one observed for the depth. This is due to the fact that the depth results from the mean irradiance on the sample whereas the radius results from the irradiance locally higher than the ablation threshold. This explains why the ablation radius before reaching the CuCrZr substrate ( $\sim 100$   $\mu\text{m}$ ) is higher than the spot radius ( $\omega_0 \approx 90$   $\mu\text{m}$ ). When  $N_p$  is close to 1000, the radius does not significantly vary anymore. A saturation regime has been reached. This means that for  $N_p < 1000$ , lateral ablation takes place: the superficial layer containing deposited tungsten is vaporized and contributes to the radiative signature of the plasma. This contribution is observed when photons of the center of the laser beam ablate the CuCrZr substrate.

The significant difference between the deposited tungsten layer and the substrate in terms of ablation rate is illustrated by Fig. 6. This figure displays the crater obtained after  $N_p = 4000$  pulses on the sample. We can observe a solidified CuCrZr bead produced from the crater. The ablation is very efficient but heat transfer from the ablated matter leads to a sufficient cooling: the resulting condensation produces a molten layer which solidifies.

### 3.2. Spectroscopic analysis

As the number of pulses increases, deeper sublayers are ablated. Following the spectra evolution then leads to the identification of the current sublayer and the transition from one layer to the next. Using picosecond laser pulses instead of nanosecond reduces thermal diffusion effects [35,36]. Indeed, Eq. (3) shows that  $z_{th}$  is reduced from  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  to  $\sim 90$  nm when  $\tau_p$  is reduced from 5 ns (typical nanosecond laser pulse

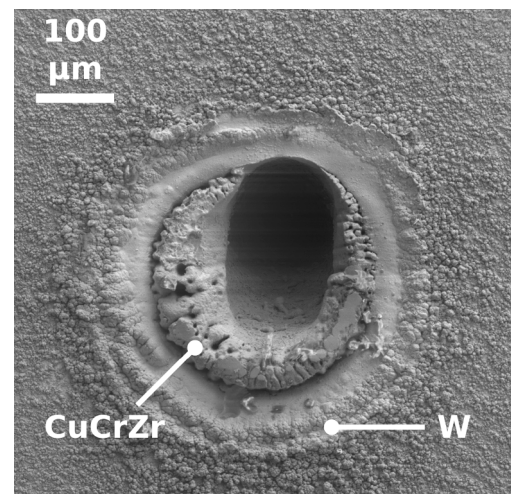
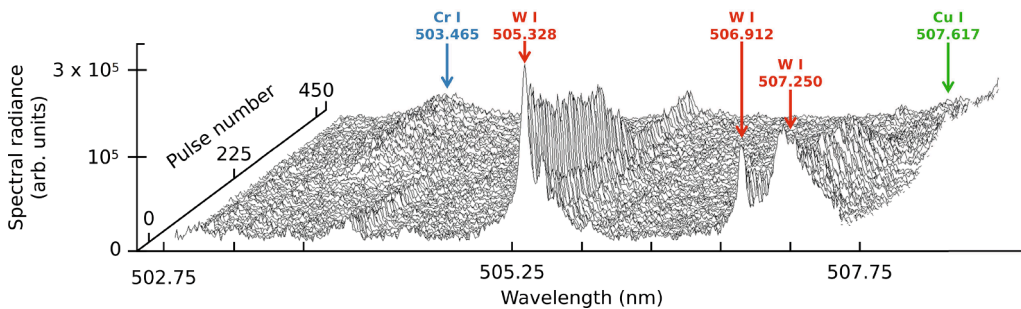


Fig. 6. SEM image of a crater on the sample irradiated by 4000 pulses with  $f_p - Z = 0$ . On the side, the deposited W layer is covered by a CuCrZr bead formed after extraction from depth resulting from the high number of pulses.



**Fig. 7.** Typical series of spectra observed along the penetration of the successive laser pulses within the sample with  $f_p - Z = 0$ . Each spectrum corresponds to 5 pulses. The acquisition is performed with a gate width of 20 ns from a gate delay of 500 ns with respect to the plasma formation time. The spectral lines overlined in blue, red and green are listed in Table 2. The number of pulses increases as the position within the sample is deeper. One observes the transition between the deposited tungsten layer and the CuCrZr substrate for  $\sim 200$  pulses.

**Table 2**  
Spectral lines and related transitions [37] for the characterization of the spectra displayed in Fig. 7.

Line	Transition $i - k$	$\lambda$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$g_i - g_k$	$E_i$ (eV) - $E_k$ (eV)
Cr I	$3d^5(^2H)4s - 3d^5(^2D)4p$	503.465	$1.7 \times 10^6$	11–13	4.449–6.911
W I	$5d^46s^2 - 5d^46s(^6D)6p$	505.328	$1.9 \times 10^6$	3–3	0.207–2.659
W I	$5d^46s^2 - 5d^46s(^6D)6p$	506.912	-	5–7	0.412–2.857
W I	$5d^46s^2 -$	507.250	-	9–11	3.654–6.098
Cu I	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^0) - 3d^94s(^3D)5s$	507.617	-	8–6	5.574–8.016

duration) to 30 ps. As a result, the transition between layers is clearer and the accuracy in the thickness measurement is improved.

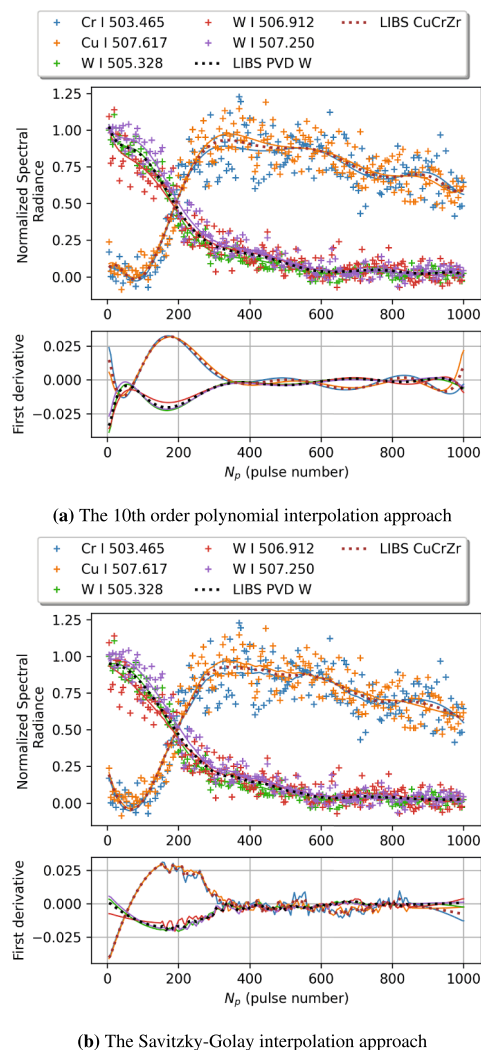
The layers concerned in our study contain tungsten, copper, chromium and zirconium. We have analyzed the spectral ranges compatible with our experimental device suitable to allow a simultaneous observation of significant and comparable spectral lines of these elements. The [502.75, 507.75] nm spectral range seems to be particularly appropriate. Indeed, as displayed on Fig. 7, significant lines are observed over this spectral range and their dynamics is rapid as the number of pulses progresses. The main spectral lines are listed in Table 2. They correspond to transitions between weakly excited states of tungsten, chromium and copper.

More precisely, each spectrum of Fig. 7 is a cumulated signal over 5 laser irradiations for a gate width of 20 ns from a gate delay of 500 ns with respect to the plasma formation. This corresponds to the sampling of  $5 \times 90 = 450$  nm of the PVD tungsten layer. The observed three tungsten spectral lines reach their maximum over the first 80 pulses, then start to decrease to the benefit of Cr and Cu lines. The lower relative spectral radiance observed for the Cr I line at 503.465 nm with respect to the W I line at 505.328 nm results from the excitation energy of the upper state of the concerned transition and from the mole fraction of chromium within the substrate.

3.3. Characteristic thickness determination and interface detection

Spectra similar to Fig. 7 allow the LIBS-aided interface detection. First, the baseline is determined. This corresponds to the noise level around the spectral lines when they disappear from the spectra. Second, the mean (due to noise) maximum level is determined for each line. Third, the signal of each line is then normalized using the baseline and the mean maximum. Such normalized signals plotted as a function of the pulse number are the cross sections discussed in the upcoming sections. Fig. 8 displays an example of the cross sections obtained.

Despite the 5 accumulations and the satisfactory stability of the laser pulses, the signals exhibit important fluctuations as shown by Figs. 7 and



**Fig. 8.** Comparison between interpolated cross sections using (a) a 10th order polynomial and (b) a Savitzky-Golay procedure with the same experimental cross section for the lines (symbols) listed in Table 2. Crosses: experimental results for the concerned line. Lines: interpolation using the procedure (a) or (b) for the concerned line with the same color as for the experimental results. Squares: mean interpolated values.

8. This is due to their weak relative spectral radiance. They have been consequently treated to reduce these fluctuations as much as possible in order to reveal the main trends more clearly. Two procedures have been tested.

- First, the complete cross section is interpolated using a 10th order polynomial. The polynomial order of 10 corresponds to the best interpolation. The resulting cross section is compared with the experimental cross section on Fig. 8a.
- Second, a Savitzky-Golay algorithm [38] based on a 3rd order polynomial interpolation along the series using a sliding interval of 61 points has been used. The polynomial of the 3rd order and the 61 points interval correspond to the best interpolation. The results are compared with the experimental profiles on Fig. 8b.

No one of these methods seems to fundamentally change the evolution of the filtered normalized spectral radiance except that the Savitzky-Golay procedure reduces the fluctuations more efficiently than the direct polynomial method.

To thoroughly study their evolution, the first derivative of the interpolated profiles is calculated. The results are also plotted on Figs. 8a and b. We can see that for the copper and chromium spectral lines a similar maximum is observed at  $N_d = (170 \pm 10)$  pulses in each case. This corresponds to a crater whose bottom is still in a regime of ablation similar to the one observed in deposited tungsten, as shown by Fig. 5. Therefore the pulses ablate the last sublayers of remaining tungsten and are penetrating the CuCrZr bulk, since the chromium and copper signals are growing up. In the subsequent series of pulses, only tungsten on the wings of the irradiated area is ablated, which explains that the tungsten spectral lines normalized spectral radiance is slowly decreasing. This tipping point for the chromium and copper signals coincides to the one of the tungsten signals, as shown by the derivative displayed on Figs. 8a and b. Indeed, excluding the 3 or 4 first accumulations, the more negative derivative is observed for the same pulse number for the tungsten spectral lines. Therefore, the pulses number  $N_d$  observed at the maximum absolute first derivative whatever the line corresponds to the thickness of the tungsten deposited layer. With the ablation rate of  $r_{W_{\text{dep}}} = 90$  nm per pulse, the  $N_d = (170 \pm 10)$  pulses correspond to a tungsten layer thickness of  $(15.3 \pm 0.9)$   $\mu\text{m}$ . This is very close to the reference value  $\mathcal{L}_d = (15.9 \pm 0.1)$   $\mu\text{m}$ . This is a very satisfactory result because the secondary craters shown by Fig. 4 necessary lead to an anticipated increase in the Cu and Cr spectral lines intensity therefore to the smoothing of the profile, which reduces the value of the first derivative on Fig. 8. Assuming (1) negligible the role of the small craters and (2) a same order for the Einstein coefficient of the lines considered in the studied spectral range, a geometrical criterion can be deduced to confirm the determination of the layer thickness. If we note  $N_{sc}$  the number of secondary craters on the irradiated radius, they do not play a significant role in the observation of the related lines in the spectra if their cross section is much less than the one of the irradiation on the sample, in other words if

$$N_{sc} \pi r_{sc}^2 \ll \pi \omega_0^2$$

which leads to

$$r_{sc} < \frac{\omega_0}{\sqrt{10N_{sc}}} \quad (4)$$

In the situation of Fig. 4, the criterion (4) is verified.

### 3.4. LIBS under defocused beam conditions

Even if the value of  $\mathcal{L}_d$  is relatively high in the present case, such deposited layers can be thinner. The thickness determination then requires to reduce the ablation rate. This reduction is obtained by decreasing the laser irradiance. First, we can choose to reduce the pulse energy. In this case, the treated surface area on the sample remains almost unchanged because  $\omega_0$  is not modified. Second, we can choose to defocus the beam on the sample. Since a better plasma stability is obtained when the beam is convergent to the sample, the lens-sample distance  $Z$  must be reduced. The treated surface area on the sample is

then increased. This second possibility can be interesting to detect interfaces on larger scales than on a typical radius of some 100  $\mu\text{m}$ . In both cases, the ablated volume is reduced.

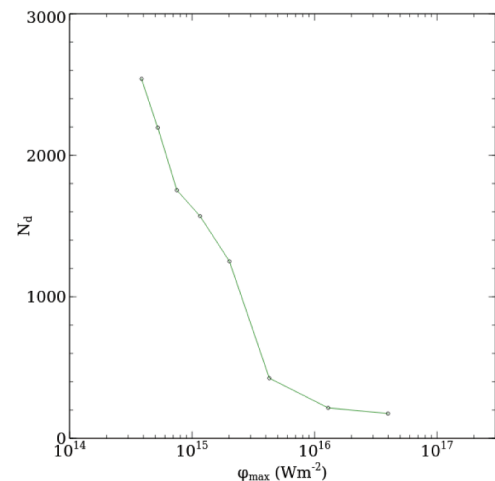
We have focused our attention on the influence of the lens-sample distance at constant energy (see Table 2). Changing the value of the lens-sample distance  $Z$  leads to a new value of the maximum irradiance (at the center of the beam) on the sample according to

$$\varphi_{\max} \left( Z \right) = \frac{4 \bar{E}_p}{\pi \tau_p \omega_0^2} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{1 + \left( \frac{f_p - Z}{Z_R} \right)^2} \quad (5)$$

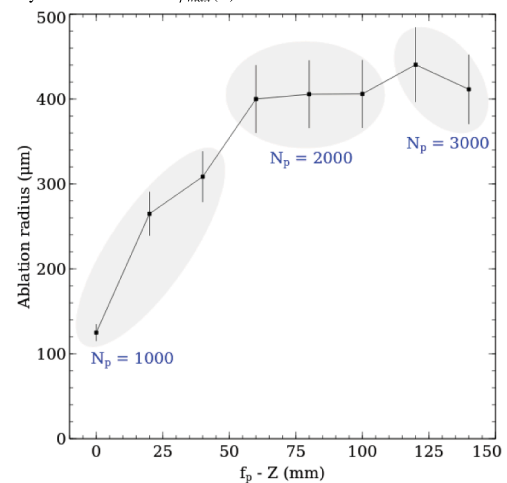
derived from [39] where

$$\omega_0 = M^2 \frac{\lambda_p f_p}{\pi \omega_p} \quad (6)$$

is the image waist radius at  $1/e^2$ , i.e. the laser spot radius on the sample when  $f_p - Z = 0$ , given by the lens  $L_p$ . For a given value of  $Z$ , bursts of 5 pulses ablate the sample. After each burst, the resulting spectrum is observed. When the copper and chromium spectral lines start to strongly increase whereas the tungsten lines significantly decrease, the experiment is stopped. The depth  $\mathcal{L}_d$  is therefore reached without damaging



(a) Number of pulses needed to ablate the  $\mathcal{L}_d$  thickness deposited layer as a function of  $\varphi_{\max}(Z)$



(b) Ablation radius as a function of  $f_p - Z$  when  $N_p > N_d$

Fig. 9. Number of pulses  $N_d$  required to ablate the tungsten deposited layer (a) and ablation radius for  $N_p > N_d$  (b) when the laser pulses are defocused.

the substrate. The number of pulses  $N_d$  required to ablate the thickness  $\mathcal{L}_d$  is then derived. Fig. 9a illustrates the resulting evolution of  $N_d$  with  $\varphi_{max}(Z)$ . The uncertainty has been estimated to 2 bursts of 5 pulses similarly to the experiments described above.

We can see that for high values of  $\varphi_{max}$  (which correspond to  $f_p - Z \approx 0$ ), the required number of pulses is close to 200 (precisely  $175 \pm 10$ ). The ablation regime is therefore very similar to the one studied in Section 3.3. Then this regime collapses around  $4 \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$  and becomes weakly efficient. Indeed, the ablation rate is 6 times lower when the maximum laser irradiance is reduced from  $4 \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$  to  $4 \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$ . The relative evolution of the spectral radiance of the used lines is sufficiently strong to prevent any degradation of the measurement accuracy.

Fig. 9b displays the variation of the ablation radius with  $f_p - Z$  exactly in the conditions of Fig. 9a but when pulses bursts continue to irradiate the sample until the indicated number, therefore far beyond  $N_d$ . The spectroscopic monitoring shows that no significant tungsten line is observed at the end of the series which confirms the only substrate ablation. Conversely to  $N_d$  whose values increase when  $\varphi_{max}(Z)$  is decreased, the ablation radius tends to an upper limit. The related limit radius corresponds to  $\sim 400 \mu\text{m}$ . This saturation is due to the difficult removing of the ablated matter from the crater as already illustrated by Fig. 6. The latter figure reveals a last saturation effect. This SEM image corresponds to a distance  $f_p - Z$  equal to 0 for a total of 4000 pulses. This actually corresponds to the equivalent point on Fig. 9b for which only 1000 pulses have been delivered on the sample. We can see that the ablation radius is unchanged from 1000 to 4000 pulses in the present irradiation conditions.

#### 4. Recommendations for future implementation in tokamak

The results of the present study lead us to the following recommendations for a future implementation in tokamak like WEST.

Since the quality of the interface detection results from the rise of the lines of the substrate elements and from the set of those related to the deposited layer, a **top-hat** laser beam should be used. This type of beam avoids any lateral ablation under irradiance lower than at the center since the irradiance is uniform. To improve the capacity of the technique to measure the thickness of thinner layers, the wavelength should belong to the **UV spectral range** as indicated by Eq. (2). The laser irradiation should be operated at **lower fluence** to reduce the formation of secondary craters. Since irradiating larger regions can be useful, the beam should be **defocused**. This should be performed at **higher repetition rates** to reduce the total experimental duration.

These experimental conditions can lead to lower signal-to-noise ratios. The optical setup should be equipped with **larger radius lenses** (achromatic doublet) and collect light through a **bundle of optical fibers** along the laser optical axis by using a dichroic mirror. This should leave totally free the optical system and allow the use of a mechanical system driven by a dedicated software for **automatically scanning** of the treated surface. Finally an **ECHELLE spectrometer** should be preferred to an Ebert-Fastie spectrometer to enlarge the studied spectral range.

#### 5. Conclusion

In this paper, we have analyzed the capacity of Gaussian picosecond laser pulses to perform LIBS-controlled ablation of a tungsten deposited layer on a CuCrZr substrate figuring plasma facing components in the WEST tokamak. This layer has been prepared by PVD. We have put in evidence its much lower ablation rate (90 nm per pulse) with respect to ITER-like bulk tungsten (500 nm per pulse) using a 30 ps laser source at 532 nm with  $\sim 10^{17} \text{ W m}^{-2}$  as maximum irradiance. In addition, this PVD layer presents random locations where the ablation rate seems to be particularly high. The question of the influence of the thermal

characteristics and of the structure of the deposited layer on this ablation rate remains open and requires additional experiments not yet reported in this paper. The CuCrZr substrate ablation rate (600 nm per pulse) has been also measured in the same conditions and similar values to bulk tungsten have been derived. This means that the ablation by laser pulses of a given thickness of deposited tungsten on a CuCrZr substrate must be followed with a great attention to avoid any damage of the substrate. This can be performed by LIBS in picosecond regime. Using a specific spectral range over which Cr and Cu lines are observed, we have put in evidence that the laser irradiation of the sample must be stopped when the related spectral lines intensity starts to be significant in the spectra. This corresponds on the same spectral range to a significant decrease in the relative intensity of the W lines. The interface is therefore reached and its detection can therefore be performed in real time.

To secure the ablation process, we have performed experiments with lower laser irradiance based on the defocalization of the beam on the sample. This procedure requires a significant increase in the number of pulses needed to ablate the layer without increase in the measurement absolute uncertainty. If the number of pulses is not well controlled, the subsequent pulses can strongly damage the substrate.

We have also spectroscopically put in evidence the significant influence on the ablation characteristics of the irradiance radial distribution due to the Gaussian nature of the laser source. Since laser pulses of the top-hat type have a much more uniform irradiance distribution, they are more appropriate than the Gaussian type. Indeed, their implementation leads to craters closer to a cylinder with a lower free surface. The penetration depth is then lower and the crater's bottom flatter [40]. The transition from one layer to the next should be sharper and easier to be spectroscopically detected. Similar series of experiments will be soon performed in top-hat regime. A better control of the procedure will be reached, which will extend the set of in situ measurement techniques available in thermonuclear environment.

#### Credit author statement

Aurélien Favre: investigation, writing; Vincent Morel: supervision; Arnaud Bultel: supervision; Gilles Godard: resources; Said Idlahcen: resources; Mathilde Diez: resources; Christian Grisolia: resources; Frédéric Perry: resources.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

We thank the TRANSAT project funded by the Euratom Research and Training Programme 2014–2018 under grant agreement No 754586. This work has been carried out within the framework of the French Federation for Magnetic Fusion Studies (FR-FCM) and of the Eurofusion consortium, and has received funding from the Euratom research and training programme 2014–2018 and 2019–2020 under grant agreement No 633053. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission. We also thank the *Agence Nationale de la Recherche* (ANR), through the program "Investissement d'Avenir" (ANR-10-LABX-09-01), LabEx EMC 3, PICOLIBS project and through the program "Investissement d'Avenir" (ANR-10-LABX-09-01), LabEx EMC 3, PTOLEMEE project. This work has been also partially financed by the "Région Normandie", France and the European Regional Development Fund (ERDF) of the European Union, ZEOMETHYL project. Finally, the authors are particularly indebted to the GPM (Groupe de Physique des Matériaux) UMR 6634 CNRS, Université & INSA de Rouen for the SEM study reported in the paper.

## References

- [1] J.N. Brooks, J.P. Allain, R.P. Doerner, A. Hassanein, R. Nygren, T.D. Rognlien, D. G. Whyte, Plasma-surface interaction issues of an all-metal ITER, *Nucl. Fusion* 49 (2009) 035007, <https://doi.org/10.1088/0029-5515/49/3/035007>.
- [2] R.A. Causey, Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components, *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 91–117, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00732-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00732-2).
- [3] R.-D. Penzhorn, J.P. Coad, N. Bekris, L. Doerr, M. Friedrich, W. Pilz, Tritium in plasma facing components, *Fusion Eng. Des.* 56–57 (2001) 105–116, [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(01\)00576-2](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(01)00576-2).
- [4] S.I. Krashennnikov, T. Faney, B.D. Wirth, On helium cluster dynamics in tungsten plasma facing components of fusion devices, *Nucl. Fusion* 54 (2014) 073019, <https://doi.org/10.1088/0029-5515/54/7/073019>.
- [5] M. Rubel, P. Wienhold, D. Hildebrandt, Fuel accumulation in co-deposited layers on plasma facing components, *J. Nucl. Mater.* 290–293 (2001) 473–477, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00583-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00583-3).
- [6] K. Heinola, et al., Long-term fuel retention and release in JET ITER-Like Wall at ITER-relevant baking temperatures, *Nucl. Fusion* 57 (2017) 086024, <https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa747e>.
- [7] S. Brezinsk, et al., Erosion, screening, and migration of tungsten in the JET divertor, *Nucl. Fusion* 59 (2019) 096035, <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab2aef>.
- [8] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [9] P. Paris, et al., Comparison of LIBS results on ITER-relevant samples obtained by nanosecond and picosecond lasers, *Nucl. Mat. Energy* 18 (2019) 1–5, <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.11.018>.
- [10] D. Zhao, et al., Highly depth-resolved characterization of fusion-related tungsten material based on picosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 2867–2879, <https://doi.org/10.1039/D0JA00340A>.
- [11] A. Marin Roldan, et al., Calibration-free analysis of a tungsten-based target for diagnostics of relevant fusion materials comparing picosecond and nanosecond LIBS, *Spectrochim. Acta Part B* 177 (2021) 106055, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106055>.
- [12] A. Marin Roldan, et al., LIBS investigation of metals suitable for plasma-facing components: Characteristics and comparison of picosecond and nanosecond regimes, *Fusion Eng. Des.* 172 (2021) 112898, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112898>.
- [13] J. Oelmann, et al., Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy for the analysis of plasma-facing components, *Phys. Scr.* 96 (2021) 124064, <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac379c>.
- [14] E.G. Gamaly, N.R. Madsen, M. Duering, A.V. Rode, V.Z. Kolev, B. Luther-Davies, Ablation of metals with picosecond laser pulses: Evidence of long-lived nonequilibrium conditions at the surface, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 174405, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.174405>.
- [15] P.T. Mannion, S. Favre, C. Mullan, D.S. Ivanov, G.M. O'Connor, T.J. Glynn, B. Doggett, J.G. Lunney, Langmuir probe investigation of plasma expansion in femto- and picosecond laser ablation of selected metals, *J. Phys. Conf. Ser.* 59 (2007) 753–757, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/161>.
- [16] M. Boueri, M. Baudelet, J. Yu, X. Mao, S.S. Mao, R. Russo, Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9566–9571, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.088>.
- [17] A. Favre, V. Morel, A. Bultel, G. Godard, S. Idlahcen, C. Grisolia, Absorption of a nanosecond laser pulse by a picosecond laser-induced preformed aluminum plasma, *Spectrochim. Acta Part B* 175 (2021) 106011, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106011>.
- [18] M. Imran, L.-Y. Sun, P. Liu, H. Sattar, D. Zhao, Z. Mu, H. Ding, Depth profiling of tungsten coating layer on CuCrZr alloy using LIBS approach, *Surf. Interface Anal.* 51 (2019) 210–218, <https://doi.org/10.1002/sia.6569>.
- [19] V. Morel, A. Bultel, J. Annaloro, C. Chambrelan, G. Edouard, C. Grisolia, Dynamics of a femtosecond/picosecond laser-induced aluminum plasma out of thermodynamic equilibrium in a nitrogen background gas, *Spectrochim. Acta Part B* 103–104 (2015) 112–123, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.11.014>.
- [20] M. Diez, M. Firdaouss, M. Richou, A. Bultel, F. Perry, H. Roche, C. Grisolia, M. Missirlian, Tungsten coatings repair: An approach to increase the lifetime of plasma facing components, *Fusion Eng. Des.* 146 (2019) 800–804, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.01.084>.
- [21] A. Semerok, C. Chaléard, V. Detalle, S. Kocon, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, P. Palianov, M. Perdrix, G. Petite, B. Salle, Laser ablation efficiency of pure metals with femtosecond, picosecond and nanosecond pulses, SPIE conference on high-power laser ablation 3343 (1998) 1049–1055, <https://doi.org/10.1117/12.321550>.
- [22] T.V. Kononenko, S.V. Garnov, S.M. Klimentov, V.I. Konov, E.N. Loubnin, F. Dausinger, A. Raiber, C. Taut, Laser ablation of metals and ceramics in picosecond-nanosecond pulsewidth in the presence of different ambient atmospheres, *Appl. Surf. Sci.* 109–110 (1997) 48–51, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00905-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00905-1).
- [23] T.V. Kononenko, V.I. Konov, S.V. Garnov, R. Danielius, A. Piskarskas, G. Tamoshauskas, F. Dausinger, Comparative study of the ablation of materials by femtosecond and pico- or nanosecond laser pulses, *Quantum Electron.* 29 (8) (1999) 724–728, <https://doi.org/10.1070/QE1999v029n08ABEH001560>.
- [24] Ch. Hahn, T. Lippert, A. Wokau, Comparison of the ablation behavior of polymer films in the IR and UV with nanosecond and picosecond pulses, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1287–1294, <https://doi.org/10.1021/jp983609j>.
- [25] A. Spiro, M. Lowe, G. Pasmanik, Drilling rate of five metals with picosecond laser pulses at 355, 532, and 1064 nm, *Appl Phys A* 107 (2012) 801–808, <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6910-x>.
- [26] L. Martinu, D. Poitras, Plasma deposition of optical films and coatings: A review, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18 (6) (2000) 2619–2645, <https://doi.org/10.1116/1.1314395>.
- [27] M.G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. von Stebut, Progress towards standardisation of ball cratering, *Wear* 255 (2003) 1–13, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00091-7).
- [28] M.R. VanLandingham, Review of Instrumented Indentation, *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 108 (4) (2003) 249–265, <https://doi.org/10.6028/jres.108.024>.
- [29] J. Angeli, A. Bengtson, A. Bogaerts, V. Hoffmann, V.-D. Hodoroaba, E. Steers, Glow discharge optical emission spectrometry: moving towards reliable thin film analysis - A short review, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (6) (2003) 670–679, <https://doi.org/10.1039/B301293J>.
- [30] G. Gamez, M. Voronov, S.J. Ray, V. Hoffmann, G.M. Hieftje, J. Michler, Surface elemental mapping via glow discharge optical emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 70 (2012) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.04.007>.
- [31] A. Bultel, V. Morel, A. Favre, G. Godard, A. Benyagoub, I. Monnet, A. Semerok, M. Dinescu, S. Markelj, P. Magaud, C. Grisolia, Towards ps-LIBS tritium measurements in W/Al materials, *Fusion Eng. Des.* 146 (2019) 1971–1974, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.079>.
- [32] M. Minissale, C. Pardanaud, R. Bisson, L. Gallais, The temperature dependence of optical properties of tungsten in the visible and near-infrared domains: an experimental and theoretical study, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 455601, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa81f3>.
- [33] R.D. Allen, L.F. Glasier, P.L. Jordan, Spectral emissivity, total emissivity, and thermal conductivity of molybdenum, tantalum, and tungsten above 2300 K, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1382–1387, <https://doi.org/10.1063/1.1735847>.
- [34] V.Y. Bodryakov, Correlation of temperature dependences of thermal expansion and heat capacity of refractory metal up to the melting point: tungsten, *High Temperature* 53 (2015) 643–648, <https://doi.org/10.1134/S0018151X15040069>.
- [35] D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community*, *Appl. Spectrosc.* 64 (12) (2010) 335A–366A, <http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-64-12-335A>.
- [36] L. Mercadier, A. Semerok, P.A. Kizub, A.V. Leontyev, J. Hermann, C. Grisolia, P.-Y. Thro, In-depth analysis of ITER-like samples composition using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Nucl. Mater.* 414 (2011) 485–491, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.030>.
- [37] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2020, December 14]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2020.
- [38] L. Jianwen, Y. Kui, B. Jing, Savitzky-Golay smoothing and differentiation filter for even number data, *Signal Processing* 85 (7) (2005) 1429–1434, <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2005.02.002>.
- [39] H. Sun, Thin lens equation for a real laser beam with weak lens aperture truncation, *Opt. Eng.* 37 (1998) 2906–2913, <https://doi.org/10.1117/1.601877>.
- [40] V. Nasrollahi, P. Penchev, A. Batal, H. Le, S. Dimov, K. Kim, Laser drilling with a top-hat beam of micro-scale high aspect ratio holes in silicon nitride, *J. Mater. Process. Technol.* 281 (2020) 116636, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116636>.

---

Annexe

**F**

First LIBS measurement of tritium in a solid sample

## First LIBS measurement of tritium in a solid sample

Aurélien Favre<sup>a</sup>, Arnaud Bultel<sup>a</sup>, Mickael Payet<sup>b</sup>, Stephane Vartanian<sup>c</sup>, Sebastien Garcia-Argote<sup>b</sup>, Vincent Morel<sup>a</sup>, Elodie Bernard<sup>c</sup>, Sabina Markelj<sup>d</sup>, Miha Cekada<sup>d</sup>, Christian Grisolia<sup>c</sup>

<sup>a</sup>CORIA, UMR CNRS 6614, 76801 Saint-Etienne du Rouvray Cedex, FRANCE

<sup>b</sup>SCBM, CEA Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette, FRANCE

<sup>c</sup>IRFM, CEA Cadarache, 13801 Saint-Paul-lez-Durance, FRANCE

<sup>d</sup>Jozef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, SLOVENIA

### Abstract

The long term technical implementation of ITER will require the monitoring of the ageing of the thermal protection systems of the inner reactor wall resulting from the tritium load. This monitoring must be carried out at the sensitive points on the beryllium and tungsten metals, in situ and in real time. No other diagnostic method than LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) can provide this. To test the feasibility of the method, specially loaded tritium samples have been prepared. They consist of nanometric layers of palladium and titanium on a silicon substrate. Under irradiation of nanosecond laser pulses reaching a fluence of the order of  $200 \text{ J cm}^{-2}$ , LIBS was performed in argon at atmospheric pressure. A detailed spectroscopic study is performed around the  $T_\alpha$  line of wavelength  $656.039 \text{ nm}$  of the Balmer series ( $n = 3 \rightarrow 2$ ) of tritium. An analysis based on the reconstruction of the spectrum under conditions of local thermodynamic equilibrium is carried out. It allows the determination of the tritium mole fraction in the laser-induced plasma. Comparisons with activity measurements reveal matrix effects.

*Key words:* Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS, Tritium

### 1. Introduction

There are still many scientific and technical questions concerning the operation of the ITER reactor. Several of them concern the penetration of tritium into the materials facing the plasma (beryllium and tungsten). This penetration results from the significant particle fluxes due to the operating conditions of the machine [1]. It leads to the retention of tritium, which depends on the ageing of the materials [2]. These materials can be pulverised and form deposited layers, which accentuates the trapping of tritium [3] which is then no longer available for fusion reactions. This trapping leads to the activation of the materials concerned and to the production of helium-3 by radioactive disintegration [4]. The production of helium-3 can then lead to the damage of the crystal lattice [5] and to the embrittlement of the materials [6]. After the implementation of tritium [7], the materials concerned must be replaced, which has a significant impact in terms of safety for the personnel in charge [8].

In this context, it is essential to have an efficient and flexible means of monitoring the evolution of the tritium load on the walls of the tokamak at different points. For about fifteen years now [9], the LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) technique has been seriously considered. It is based on the laser-matter interaction allowing to obtain a plasma from the material to be characterized, which is then the object of a spectroscopic analysis [10]. This technique is now routine for the characterisation of alloys [11] but remains under development

for the determination of the concentration of light elements in heavy metal matrices [12]. Two methods are used. The first consists in having known reference samples in terms of composition and in carrying out a simple comparison between the spectrum obtained on them and on the sample to be characterised [13]. The second method consists in renouncing the use of these reference samples and in proceeding to the direct analysis of the spectra with the help of the solution of the radiative transfer equation [14]. In the case of tokamak-sorted samples, it is clear that the former method cannot be implemented; only the latter seems viable.

A number of LIBS tests have so far been carried out on metal samples containing deuterium, which is considered to be a substitute for tritium [15]. To the best of our knowledge, no work has yet been reported exclusively on tritium. Given the behavioural and spectral specificities of tritium, it is essential to perform tests on tritiated samples. The present paper reports for the first time a LIBS analysis of a metallic material containing tritium, which is furthermore characterised by a significant dose.

In the following, the different steps leading to this analysis are successively discussed. Due to the radiotoxicity of tritium, a removable LIBS platform with a sealed chamber was developed and characterised. It was then transported to the preparation site of the tritiated samples. These samples were prepared according to a particular protocol allowing a high load to be obtained. The laser experiments led to the observation of spectra where the  $T_\alpha$  line appears unambiguously. Bursts of successive shots at the same location were also carried out in order to

*Email address:* aurelien.favre@coria.fr (Aurélien Favre)

*URL:* <http://www.coria.fr> (Aurélien Favre)

56 obtain information on the concentration gradients. Shots under-111  
 57 the same conditions were carried out on identical samples but-112  
 58 not loaded with tritium for comparison. Finally, all the spectra-113  
 59 obtained were reconstructed using our MERLIN spectra calcu-114  
 60 lation program based on the solution of the radiative transfer-115  
 61 equation. These steps provide quantitative information on the-116  
 62 tritium content of the samples that is consistent with activity-117  
 63 measurements made by autoradiography.

## 64 2. Experimental preparation

### 65 2.1. LIBS3H platform

66 The LIBS technique is based on the laser-matter interaction-123  
 67 which results in the ablation of a small portion of the sam-124  
 68 ple [16]. The ablated material is found in the form of gas and-125  
 69 dust that can redeposit on the sample [17]. If precautions are not-126  
 70 taken when experimenting with tritiated samples, the environ-127  
 71 ment may become contaminated. These samples should there-128  
 72 fore be kept in a closed chamber to contain the dust generated-129  
 73 and then removed in a controlled manner. A 0.2 L chamber has-130  
 74 been constructed for this purpose. It is cylindrical and has win-131  
 75 dows for optical viewing and visual control. The main window-132  
 76 is located 8 cm from the bottom and transmits the laser pulses-133  
 77 This sealed chamber can be cleaned with acids and solvents-134  
 78 after LIBS experiments. During these experiments, it is swept-135  
 79 with high purity argon (less than 0.5 ppm of residual  $H_2 + H_2O$ )  
 80 at a flow rate of the order of some  $0.1 \text{ L min}^{-1}$  at normal pres-  
 81 sure: the laser-induced plasma is then very close to LTE (local  
 82 thermodynamic equilibrium) during most of its expansion and  
 83 its spectral radiance increases [18, 19]. The samples are placed  
 84 at the bottom of the chamber.

85 The chamber is positioned on the main optical axis of the  
 86 platform (see figure 1). The optical assembly consists of four  
 87 lenses. The two lenses  $L_1$  and  $L_2$  allow to extend the diameter  
 88 of the beam produced by the pulsed laser source before focusing  
 89 by the lens  $L_0$  on the sample placed at the bottom of the  
 90 chamber. This allows the irradiance on the sample to be in-  
 91 creased at fixed energy. The use of a beamsplitter allows the  
 92 collection along the main optical axis of the light emitted by  
 93 the laser-induced plasma. The collected light is sent to an opti-  
 94 cal fiber after focusing by the  $L_3$  lens which carries the photons  
 95 to the spectrometer equipped with an emiCCD camera for anal-  
 96 ysis. The optical elements are contained in a retractable opaque  
 97 box placed on mini-switches connected to an interlock driving  
 98 the laser source to avoid any accident.

99 The main optical element is the beamsplitter. It allows the  
 100 transmission of laser pulses and the reflection of the light to be  
 101 analysed. The latter is reduced to the spectral range concerned  
 102 by the  $\alpha$  lines of the Balmer series, which corresponds to the  
 103 most easily observable transition in the visible at low mole frac-  
 104 tion of hydrogen and its isotopes in the laser-induced plasma.  
 105 Indeed, these lines in the visible spectral range correspond to  
 106 Einstein coefficients of maximum spontaneous emission and to  
 107 the upper levels of the most populous transitions because they  
 108 are the lowest in energy [20]. The laser source must therefore  
 109 emit light in a different range. Its choice results from a compro-  
 110 mise.

The available energy of the Nd:YAG sources used repeatedly  
 for LIBS experiments decreases as the wavelength decreases.  
 On the other hand, the ablation rate (ablated depth per shot)  
 noted  $r$  is generally lower at shorter wavelengths. In order to  
 observe high radiance lines while reducing the impact of the  
 laser-matter interaction on the material, we have chosen to work  
 with laser pulses at  $\lambda_L = 532 \text{ nm}$ . The laser source used has a  
 firing rate of 10 Hz. The pulse duration is  $\tau_L = 6.9 \text{ ns}$ . The  
 quality factor of this source is  $M^2 = 16.4$ . It is therefore not  
 Gaussian. Figure 2 illustrates the irradiance distribution im-  
 posed by this source, after the  $L_0$  lens of the setup in figure 1. It  
 can be seen that this distribution is quite close to a very homo-  
 geneous top-hat distribution in the centre without any irradiance  
 peak. The energy delivered per pulse after  $L_0$  is  $E_L = 25 \text{ mJ}$   
 so that the average irradiance over the diameter  $d_L = 110 \mu\text{m}$   
 of the laser spot on the sample is  $\varphi_L = 3.7 \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$  ac-  
 cording to a mean fluence of  $F_L = 260 \text{ J cm}^{-2}$ . The Rayleigh  
 distance is  $Z_R = 1.7 \text{ cm}$  so the positioning of the sample with  
 respect to the lens does not need to be very precise. The fluctu-  
 ations of this laser source are of the order of  $\Delta E_L/E_L = 0.1 \%$   
 when the source is hot. Thanks to the shutter placed on the  
 optical axis, the source can operate continuously without irra-  
 diating the sample, the laser-matter interaction taking place on  
 the aperture control of this shutter.

The table 1 gathers the data related to the LIBS3H platform.

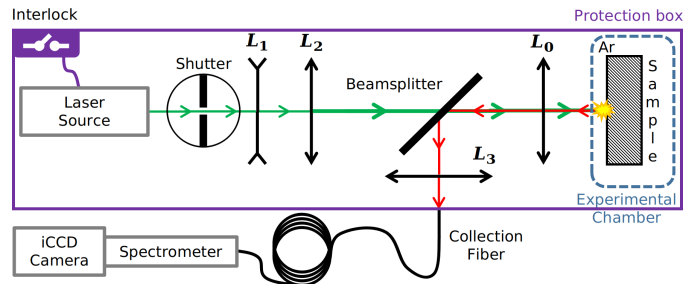


Figure 1: Schematic view of the LIBS3H platform.

The beam from the laser source (green figure) is extended by the lenses  $L_1$  and  $L_2$ , passes through the beamsplitter and then through the lens  $L_0$  which focuses it on the sample placed in the experimental chamber. The laser-induced plasma (in yellow) emits its light: the red part reflected on the beamsplitter is focused by the  $L_3$  lens to collect in the optical fiber towards the spectrometer for analysis.

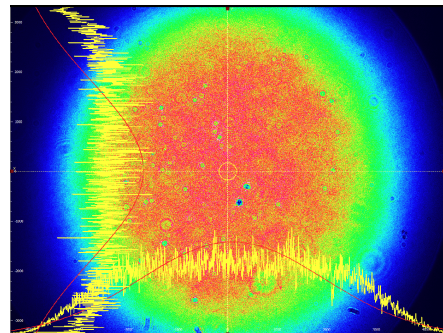


Figure 2: Image of the laser irradiance distribution after the lens  $L_0$ . The yellow lines stand for the profile along the vertical and horizontal axes, the red lines for a Gaussian interpolation.



## 2.2. Samples

The samples analysed consisted of single crystal silicon [Si(100) wafer] on which two successive deposits were made by pulverisation.

The substrates were heated to 130 deg C in order to reach working temperature and to ensure degassing of adhered water. Vacuum was enhanced by gettering, i.e. sputtering of the titanium target on a shutter for 10 min. After that, the shutter was removed and the titanium target was sputtered for 5 min at the conditions  $1700 \text{ V} \times 0.6 \text{ A}$ . Typical deposition rate for titanium at these conditions is 11 nm/min, which means we deposited a titanium layer with a thickness of about  $z_{Ti} = 60 \text{ nm}$ . After that, palladium target was sputtered. The chosen conditions are somewhat different due to material properties ( $1200 \text{ V} \times 0.4 \text{ A}$ ). The sputtering lasted 1 min at an estimated deposition rate of 14 nm/min. In theory this would give 14 nm of palladium, however, due to start-up and shutdown effects, the thickness is likely closer to  $z_{Pd} = 16 \text{ nm}$ .

Next, the samples are brought into the presence of the gas of interest ( $\text{H}_2$  and  $\text{T}_2$ ) at 300 degrees C for  $\tau_d = 1$  hour under a pressure of 1.6 bar. They are then brought back to room temperature and some of the gases dissolved in the sample are removed by being trapped in a cold trap at the temperature of the dry ice. The samples are thus stabilised and can then be subjected to laser irradiation. Only the trapped atoms in the samples can be observed by LIBS. The result of this hydrogen and tritium loading procedure depends on the nature of the layers used, their relative positioning and the time during which the procedure takes place. At the temperatures concerned, palladium induces the surface dissociation of  $\text{H}_2$  or  $\text{T}_2$  [21]. It is therefore H or T atoms which diffuse within the different layers. The palladium layer also plays a role in protecting the titanium layer from oxidation, which is detrimental to the solubility of hydrogen isotopes within the titanium [22].

Diffusion and trapping of tritium are the two major elemental phenomena that condition the resulting T-loading in the samples. These two phenomena influence each other because trapping conditions the rate at which diffusion takes place and the rate at which trapping takes place depends on the diffusion of tritium within the sample. Trapping is very complex as it depends on a multitude of factors that may relate to the sample's own history. The sample preparation protocol must therefore be carefully controlled. Trapping also depends on the nature of the material, its phase, the absence of impurities and the temperature.

- *Trapping*

Pd and Ti are in the form of thin films. Their ability to trap hydrogen is slightly different from that of bulk materials. For Pd, this results from the formation of more  $\beta$  phase than  $\alpha$  phase whereas the  $\alpha$  phase is the majority for a massive Pd sample at the temperatures considered. Gabrielli *et al.* [23, 24] show that trapping can reach a molar fraction  $[H]/([Pd] + [H])$  of about 70 % in the solid. For titanium, as  $\text{TiH}_2$  dihydride can be formed, at best 2 hydrogen atoms per Ti atom can be obtained, i.e. a molar fraction  $[H]/([Ti] + [H])$  of 66 % in the solid [25]. Trapping is the result of the pressure-composition-temperature

equilibrium [26]. At 300 degrees C under 1.6 bar, gases enter the materials rapidly. Cooling to 20 degrees C allows saturation loading of palladium and titanium. The replacement of external gases by air at 20 degrees C allows to degas H or T very slightly in the form of  $\text{H}_2$  or  $\text{T}_2$ , the equilibrium pressure being largely inferior to 100 Pa for titanium as for palladium [27, 28]. It should be noted that the solubilisation of T in palladium is lower than that of H [29]. While the temperature is 300 degrees C, the H or T atoms present in titanium can pass into silicon. Concerning silicon, the strong tendency to form Si-H bonds means that silicon can be strongly charged with hydrogen [30]. However, the transient formation of this type of bond slows down the diffusion [31]. At 300 degrees C, hydrogen diffuses into Si in atomic form [32]. The diffusion of these atoms results from their presence at the boundary in sufficient quantity. In the usual experiments designed to measure hydrogen diffusion in single crystal silicon, the atom density is low because the source is (1) a low pressure hydrogen plasma, or (2) molecular hydrogen directly interacting with the surface (so-called infusion experiments). The density of atoms on the surface is then in case (2) conditioned by the dissociative adsorption of  $\text{H}_2$  [33], which leads to low densities similar to case (1). In case (1) or (2), the density of atoms on the surface is then typically  $10^{21} \text{ m}^{-3}$  [34],  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  [35],  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  [35, 36],  $10^{26} \text{ m}^{-3}$  [37, 38, 39, 40],  $10^{27} \text{ m}^{-3}$  [30, 41, 42]. In the present case, the presence of the titanium layer containing a density of the order of  $10^{28} \text{ m}^{-3}$  hydrogen atoms provides a sufficient source for diffusion into the silicon layer.

- *Diffusion*

The influence on the scattering of the trapped atoms concerned leads to the definition of an effective scattering coefficient  $D_{Y,X}$  of  $Y = \text{H}$  and  $\text{T}$  in  $X = \text{Pd}$ ,  $\text{Ti}$  and  $\text{Si}$  (single crystal), which depends on the amount of trapped atoms. As some of the incident atoms are trapped, this effective scattering coefficient is lower than that which can be measured when the sample is saturated. For H scattering in Pd, the data of Santandrea *et al.* [43] are usable over the interval [0, 1000] degrees C according to Birnbaum *et al.* [44]). At 20 degrees C nanometric thin films of Pd have a very low diffusion coefficient [45]. For H scattering in Ti, the data of Lu *et al.* [46] are usable over the range [50, 800] degrees C. For H scattering in Si (single crystal), the data of Ichimiya *et al.* [34] have been determined over the range [400, 500] degrees C. They are extrapolable to the [50, 700] C interval according to Pearton *et al.* [47] and similar to those for the diffusion of T according to the same authors. For T scattering in Pd, the data of Buchold & Sicking [48] are usable at 20 deg C. At 300 degrees C, in the absence of data, those of Santandrea *et al.* for H extrapolable to 1000 degrees C according to Birnbaum are used. For T scattering in Ti, the data of Lu *et al.* can be used. For T scattering in Si (single crystal), those of Ichimiya *et al.* are considered extrapolable. The relevant values are grouped in tables 2 and 3.

Optical element	Data	Symbol	Value
ULTRA CFR QUANTEL laser source	Pulse wavelength	$\lambda_L$	532 nm
	Energy	$E_L$	30 mJ
	Pulse duration	$\tau_L$	6.9 ns
	Repetition rate	$\nu$	10 Hz
	Quality factor	$M^2$	16.4
	Pulse-to-pulse stability	$\Delta E_L/E_L$	0.1 %
	L <sub>0</sub>	Focal length	$f_0$
L <sub>1</sub>		$f_1$	- 50 mm
L <sub>2</sub>		$f_2$	200 mm
L <sub>3</sub>		$f_3$	75 mm
ROPER SCT-320 spectrometer	Focal length	$f_s$	320 mm
	Aperture	$f_s/4.6$	
	Grating	$G$	2400 g mm <sup>-1</sup>
	Optical fiber diameter	$d_s$	200 $\mu$ m
PI-MAX HbF camera (1024×1024 pixels)	Pixel size		13 × 13 $\mu$ m <sup>2</sup>
	Quantum efficiency at 650 nm	$\eta$	37 %

Table 1: Characteristics of the LIBS3H platform.

These values of  $D_{Y,X}$  allow us to deduce the characteristic scattering length  $\delta_{Y,X}$  by the relation

$$\delta_{Y,X} = \sqrt{D_{Y,X} \tau_d} \quad (1)$$

from which the values are also grouped in tables 2 and 3. It is inferred from these data that when brought to room temperature and allowed to degas until stabilisation, tritium and hydrogen are present in very large quantities in the palladium and titanium layers and on the first  $\mu$ m in the silicon. In order to carry out spectral comparisons, other samples were irradiated. These were titanium samples (TA6V type) and silicon wafers. All the samples studied in this article are listed in the table 4.

### 3. Results

#### 3.1. Impact of laser-matter interaction on the sample

The surface of the Pd-Ti-Si and Pd-Ti/D-Si samples was visualised by scanning electron microscopy. It consists of a fairly regular square pavement of about 30  $\mu$ m in area. When the laser-matter interaction occurs, the surface is modified. This can be seen in figure 3 where between 1 and 10 shots were fired at the same location on the samples. A circle of material about  $d_m = 200 \mu$ m in diameter is formed from the first shot. Its height increases from shot to shot. After 5 shots, this height is about 10  $\mu$ m and it is about 20  $\mu$ m after 10 shots. In the centre, a small dome forms with similar heights. These formations are neither due to the diameter of the laser spot on the sample (we observe that  $d_L < d_m$ ), nor to a defect of uniformity of the irradiance distribution (see section 2.1).

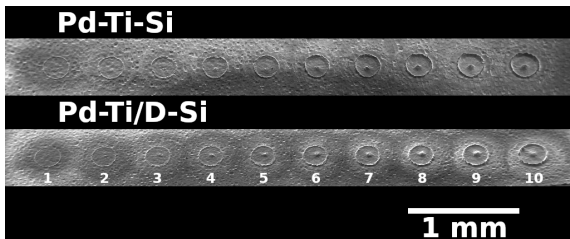


Figure 3: Evolution of the crater for 1 to 10 shots performed at the same location for the Pd-Ti-Si (top) and the Pd-Ti/D-Si (bottom) samples.

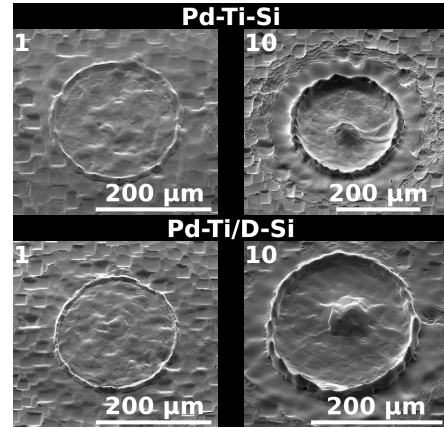


Figure 4: Aspect of the crater for 1 (left) and 10 (right) shots performed at the same location for the Pd-Ti-Si (top) and the Pd-Ti/D-Si (bottom) samples.

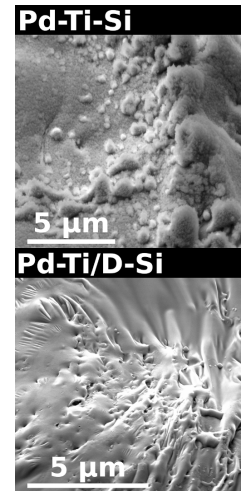


Figure 5: Structure of the external border of the crater beyond the circular enhancement, around 200  $\mu$ m from the center.

Material $X$	Diffusion of H at 20 degrees C		Diffusion of T at 20 degrees C	
	$D_{H,X}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) [Ref.]	$\delta_{H,X}$ (m)	$D_{T,X}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) [Ref.]	$\delta_{T,X}$ (m)
Pd	$2 \times 10^{-15}$ (thin layer [45])	$2.7 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-11}$ [48]	$2.6 \times 10^{-4}$
Ti	$1.6 \times 10^{-15}$ [46]	$2.4 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-15}$ [46]	$2.7 \times 10^{-6}$
Si	$8.0 \times 10^{-19}$ [34, 47]	$5.4 \times 10^{-8}$	$8.0 \times 10^{-19}$ [34, 47]	$5.4 \times 10^{-8}$

Table 2: Characteristics of the diffusion process of H and T within Pd, Ti and Si at 20 degrees C for  $\tau_d = 1$  hour.

Material $X$	Diffusion of H at 300 degrees C		Diffusion of T at 300 degrees C	
	$D_{H,X}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) [Ref.]	$\delta_{H,D}$ (m)	$D_{T,X}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) [Ref.]	$\delta_{T,D}$ (m)
Pd	$2.9 \times 10^{-9}$ [43, 44]	$3.2 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-9}$ [43, 44]	$3.2 \times 10^{-3}$
Ti	$4.3 \times 10^{-11}$ [46]	$4.0 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-11}$ [46]	$3.5 \times 10^{-4}$
Si	$5.1 \times 10^{-14}$ [34, 47]	$1.4 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^{-14}$ [34, 47]	$1.4 \times 10^{-5}$

Table 3: Characteristics of the diffusion process of H and T within Pd, Ti and Si at 300 degrees C for  $\tau_d = 1$  hour.

276 The figure 4 allows to observe the details. From the first shot,<sup>318</sup>  
 277 we can see the smoothing of the asperities of the paving men-<sup>319</sup>  
 278 tioned above. As the number of shots increases, a solidified<sup>320</sup>  
 279 layer is formed, forming characteristic folds on the periphery.<sup>321</sup>  
 280 This is the sign of a solid  $\rightarrow$  liquid phase change usual for laser-<sup>322</sup>  
 281 matter interaction at the nanosecond [49]. At the edge of this  
 282 solidified sheet, figure 5 shows that the structure of the materi-  
 283 al is different depending on the nature of the sample. Since  
 284 the two images in figure 5 differ in deuterium charge, we con-<sup>323</sup>  
 285 clude that the sample is indeed modified by the charge and that<sup>324</sup>  
 286 this modification leads to the modification of the laser-matter<sup>325</sup>  
 287 interaction.<sup>326</sup>

### 288 3.2. Ablation rate estimation

289 The palladium and titanium layers are a few tens of nm thick,<sup>330</sup>  
 290 which is quite small. To allow a profilometric measurement, the<sup>331</sup>  
 291 ablation rate  $r$  must be low. Low spectral radiance are expected,<sup>332</sup>  
 292 as it is proportional to the ablated mass as a first approximation.<sup>333</sup>  
 293 In order to estimate this ablation rate, the spectroscopic obser-  
 294 vation conditions must be optimised.

295 According to the spectroscopic tables [20, 50, 51, 52], pal-  
 296 ladium does not emit any atomic or ionic lines in the range<sup>334</sup>  
 297 [653, 659] nm where the  $\alpha$  lines of the Balmer series of hy-<sup>335</sup>  
 298 drogen isotopes can be observed. The spectrum of palladium<sup>336</sup>  
 299 is rather rich in the UV. In particular, the line at 340.458 nm<sup>337</sup>  
 300 has an Einstein coefficient of spontaneous emission greater than<sup>338</sup>  
 301  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and an upper level of the associated transition at about<sup>339</sup>  
 302 4.5 eV. Titanium emits readily in the [653, 659] nm range. Sil-<sup>340</sup>  
 303 icon does not emit in this range either. In the UV, its spectrum<sup>341</sup>  
 304 is also quite rich. The line at 288.158 nm has similar character-<sup>342</sup>  
 305 istics to palladium. The table 5 gathers these lines.<sup>343</sup>

306 We carried out test shots at the same location on a sample<sup>344</sup>  
 307 that had not undergone thermal preparation or tritiation (Pd-<sup>345</sup>  
 308 Ti-Si samples) under the nominal irradiance conditions. In the<sup>346</sup>  
 309 following, the gate-delay  $t$  is measured with respect to the time<sup>347</sup>  
 310 when the laser pulse reaches the sample and the gate width  $t$ <sup>348</sup>  
 311 corresponds to the recording time of the signal. Thus, when<sup>349</sup>  
 312  $(t, \Delta t)$  is given, the signal is accumulated during the time<sup>350</sup>  
 313 interval  $[t, t + \Delta t]$ . The measurements were performed under the<sup>351</sup>  
 314 conditions  $(t, \Delta t) = (10, 2) \mu\text{s}$  (see section 3.3).

315 The lines of table 5 are easily observed. Figure 6 shows the  
 316 evolution of their spectral radiance at the centre of the line with  
 317 respect to that observed at the first pulse  $\frac{L_t}{L_{t_0}}$  as a function of the

shot number  $n_p$ . It is important to mention that the silicon line  
 is observed from the first shot, which indicates that the average  
 ablation rate exceeds the value of the cumulative thickness of  
 the palladium and titanium layers. It can therefore be stated  
 that

$$r_{min} > z_{Pd} + z_{Ti} \sim 80 \text{ nm} \quad (2)$$

This observation is consistent with the fact that the radiance  
 level of the titanium lines also undergoes a continuous decrease.  
 If the average ablation rate had been lower than the depth of  
 the titanium layer, the signal would have increased during the  
 second pulse. This conclusion is supported by the results of the  
 work of Torrisi *et al.* [53] on palladium, of Reimers *et al.* [54]  
 on titanium and of the review by Schutz *et al.* [55] on silicon.

Let us analyse in detail the laser-matter interaction from one  
 layer to the other. The characteristic absorption length of palla-  
 dium is the inverse of the light absorption coefficient  $\alpha_{Pd}$  which  
 is related to the complex part  $k_{Pd}$  of the refractive index by [56]

$$\alpha_{Pd} = \frac{4\pi k_{Pd}}{\lambda_L} \quad (3)$$

Avila *et al.* [57] have measured the influence of low hy-  
 drogen absorption on this complex part in the optical  
 range [400, 900] nm of a 10 nm thick palladium thin film. They  
 showed that its value is reduced from 20 % to 532 nm at room  
 temperature, i.e. when the hydrogen absorption is not opti-  
 mised. This leads to an increase in the characteristic absorption  
 length to 15 nm ( $k_{Pd} = 2.9$ ). A stronger increase can be ex-  
 pected as the hydrogen mole fraction increases. This results in  
 the palladium layer optically attenuating the laser irradiance by  
 about 60 %. The optical properties of hydrogenated titanium  
 have been studied by Palm *et al.* [58]. The progressive increase  
 in the amount of hydrogen contained in titanium leads to a de-  
 crease in the real part  $\epsilon_1$  and an increase in the imaginary part  
 $\epsilon_2$  of the dielectric function. The temperature increase only in-  
 fluences  $\epsilon_2$  at 532 nm. Their results lead to a  $k_{Ti} \sim 1,7$ , which  
 leads to a value of the characteristic absorption length of the  
 order of 25 nm. The absorption of the pulse takes place in the  
 Pd-Ti thin films since the irradiance at the Ti-Si interface is only

$$\frac{\varphi(z_{Pd} + z_{Ti})}{\varphi_L} = e^{-(\alpha_{Pd}z_{Pd} + \alpha_{Ti}z_{Ti})} \sim 0.03 \quad (4)$$

Label	Composition (along the pulse propagation)	Thickness (nm)	Preparation
Pd-Ti-Si	Palladium	16	Sputtering of Pd target
	Titanium	55	Sputtering of Ti target
	Silicon	$\infty$ (wafer)	Industrial
Pd-Ti/D-Si	Palladium	16	Sputtering of Pd target
	Titanium + Deuterium	55	Sputtering of Ti target
	Silicon	$\infty$ (wafer)	Industrial
Pd-Ti/T-Si	Palladium	16	Sputtering of Pd target
	Titanium + Tritium	55	Sputtering of Ti target
	Silicon	$\infty$ (wafer)	Industrial
Ti-Al-V	Ti (90 w%, 86.2 mol%), Al (6 w%, 10.2 mol%), V (4 w%, 3.6 mol%)	$\infty$ (metal)	Industrial (TA6V)
Si	Silicon	$\infty$ (wafer)	Industrial

Table 4: Studied samples.

Line	Transition $i - k$	$\lambda$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$g_i - g_k$	$E_i$ (eV) - $E_k$ (eV)	Ref.
$H_{\alpha}$	$(2p^2P^{\circ} + 2s^2S) - (3p^2P^{\circ} + 3s^2S + 3d^2D)$	656.283	$4.41 \times 10^7$	8 - 18	10.199 - 12.088	[52]
$T_{\alpha}$	$(2p^2P^{\circ} + 2s^2S) - (3p^2P^{\circ} + 3s^2S + 3d^2D)$	656.039	$4.41 \times 10^7$	8 - 18	10.203 - 12.092	[52]
Pd I	$4d^9(^2D_{5/2})5s^2[5/2] - 4d^9(^2D_{5/2})5p^2[7/2]^{\circ}$	340.458	$1.34 \times 10^8$	7 - 9	0.814 - 4.454	[20]
Si I	$3s^23p^2^1D - 3s^23p4s^1P^{\circ}$	288.158	$2.17 \times 10^8$	5 - 3	0.781 - 5.082	[20]
Ti I	$(^4F)4p\ y^3G - (^4F)4d\ e^5H$	653.642	$1.74 \times 10^6$	13 - 15	3.337 - 5.233	[50]
Ti I	$(^4F)4p\ y^5F - (^4F)4d\ ^5F$	654.304	$1.62 \times 10^7$	3 - 3	3.545 - 5.440	[50]
Ti I	$(^4F)4s\ b^3F - (^1D)sp\ x^3F$	654.627	$1.41 \times 10^6$	5 - 5	1.430 - 3.323	[50]
Ti I	$(^4F)4p\ y^5F - (^4F)4d\ ^5F$	654.833	$1.76 \times 10^7$	7 - 7	3.559 - 5.452	[50]
Ti I	$(^4F)4s\ b^3F - (^1D)sp\ x^3F$	655.422	$1.34 \times 10^6$	7 - 7	1.443 - 3.334	[20],[50]
Ti II	$(^3F)4d\ ^2P - (^3F)4f\ ^4P$	655.564	$7.49 \times 10^6$	4 - 2	8.281 - 10.172	[50]
Ti I	$(^4F)4s\ b^3F - (^1D)sp\ x^3F$	655.606	$1.45 \times 10^6$	9 - 9	1.460 - 3.351	[20],[50]
Ti II	$(^3P)4s\ b^2P - (^3F)4p\ z^2D$	655.959	$3.71 \times 10^5$	2 - 4	2.048 - 3.937	[50]
Ti II	$(^3F)4d\ ^2P - (^3F)4f\ ^4P$	656.550	$3.93 \times 10^6$	4 - 4	8.281 - 10.169	[50]
Ti I	$(^4F)4p\ y^5F - (^4F)4d\ f^5F$	656.550	$2.30 \times 10^7$	11 - 11	3.583 - 5.471	[50]
Ti I	$(^4F)4p\ y^5F - (^4F)4d\ ^5F$	657.226	$7.12 \times 10^6$	7 - 5	3.559 - 5.445	[50]
Ti I	$(^2H)4s\ a^1H - (^1G)sp\ y^1G$	657.516	$2.18 \times 10^6$	11 - 9	2.578 - 4.463	[50]
Ti I	$(^1D)sp\ x^3F - (^4F)4d\ e^3H$	658.185	$1.24 \times 10^6$	9 - 9	3.351 - 5.234	[50]
Ti I	$(^4F)4p\ y^5F - (^4F)4d\ ^5F$	658.525	$5.08 \times 10^6$	9 - 7	3.569 - 5.452	[50]
V I	$d^3s^2\ a^4P - (^5D)4p\ z^4P$	653.142	$3.77 \times 10^6$	6 - 6	1.218 - 3.116	[50]

Table 5: Spectral database.

The silicon beyond this point absorbs the rest of the pulse. The characteristic absorption length at 532 nm is  $1\ \mu\text{m}$  according to Bucher *et al.* [59]. This small amount of energy contributes little to the production of the observed plasma and serves rather to preheat the silicon subjected to the scattering of the thermal energy deposited in the Pd and Ti layers. This diffusion takes place over the characteristic length

$$z_{Si} \sim \sqrt{a_{Si}\tau_L} \quad (5)$$

similar to equation (1) where  $a_{Si}$  is the thermal diffusivity of silicon. Yamamoto *et al.* have shown that  $a_{Si}$  depends little on the temperature above 800 K in both the solid and liquid states. The obtained value  $a_{Si} \sim 2 \times 10^{-5}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$  leads to  $z_{Si} \sim 380\ \text{nm}$ . The depth of the crater, i.e. the ablation rate is therefore close to  $z_{Si}$ . Note that this rate is lower than the ablated depth on silicon at 532 nm for fluences of the order of  $10\ \text{J}\ \text{cm}^{-2}$ , which corresponds globally to  $0.03 \times F_L$  according to Schutz *et al.* [55]. This is logical because in the present case the energy is preferentially dissipated in the Pd-Ti thin films and not in the silicon, as a direct experiment on Si would require for the measurement of its ablation rate. The value of  $z_{Si}$  is very large compared to the thickness of the Pd-Ti thin films. The energy deposition therefore takes place in the Pd-Ti thin films, but the ablation takes place preferentially in the silicon. The hydrogen and tritium observed in the spectra will not be due to their presence in these layers but also to these species having diffused into the silicon since  $\delta_{H,Si} > z_{Si}$  and  $\delta_{T,Si} > z_{Si}$ .

Returning to figure 6, the results seem to be consistent with an exponential decay of the type

$$\frac{L_{\lambda}}{L_{\lambda_0}} = e^{-(n_r-1)/n_{r,\lambda}} \quad (6)$$

In the equation (6),  $n_{r,\lambda}$  is the number of pulses characteristic of the decay of the signal at wavelength  $\lambda$ . We have  $n_{r,340.458} = 0.7$ ,  $n_{r,654.304} = 0.9$ ,  $n_{r,654.627} = 1.1$  and  $n_{r,657.516} = 1.2$ . Thus, on average,  $n_r = 1$  characteristic pulse is obtained. This means that after 3 pulses, the signal has lost the order of magnitude it had at the first pulse. As the pulses show a rather slow radial decrease of the irradiance at the periphery (cf. 2.1), the residual signal is then only due to the inefficient ablation still taking place at the periphery of the pulse.

### 3.3. Emission of Si, Ti-Al-V, Pd-Ti-Si and Pd-Ti/T-Si

The acquisition conditions have been chosen to allow for a laser-induced plasma close to the LTE. The value of the gate delay must therefore be moderate so that the recombination does not lower the electron density too much. Conversely, the plasma must have time to recombine so that the Stark broadening of the emitted lines is low, in particular that of the hydrogen isotope lines. A satisfactory spectral resolution is then obtained. This is at the expense of the radiance of these lines. As a shotgun observation is necessary due to the small layer thicknesses of the samples studied, a fairly large gate width is required. After several tests, a gate delay of  $10\ \mu\text{s}$  and a gate width of  $2\ \mu\text{s}$

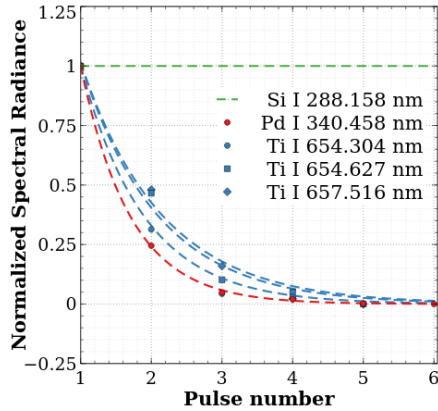


Figure 6: Evolution of the central line normalized spectral radiance with respect to the first one for the lines in part listed in table 5. The dashed lines refer to the exponential interpolation.

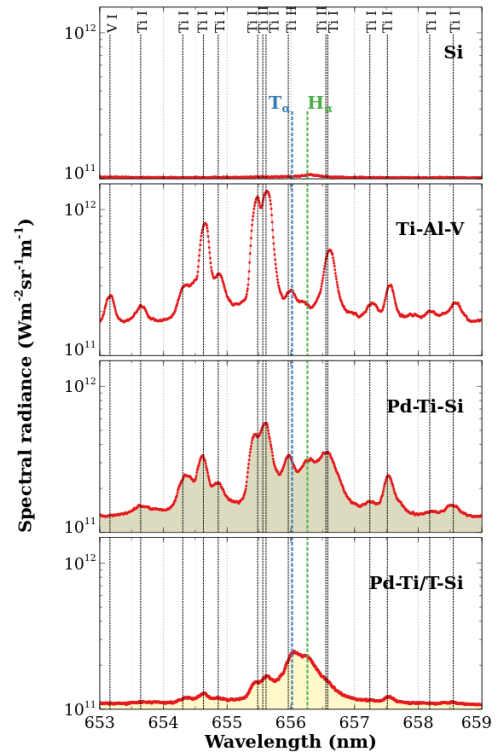


Figure 7: Spectra observed on the range [653, 659] nm resulting from one single pulse delivered on the samples Si, Ti-Al-V, Pd-Ti-Si and Pd-Ti/T-Si using the LIBS3H platform in argon in the gate conditions  $(t, \Delta t) = (10, 2) \mu\text{s}$ .

401 appeared satisfactory. These conditions are very close to the  
 402 ones adopted by Eseller *et al.* [61] for the LIBS diagnosis of  
 403 hydrogen in the gas phase. They are also close to the condi-  
 404 tions adopted by Almaviva *et al.* [62] for the measurement of  
 405 H and D in tungsten samples for which the gate delay is of the  
 406 order of several  $\mu\text{s}$ . The configuration is a bit different here be-  
 407 cause the presence of a tungsten line at 656.320 nm interferes  
 408 with the  $\alpha$  lines of hydrogen isotopes. Marin Roldan *et al.* [63]  
 409 have carried out LIBS measurements under argon of the compo-  
 410 sition of samples made of tungsten and zirconium loaded with  
 411 deuterium. Here too, the gate delay is of the order of several  
 412  $\mu\text{s}$ , as is the gate width, in order to achieve sufficient spectral  
 413 resolution. A study by Gaviola *et al.* [64] focuses on LIBS  
 414 measurements of deuterium in titanium. Unfortunately, no in-  
 415 formation is reported on the gate delay and gate width values.  
 416 A study by Man [65] reports the evolution of the spectrum of  
 417 a titanium plasma obtained in air under conditions close to our  
 418 own. After a sharp drop in the intensity of the initial recombi-  
 419 nation continuum typical of all laser-induced plasmas, the in-  
 420 tensity of the titanium lines undergoes a rather slow decrease  
 421 from a gate delay of 800 ns. After 2.5  $\mu\text{s}$ , the intensity of these  
 422 lines is about divided by a factor of five. Moreover, the decay  
 423 of the electronic temperature is also slow around 6000-8000 K.  
 424 These evolutions and values are also observed for silicon plas-  
 425 mas [66, 67]. In any case, the chosen gate delay value exceeds  
 426 the instant from which the evolutions of the plasma parameters  
 427 are slow and the electron density is still important. The mea-  
 428 surements reported in the following have therefore been carried  
 429 out under the conditions  $(t, \Delta t) = (10, 2) \mu\text{s}$ .

430 In order to clearly demonstrate the contribution of tritium  
 431 to the observed spectra over the spectral range of interest  
 432 [653, 659] nm, reference spectra were measured on a Si sam-  
 433 ple, a Ti-Al-V sample [TA6V of composition Ti (90 w%, 86,  
 434 2 mol%), Al (6 w%, 10.2 mol%), V (4 w%, 3.6 mol%)], a Pd-  
 435 Ti-Si sample and a Pd-Ti/T-Si sample (see table 4). Figure 9  
 436 illustrates the spectra obtained.

#### 437 1. Si sample

438 No silicon lines appear in the spectrum. Only the  $H_\alpha$  line is  
 439 observed. This very weak line is due to the residual pres-

ence of hydrogen in the high purity ambient argon filling the experimental chamber.

#### 440 2. Ti-Al-V sample

441 This very small contribution can be seen in the Ti-Al-V  
 442 spectrum. However, most of the spectrum is due to Ti I  
 443 transitions (see table 5). It is interesting to note that a  
 444 low intensity Ti II transition appears in the spectrum at  
 445 655.959 nm. The observation of this line is a sign of a  
 446 significant ionization rate. However, it has a low intensity,  
 447 which suggests a low value of electron density confirmed  
 448 by the Stark broadenings of the lines, which do not exceed  
 449 0.25 nm. There is also a contribution to the spectrum from  
 450 a vanadium line observed at 653.142 nm. This is due to the  
 451 fact that the sample which underwent the laser-matter in-  
 452 teraction is in fact commercial TA6V, whose mole fraction  
 453 of vanadium reaches 3.6 %.

#### 454 3. Pd-Ti-Si sample

455 Naturally, it can be seen that the vanadium line is com-  
 456 pletely absent from the spectrum obtained on this sample,  
 457 as this element is no longer part of it. The spectrum has  
 458 the same overall appearance, although it is characterised  
 459 by a lower spectral radiance. This is due to the fact that  
 460 the amount of ablated titanium is obviously lower, the Pd-  
 461 Ti-Si sample being a multilayer sample. This spectrum  
 462 is particularly distinct from that obtained on Ti-Al-V over  
 463 the range [656.0, 656.5] nm. Indeed, the spectral radiance  
 464 relative to that of the lines observed around 655.5 nm a  
 465 increases from one sample to the other, while remaining

lower than those of these lines, which are the most intense of all those observed on figure 9.

#### 4. Pd-Ti/T-Si sample

The spectrum is much less intense than the previous ones. This means that the ablation is performed differently. This time, the spectral interval [656.0, 656.5] nm is characterised by a higher spectral radiance than the lines around 655.5 nm which are always observed. This is due to the contribution of the  $H_\alpha$  and  $T_\alpha$  lines.

As the decrease in spectral radiance is significant, it is interesting to normalise the obtained spectra. We have chosen to normalise to the spectral radiance observed at 655.4 nm. Thus, the spectral radiance of the peak of the Ti I line at 654.833 nm corresponds to unity and that of the Ti I line at 655.483 nm corresponds to 2. By adopting this procedure, the obtained spectra are superimposable, except in the range [655.7, 656.7] nm where the contributions of the  $H_\alpha$  and the  $T_\alpha$  lines are unambiguously observed.

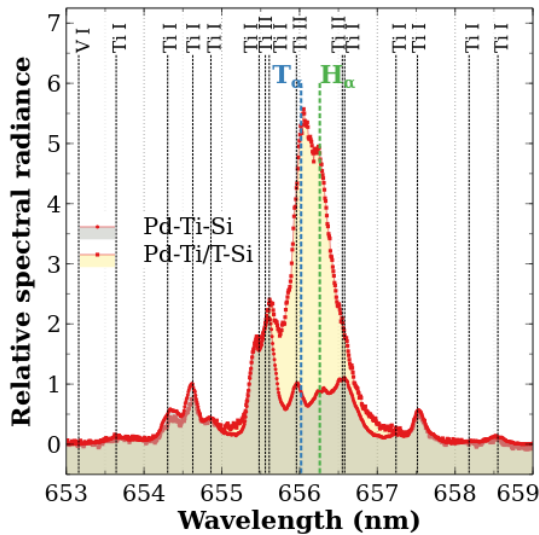


Figure 8: Normalized spectra observed on the range [653, 659] nm resulting from one single shot delivered on the samples Pd-Ti-Si and Pd-Ti/T-Si using the LIBS3H platform in argon in the gate conditions  $(t, \Delta t) = (10, 2) \mu\text{s}$ . The contributions due to the  $H_\alpha$  and  $T_\alpha$  lines is observed on the interval [655.7, 656.7] nm.

It can be seen that the peaks of the lines are discernible, even if the Rayleigh criterion is not met. The distinction between hydrogen and tritium is therefore possible.

#### 3.4. Shot to shot Pd-Ti/T-Si emission

We recorded the spectrum of the next 4 shots obtained in the same crater to see the correlation with figure 6. Figure 9 illustrates the results obtained. It can be seen that the titanium lines disappear from the spectrum in the third shot for which even the Ti I line at 657.516 nm is no longer observable. This is consistent with figure 6. On the other hand, the distinction between tritium and hydrogen is still possible. Indeed, the  $T_\alpha$  line disappears from the spectrum more quickly than the  $H_\alpha$  line.

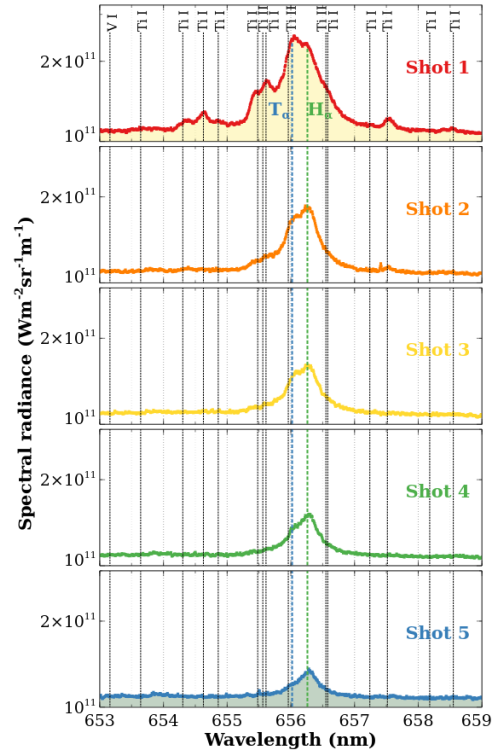


Figure 9: Spectra observed on the range [653, 659] nm resulting from 5 successive laser pulses delivered at the same location on the sample Pd-Ti/T-Si using the LIBS3H platform in argon in the gate conditions  $(t, \Delta t) = (10, 2) \mu\text{s}$ .

This disappearance is very clear when the spectra obtained at each laser pulse are normalized to the central spectral radiance of the  $H_\alpha$  line. Figure 10 illustrates this normalisation. From the second pulse onwards, the contribution to the spectrum of the  $T_\alpha$  line becomes smaller than that of the  $H_\alpha$  line. As the successive pulses proceed, the tritium signal disappears: it is reasonable to assume that tritium is no longer detectable in the spectrum of the 5th pulse.

By the second pulse, the Ti I line at 656.550 nm no longer contributes to a spectral radiance enhancement on the wing of the long-wavelength  $H_\alpha$  line. Figure 10 also shows that the other titanium lines disappear from the spectrum at the second pulse while the  $T_\alpha$  line is still observable, although attenuated. This indicates that tritium is present in significant quantities beyond the titanium layer, in the silicon substrate. When these lines have disappeared, the  $H_\alpha$  line is found to have its long-wavelength wing (between 656.3 nm and 656.5 nm) almost superimposable from one shot to another. The  $T_\alpha$  line does not have sufficient broadening to contribute to the spectral radiance at this location. This means that the plasma has a constant electron density for the gate delay and gate width conditions chosen from one shot to the next. We also note that the spectral radiance maximum of the  $H_\alpha$  line is slightly shifted in wavelength. The electron density of the plasma is indeed sufficient to induce a slight Stark shift  $\delta\lambda_{\alpha,S}$ . This shift and the broadening of the line at half maximum  $\Delta\lambda_{\alpha,S}$  allow an approximate determination of the electron density.

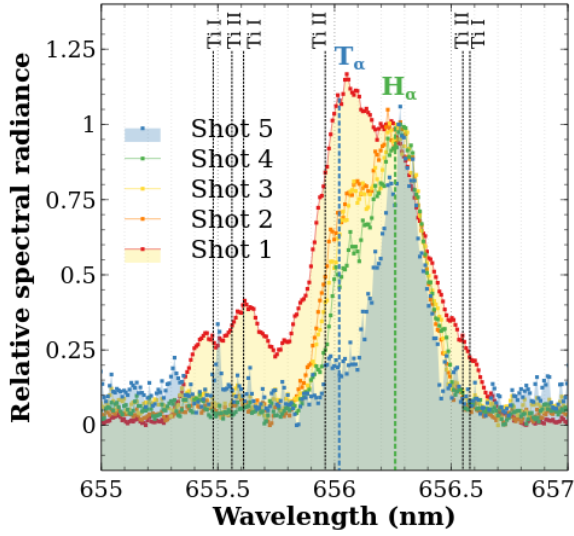


Figure 10: Normalized spectra observed on the range [655, 657] nm resulting from the successive pulses delivered on the sample Pd-Ti/T-Si using the LIBS3H platform in argon in the gate conditions  $(t, \Delta t) = (10, 2) \mu\text{s}$ . The normalization is performed with respect to the  $H_\alpha$  line central spectral radiance. The blue area corresponds to the last pulse.

The paper of Gigosos *et al.* [68] allows us to determine the electron density  $n_e$  from the full width at half maximum  $\Delta\lambda_{\alpha,S}$  of the  $H_\alpha$  line, which can be expressed mathematically by the relation

$$n_e [\text{m}^{-3}] = 10^{22} \left( \frac{\Delta\lambda_{\alpha,S} [\text{nm}]}{0.252} \right)^{1.67049} \quad (7)$$

On figure 10, the full width at half maximum for pulse 5 is estimated to be about 0.22 nm. This gives an approximate value of  $n_e$  of the order of  $8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ . The value of the Stark shift is close to 0.02 nm. It is quite approximate due to the low spectral resolution at this scale. The values measured by Buscher *et al.* [69] at low electron density can be interpolated by the relation

$$n_e [\text{m}^{-3}] = 10^{22} \left( \frac{\delta\lambda_{\alpha,S} [\text{nm}]}{0.00413} \right)^{0.9128} \quad (8)$$

From the equation (8), we derive a value close to  $4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . We can conclude that the electron density is  $n_e \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

### 3.5. Departure from LTE discussion

The above order of magnitude makes it possible to check whether the efficiency of the electron collisions is sufficiently high compared to the radiative effects for the LTE to have a chance to be verified. This can be done indirectly by studying various simple criteria. They give a minimum electron density  $n_{e,\min}(X)$  allowing the plasma of species X to be at LTE. This density is basically based on simplified expressions of the electron impact excitation cross sections of the species considered and the Einstein coefficients of spontaneous emission. They involve the largest energy difference between two successive excited levels or that related to the  $E_2 - E_1$  resonance transition,

their degeneracy factor, a Gaunt factor  $\langle \bar{g} \rangle$  [70] and the electronic temperature  $T_e$ . The table 6 gathers the results obtained for this minimum electron density according to Wilson [71], Griem [72], McWhirter [73], Drawin [74], Hey [75] and Fujimoto & McWhirter [76] for plasmas of Si, Ti, H-T and Ar at  $T_e = 8000 \text{ K}$ .

These results extend over a fairly wide range for each of the atoms considered. For Ti, it seems that the electron density obtained in the section 3.4 is sufficient. Indeed, only the Wilson and Fujimoto & McWhirter criteria are not met. For Si, the results are also rather favourable. On the other hand, for H or T, the  $n_e \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$  value obtained in section 3.4 corresponds to the low values listed in table 6. For Ar, the value  $n_e \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$  is found only for Griem.

Among the previous criteria, two have a special place. Griem's criterion is historical and McWhirter's criterion has become established in the LIBS research community. They are based on similar approaches. The Griem criterion compares the decrease in the number of particles on the fundamental level by electron impact excitation to the first resonant level and the increase in this number by resonant radiation from the same level. The McWhirter criterion does the same thing but generalises this approach to all levels. Mathematically, they exploit approximate analytical forms (hydrogenoids) for excitation cross sections and Einstein coefficients of spontaneous emission. They should therefore not be considered too restrictively. Moreover, these criteria do not take into account self-absorption because no characteristic dimension of the plasma under consideration is involved. This self-absorption reduces the threshold electron density to obtain the LTE. This is discussed in the article by Cristoforetti *et al.* [77] which specifies after a review that a reduction of a factor of 10 on the threshold indicated by McWhirter can be reasonably considered.

On the other hand, the value of the gate delay  $t = 10 \mu\text{s}$  chosen for our experiments is large. It can be compared to the time  $\tau_p$  needed for the plasma to reach equilibrium while recombining. According to Drawin [78], this characteristic time is related to the characteristic times of ionization  $\tau_i$  and recombination  $\tau_r$  of the plasma by

$$\frac{1}{\tau_p} \sim \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_r} \quad (9)$$

since the plasma is in a quasi-stationary evolution. The characteristic ionization time is given by

$$\tau_i \sim \frac{A}{n_e f_{12} \Psi_1 \left( \frac{E_2 - E_1}{k_B T_e} \right) E_1^H} \sqrt{\frac{k_B T_e}{E_1^H}} \quad (10)$$

and the characteristic recombination time by

$$\tau_r \sim \frac{1}{n_e \alpha^{CR}} \quad (11)$$

in which  $A = 8.9 \times 10^{12} \text{ s m}^{-3}$ ,  $f_{12}$  is the absorption oscillator strength of the resonance transition,  $E_1^H$  is the ionization energy of the hydrogen atom and  $\alpha^{CR}$  is the collisional-radiative recombination coefficient. This coefficient and the  $\Psi_1$  function are given by Drawin [78]. The table 7 gives these characteristic

Criterion	Year - Ref.	$n_{e,min}(\text{Si})$	$n_{e,min}(\text{Ti})$	$n_{e,min}(\text{H-T})$	$n_{e,min}(\text{Ar})$
Wilson	1962 - [71]	$2.9 \times 10^{24}$	$1.7 \times 10^{24}$	$1.4 \times 10^{25}$	$2.1 \times 10^{25}$
Griem	1963 - [72]	$1.1 \times 10^{21}$	$1.1 \times 10^{20}$	$9.5 \times 10^{21}$	$1.4 \times 10^{22}$
McWhirter	1965 - [73]	$1.6 \times 10^{21}$	$6.4 \times 10^{19}$	$1.5 \times 10^{23}$	$2.3 \times 10^{23}$
Drawin	1969 - [74]	$1.2 \times 10^{20}$	$1.3 \times 10^{17}$	$9.9 \times 10^{21}$	$8.1 \times 10^{22}$
Hey	1976 - [75]	$9.1 \times 10^{22}$	$6.9 \times 10^{21}$	$1.2 \times 10^{24}$	$1.8 \times 10^{24}$
Fujimoto and McWhirter	1990 - [76]		$5.5 \times 10^{23}$		

Table 6: Minimum electron density  $n_{e,min}(X)$  to obtain a X plasma in LTE at  $T_e = 8000$  K according to different authors.

times calculated for the different atoms constituting the plasma for an electron density  $n_e = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  and an electron temperature  $T_e = 8000$  K. It can be seen that  $\tau_p$  is of the order of a few  $\mu\text{s}$ . The fact of having opted for a gate delay of  $t = 10 \mu\text{s}$  is thus favourable to the achievement of LTE.

The plasma expands into the surrounding argon gas at a very high initial velocity. Its expansion speed is hypersonic. Then, as it expands, its internal density gradients relax. In particular, argon and species in the ablated sample diffuse mutually. Around  $t = 10 \mu\text{s}$ , the plasma radius can easily reach the value  $z_p = 1000 \mu\text{m}$ . This corresponds to the spatial scale of these gradients. In order to assess the uniformity of the plasma, it is interesting to calculate the characteristic relaxation length of the  $\lambda_g$  inhomogeneities. Using the information provided by Drawin [78], we have calculated the values of  $\lambda_g$  for the plasma species adopting a relative density deviation of 50 % as the uniformity criterion. Table 7 lists the values obtained. It can be seen that  $z_p$  exceeds  $\lambda_g$  by a large margin. It is therefore reasonable to assume that the plasma is almost uniform. This conclusion is reinforced by the use of argon as ambient gas. It is indeed known that this gas allows to obtain homogenous laser-induced plasmas.

Under these conditions, we can conclude that it is reasonable here to consider the laser-generated plasma under the conditions of the previous sections as being at LTE and uniform. The spectra have therefore been reconstructed using the MERLIN (MultiElemental Radiative equilibrium emission) code [80].

### 3.6. Spectra reconstruction

A uniform LTE plasma of length  $z_p$  and temperature  $T$  has a spectral radiance driven by the equation

$$L_{\lambda,T} = L_{\lambda,T}^0 (1 - e^{-\alpha_{\lambda,T} z_p}) \quad (12)$$

where  $L_{\lambda,T}^0$  is the spectral radiance of the blackbody and  $\alpha_{\lambda,T}$  is the absorption coefficient [81]. This coefficient depends on the set of transitions that can take place

$$\alpha_{\lambda,T} = \sum_{X,j} \alpha_{\lambda,T}^{(X,j)} + \alpha_{RI} + \alpha_{IB} \quad (13)$$

where the sum is extended to all X-species constituting the emitting medium and to all  $j$ -bound transitions denoted  $k \rightarrow i$ . The indices RI and IB refer to radiative recombination and inverse bremsstrahlung, respectively. Under the gate delay conditions  $t$  where the experiments were performed, the electron density  $n_e$  is of the order of  $10^{22} \text{ m}^{-3}$ . The contribution to the spectrum of radiative recombination is therefore negligible [82]. In the present case, the inverse Bremsstrahlung does not contribute

to the spectrum because the value of  $\alpha_{IB}$  is negligible in the equation (13) [83]. The absorption coefficient thus results from the contribution of each bound transition  $j$  due to the species X which is written by taking into account the stimulated emission [84]

$$\alpha_{\lambda,T}^{(X,j)} = \frac{e^2}{4\epsilon_0 m_e c^2} \lambda^2 f_{ik} [X_i] P(\lambda) \left(1 - e^{-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}}\right) \quad (14)$$

where  $e$  is the electronic charge,  $\epsilon_0$  the vacuum electric permittivity,  $m_e$  the electronic mass,  $c$  the speed of light,  $f_{ik}$  the absorption oscillator force of the transition,  $h$  Planck's constant and  $k_B$  Boltzmann's constant.  $P(\lambda)$  is the normalized profile of the line emitted due to the Stark and Doppler effects. The Stark effect is taken into account by the half-height broadening of the line relative to the  $k \rightarrow i$  transition concerned. This broadening is proportional to the electron density to a first approximation. In the [653, 659] nm range, only the  $H_\alpha$  line is well known concerning the relationship between the Stark broadening parameters and the electron density. Recently, a thorough experimental study has been reported by Mijatovic *et al.* [86] concerning the determination of  $\Delta\lambda_{\alpha,S}$ . In the following, we have therefore preferred to use these results rather than those reported by Gigoso *et al.* The  $D_\alpha$  line has Stark broadening parameters very close to those of the hydrogen [87]. In the absence of reference data for tritium, we have assumed that isotopic effects remain negligible. Thus, the Stark broadening parameters of the  $T_\alpha$  line are assumed to be identical to those of the  $H_\alpha$  line. For the other lines, the default broadening recommended by Zeng *et al.* [88] is used. For Ti I lines in the [460, 475] nm spectral range, Hanif *et al.* [89] report a half-value broadening of the order of 0.2 nm for an electron density of the order of  $10^{22} \text{ m}^{-3}$ . The Ti II lines seem to be characterized by an identical broadening. This value is consistent with the default value recommended by Zeng *et al.* The results reported by Lednev *et al.* [90] over the [345, 400] nm range where a large number of Ti II lines are involved confirm that the Stark broadenings of the Ti I and Ti II lines are identical under low electron density conditions and are correctly reproduced by the Zeng *et al.* correlation. The Doppler broadening  $\Delta\lambda_{ki,D}$  is proportional to  $\sqrt{T_X/m_X}$  with  $T_X$  the kinetic temperature of the X species concerned of mass  $m_X$ . Here, equilibrium induces the equality  $T_X = T_e$ . A device enlargement is also taken into account. It is of the Lorentzian type for which width at half maximum depends on the diameter  $d_s$  of the optical fibers conveying the light to the spectrometer and the spectral dispersion on the photodetector. Finally,  $[X_i]$  is the population density of the lower level of the transition  $j$  considered for the species X.



Element	Si	Ti	H, T	Ar
$E_1 - E_2$ (eV)	0 - 4.930	0 - 2.396	0 - 10.199	0 - 11.624
$f_{12}$	$2.10 \times 10^{-1}$	$1.70 \times 10^{-2}$	$4.16 \times 10^{-1}$	$6.75 \times 10^{-2}$
$\Psi_1$	$1.33 \times 10^{-4}$	$9.34 \times 10^{-3}$	$1.93 \times 10^{-8}$	$1.77 \times 10^{-9}$
$\alpha^{CR}$ ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )		$4.10 \times 10^{-17}$		
$\tau_i$ (s)	$2.60 \times 10^{-6}$	$2.22 \times 10^{-7}$	$1.87 \times 10^{-2}$	$1.43 \times 10^0$
$\tau_r$ (s)		$2.44 \times 10^{-6}$		
$\tau_p$ (s)	$1.26 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^{-7}$	$2.44 \times 10^{-6}$	$2.44 \times 10^{-6}$
$\lambda_g$ (m)	$2.38 \times 10^{-7}$	$4.67 \times 10^{-8}$	$1.46 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-4}$

Table 7: Characteristic time and length scales for  $n_e = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  and  $T_e = 8000 \text{ K}$  according to Drawin [78].

Since the plasma is assumed to be at equilibrium, the values of  $[X_i]$ , and thus the composition of the plasma, can be calculated from the thermodynamic conditions if they are known. Since the gate delay  $t = 10 \mu\text{s}$  is large, the plasma is assumed to be relaxed in terms of its expansion [91]. We therefore assume that its pressure is that of ambient argon, i.e.  $p = 10^5 \text{ Pa}$ . Since the diffusion has had time to occur and it is uniform, the plasma is composed of argon. It is also composed of other species depending on the nature of the sample on which the laser shots are performed.

### 3.6.1. Ti-Al-V sample

The complete characterisation of the plasma emitting the Al-V spectrum of figure 7 (relating to the TA6V sample) requires the determination of  $x_{Ar}$ ,  $T_e$  and  $z_p$ .

#### 1. $x_{Ar}$

The atomic masses of Ti, Al and V are mutually quite close. Moreover, the diameter  $d_L$  of the laser spot is large compared to the characteristic grain size of the sample. Therefore, matrix effects can be expected to play a small role in the generation of the laser-induced plasma. Therefore, we assumed that the relative mole fractions of titanium, aluminium and vanadium in the plasma are the same as those in the TA6V sample. The argon present is the majority species due to the expansion of the plasma and the late observation times favourable to the relaxation of the gradients by scattering [92]. The mole fraction  $x_{Ar}$  of argon in the plasma is therefore very close to unity.

#### 2. $T_e$

The spectrum of figure 7 for the TA6V sample shows several  $\text{Ti}^+$  lines whose intensity ratio to Ti lines is very sensitive to temperature. To recover the experimental ratio, the temperature  $T_e$  cannot exceed 9000 K.

#### 3. $z_p$

For laser-induced plasmas obtained on a Si-O or Al-O alloy under nitrogen at atmospheric pressure at a fluence of the order of  $80 \text{ J cm}^{-2}$ , the plasma length is of the order of  $700 \mu\text{m}$  at  $t = 5 \mu\text{s}$  [92]. For Si-O-Ba samples irradiated under argon at pressure  $p = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$  with a fluence of  $100 \text{ J cm}^{-2}$ , the plasma length is of the order of  $850 \mu\text{m}$  at  $t = 7 \mu\text{s}$  [79]. The expansion dynamics over long times therefore remain rather slow. Argon is known to confine the plasma during its expansion. This action is all the more effective the higher the pressure. On the other hand, the higher the fluence, the more intense the initial expansion. In our conditions where argon is used as the ambient gas at

a pressure of  $p = 10^5 \text{ Pa}$  and the fluence is  $260 \text{ J cm}^{-2}$ , the length of the plasma can be considered to be of the order of  $1000 \mu\text{m}$  at the gate delay  $t = 10 \mu\text{s}$  of observation.

We have determined by iteration the parameters  $x_{Ar}$ ,  $T_e$  and  $z_p$  with the following constraints.

- Constraint on  $n_e$

The electron density is of the order of  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  because the line broadenings (mostly due to the Stark effect) are identical to those obtained on the spectra of Pd-Ti/T-Si samples, where the presence of hydrogen and the knowledge of  $\Delta\lambda_{\alpha,S}$  allow to estimate  $n_e$  with precision.

- Constraints on the intensity of the Ti I lines at 655.483 and 655.606 nm

The correlation proposed by Zeng *et al.* [88] tends to minimise the line broadenings. The Ti I lines at 655.483 and 655.606 nm have their Einstein coefficient reference in the NIST database with an accuracy of 18 % [20]. The iterative calculation is therefore performed by keeping a tolerance of the same order on the intensity of these lines and not on their maximum spectral radiance.

The final composition obtained after these iterative calculations is  $x_{Ar} = 0.972$ ,  $x_{Ti} = 2.41 \times 10^{-2}$ ,  $x_{Al} = 2.86 \times 10^{-3}$ ,  $x_V = 1.01 \times 10^{-3}$ . Figure 11 illustrates the evolution with temperature of the density of the species present. We can see that there is a plateau of electron density of  $2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  around 8000 K. Around this temperature, the densities of  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Al}^+$  and  $\text{V}^+$  remain constant while those of Ti, Al and V decrease with increasing temperature. This indicates an increase in the degree of ionization of the plasma. It should be noted that the  $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$  and  $[\text{V}]/[\text{Ti}]$  ratios remain constant, as do the  $[\text{Al}^+]/[\text{Ti}^+]$  and  $[\text{V}^+]/[\text{Ti}^+]$  ratios. At the variation of the near partition functions and ionization energies included in this compositional calculation, these constant ratios result from the assumption that the titanium, aluminium and vanadium richness of the plasma is identical to that of the sample.

If we consider a temperature  $T_e = 6400 \text{ K}$  and a plasma length  $z_p = 1300 \mu\text{m}$ , the spectrum calculated over the interval [653, 659] nm is very close to the experimental spectrum obtained on the TA6V sample, as illustrated in figure 12. The vanadium line at 653.142 nm is indeed very well found (cf. table 5). Its intensity is in the ratio of that of the titanium lines due to the assumption that the composition of titanium, aluminium and vanadium in the plasma is the same as in the sample. It is observed that the default Stark broadening does indeed tend to underestimate the experimental values somewhat. It is interesting to note that the Ti II lines are well reproduced. These lines have a high temperature sensitivity. Indeed, although the total

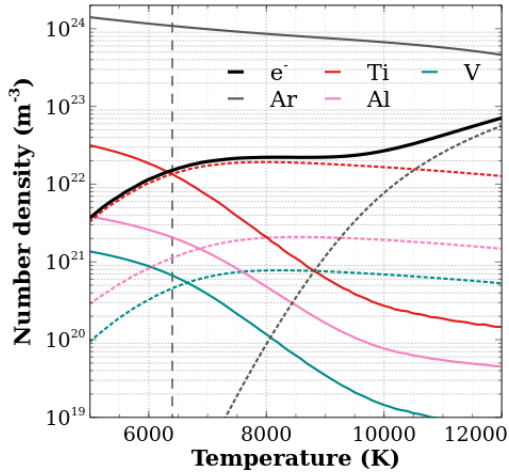


Figure 11: Evolution with the temperature of the number density of atoms (thin continuous lines), ions (dashed lines) and electrons (thick black line) of a plasma at  $p = 10^5$  Pa containing  $x_{Ar} = 0.972$ ,  $x_{Ti} = 2.41 \times 10^{-2}$ ,  $x_{Al} = 2.86 \times 10^{-3}$ ,  $x_V = 1.01 \times 10^{-3}$ . With this composition, the Ti, Al and V relative mole fractions are the same as for the TA6V sample (cf. table 4). The vertical dashed line is related to the value of  $T_e$  required to match the experimental spectrum (cf. figure 12).

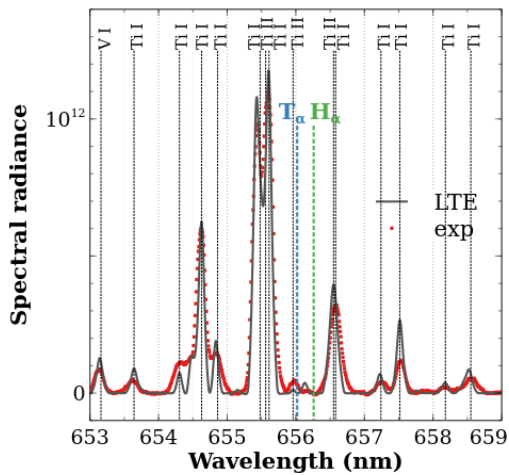


Figure 12: Comparison between the experimental (exp) and the calculated (LTE) spectra with  $x_{Ar} = 0.972$ ,  $x_{Ti} = 2.41 \times 10^{-2}$ ,  $x_{Al} = 2.86 \times 10^{-3}$ ,  $x_V = 1.01 \times 10^{-3}$ ,  $T_e = 6400$  K,  $p = 10^5$  Pa and  $z_p = 1300 \mu\text{m}$ .

778 density of  $\text{Ti}^+$  (which is the majority ion) is almost constant  
 779 around 8000 K, a variation in temperature leads to a variation  
 780 in the population density of the upper states of the Ti II transi-  
 781 tions at 655.564, 655.959 and 656.550 nm. This then changes  
 782 the intensities of these lines, moving the reconstructed spec-  
 783 trum away from the experimental spectrum. The temperature  
 784  $T_e = 6400$  K is thus obtained with a fairly good accuracy. It  
 785 leads to the value of the electron density  $n_e = 1.6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

786 The temperature obtained is fully consistent with that mea-  
 787 sured at long times under similar conditions [65, 89, 93, 94]. In  
 788 particular, the work reported by Khalil *et al.* [95] must be men-  
 789 tioned. They were carried out on pure Ti in air at atmospheric  
 790 pressure using laser pulses of 8 ns duration at 532 nm under  
 791 a laser irradiance of  $1.35 \times 10^{14} \text{ W m}^{-2}$ . The temperature at  
 792  $t = 6 \mu\text{s}$  is in the range [4000, 7000] K. Except for the ambient  
 793 gas and the composition of the sample, the conditions of Khalil  
 794 *et al.* are very close to our own. As argon confines the plasma,  
 795 the temperature is slightly higher than under air [96, 97]. Stud-  
 796 ies have been devoted to a comparison of the temperature ob-  
 797 tained around  $t = 10 \mu\text{s}$  on metal plasmas under similar ir-  
 798 radiance conditions in argon and air (Aguilera *et al.* [98] on  
 799 Fe, Gomes *et al.* [99] on Al-Cu, Aguilera & Aragon [100] on  
 800 steel alloy). These studies have shown that the temperature ob-  
 801 tained under argon is about 1000 K higher than that observed  
 802 under air. Assuming that the same is true for the Ti-Al-V alloy,  
 803 the range given by Khalil *et al.* can therefore be extended to  
 804 [5000, 8000] K. The temperature  $T_e = 6400$  K belongs to this  
 805 range. It can be noted that the temperature values obtained un-  
 806 der argon around  $t = 10 \mu\text{s}$  on these metallic materials are very  
 807 close to the value of  $T_e$  determined here.

808 Aguilera *et al.* [101] report spectroscopic measurements  
 809 made on a plasma obtained on an Fe-Ni alloy in air at atmo-  
 810 spheric pressure under an irradiance similar to our experiments,  
 811 but at wavelength 1064 nm. They obtain a plasma radius mea-  
 812 sured parallel to the surface of  $2000 \mu\text{m}$  around  $t = 15 \mu\text{s}$ . This  
 813 value is quite close to the  $z_p = 1300 \mu\text{m}$  value obtained in our  
 814 case at  $t = 10 \mu\text{s}$ . The same authors give after Abel inversion  
 815 a mapping of the electron density and temperature in the case  
 816 of Fe irradiated under the same conditions in air and argon. It  
 817 should be noted that the uniformity of the plasma is observed  
 818 under argon. Around  $t = 9 - 11 \mu\text{s}$ , the plasma obtained under  
 819 air has a larger diameter than under argon, with an equivalent  
 820  $z_p$  length. This indicates that the aerodynamic behaviour of the  
 821 plasma depends strongly on the nature of the external gas. Un-  
 822 der argon, the length of the zone with the highest values of elec-  
 823 tron density and temperature is about 1200-1400  $\mu\text{m}$ . These are  
 824 the most emissive zones, and therefore the ones responsible for  
 825 the observed spectrum. These values fit very well within the  
 826  $z_p = 1300 \mu\text{m}$  value determined here.

827 On Fe in argon at 1064 nm, the value of the electron density  
 828 measured by Aguilera *et al.* [98] is of the order of  $2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$   
 829 around  $t = 9 - 11 \mu\text{s}$ . This is very close to our result. For  
 830 Fe-Ni alloy in air at 1064 nm, the value of the electron density  
 831 measured by Aguilera *et al.* [101] is of the order of  $7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$   
 832 around  $t = 15 - 18 \mu\text{s}$ . For Aguilera & Aragon [100] at 1064 nm  
 833 on steel under argon, the electron density is  $2.6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  at  
 834  $t = 12 \mu\text{s}$ . On Ti, Hanif *et al.* [89] report an electron density

835 between  $5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  and  $1.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  in air at 532 nm under 891  
 836 similar irradiance conditions to ours around  $t = 3.5 \mu\text{s}$ . For 892  
 837 higher gate delay, the electron density will have decreased and 893  
 838 under argon, it will have increased. Given the low dynamics at  
 839 long times, it can be expected that for Ti the electron density  
 840 values will not be fundamentally changed. The value obtained  
 841 here of  $n_e = 1.6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  is therefore quite consistent with  
 842 these results.

843 This section has therefore shown that the reconstruction of  
 844 the spectrum obtained under our observational conditions is  
 845 possible assuming LTE and uniformity of the plasma produced.  
 846 Furthermore, the procedure adopted to reconstruct this spec-  
 847 trum allows the composition, density and electron temperature  
 848 to be obtained in coherence with direct experimental results.  
 849 This procedure has therefore been reproduced for the Pd-Ti/T-  
 850 Si sample.

### 851 3.6.2. Pd-Ti/T-Si sample

852 The spectra in Figure 9 show a rapid collapse in the intensity  
 853 of the titanium lines from one shot to the next. We have shown  
 854 in the previous section the crucial role played by these lines in  
 855 the reconstruction of the spectrum. In the following, we have  
 856 therefore only focused on shot 1 and reconstructed its spectrum.  
 857 As before, the procedure is subject to certain constraints.

- 858 • Constraint on  $n_e$   
 859 The broadenings of the Ti lines in the spectra of figure 7  
 860 are identical. The value  $n_e = 1.6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  of the electron  
 861 density determined previously is therefore retained.
  - 862 • Constraint on  $p$   
 863 Since the observation times  $t = 10 \mu\text{s}$  are the same, the  
 864 thermodynamic conditions discussed earlier remain valid.  
 865 Thus, the plasma pressure is  $p = 10^5 \text{ Pa}$ .
  - 866 • Constraint on  $T_e$   
 867 The Ti II lines keep their strong dynamics. The tempera-  
 868 ture  $T_e$  cannot exceed 9000 K. Moreover, the pressure be-  
 869 ing the same as in the Ti-Al-V case, the product between  
 870 the total density  $\sum_i [X_i]$  and the temperature is conserved.  
 871 Since the electron density is also conserved as is the total  
 872 ion density per electroneutrality, the only way to obtain a  
 873 lower Ti I line intensity than in the Ti-Al-V case is for the  
 874 neutral density to decrease, and thus for the plasma tem-  
 875 perature to increase slightly.
  - 876 • Constraint on  $x_{Ti}/x_{Pd}$  ratio  
 877 The Pd and Ti layers of the Pd-Ti/T-Si sample absorb the  
 878 laser radiation. We have assumed that the ratio  $x_{Ti}/x_{Pd}$   
 879 in the plasma is the same as the thicknesses of the layers  
 880 involved.
  - 881 • Constraint on  $z_p$   
 882 The discussion of  $z_p$  in the previous section showed that its  
 883 value is rather weakly dependent on the nature of the sam- 894  
 884 ple. This value depends more on the nature of the ambient 895  
 885 gas. We have therefore retained the value  $z_p = 1300 \mu\text{m}$  896  
 886 determined for the Ti-Al-V sample. 897
- 887 With mole fractions  $x_{Ar} = 0.935$ ,  $x_{Pd} = 4.62 \times 10^{-4}$ ,  $x_{Ti} =$  898  
 888  $1.76 \times 10^{-3}$ ,  $x_{Si} = 2.2 \times 10^{-2}$ ,  $x_H = 1.37 \times 10^{-2}$  and  $x_T =$  899  
 889  $2.68 \times 10^{-2}$ , figure 13 shows the evolution of the plasma composition 900  
 890 with temperature at  $p = 10^5 \text{ Pa}$ . It can be seen that the electron 901

density is close to  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  around 8000 K. The best agreement  
 with the experimental spectrum is shown on figure 14 where the  
 temperature is 8900 K.

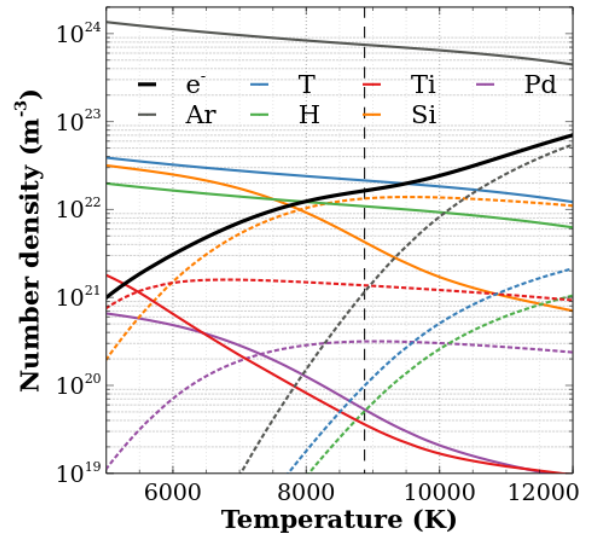


Figure 13: Evolution with the temperature of the number density of atoms (thin continuous lines), ions (dashed lines) and electrons (thick black line) of a plasma at  $p = 10^5 \text{ Pa}$  containing  $x_{Ar} = 0.935$ ,  $x_{Pd} = 4.62 \times 10^{-4}$ ,  $x_{Ti} = 1.76 \times 10^{-3}$ ,  $x_{Si} = 2.2 \times 10^{-2}$ ,  $x_H = 1.37 \times 10^{-2}$  and  $x_T = 2.68 \times 10^{-2}$ . The vertical dashed line is related to the value of  $T_e$  required to match the experimental spectrum (cf. figure 14).

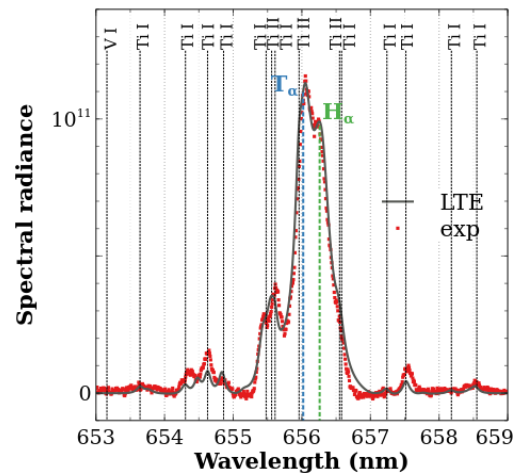


Figure 14: Comparison between the experimental (exp) and the calculated (LTE) spectra with  $x_{Ar} = 0.935$ ,  $x_{Pd} = 4.62 \times 10^{-4}$ ,  $x_{Ti} = 1.76 \times 10^{-3}$ ,  $x_{Si} = 2.2 \times 10^{-2}$ ,  $x_H = 1.37 \times 10^{-2}$ ,  $x_T = 2.68 \times 10^{-2}$ ,  $T_e = 8900 \text{ K}$ ,  $p = 10^5 \text{ Pa}$  and  $z_p = 1300 \mu\text{m}$ .

One can compare the temperature levels obtained in the two situations where the sample is or is not charged with H-T. For simplicity, we can consider that the plasma is metallic and that its average density  $\bar{\rho}$  during the absorption phase of the laser pulse is insensitive to the presence of hydrogen isotopes because of their very low atomic mass. By conservation of energy, the enthalpy of mass of the plasma immediately after absorption of the laser pulse is

Element X	Pd	Ti	H-T	Si	All
$N_X$ from ablation	$1.4 \times 10^{13}$	$3.0 \times 10^{13}$	$2.5 \times 10^{14}$	$1.8 \times 10^{14}$	$4.7 \times 10^{14}$
$N_X$ from the spectra	$1.1 \times 10^{12}$	$6.6 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{14}$	$8.3 \times 10^{13}$	$2.5 \times 10^{14}$

Table 8: Estimation of the X atoms number in the gas phase from the ablation and from the calculation of the spectrum in figure 14.

$$h(\tau_L, x_{H-T}) = h(0, x_{H-T}) + \frac{\alpha_L(x_{H-T}) F_L}{z_{Si}(x_{H-T}) \bar{\rho}} \quad (15)$$

resting on the sample. The mole fraction of the species X being  $x_X$ , the number of atoms involved in the plasma is

$$N_X = x_X \frac{2}{3} \pi z_p^3 (1 - x_{Ar}) \left( \frac{p}{k_B T_e} - n_e \right) \quad (18)$$

The table 8 gives the values. It can be seen that the agreement is quite good overall, considering a factor of the order of 2 to 10, especially if one considers the very simple assumptions made to estimate  $N_X$  in both cases.

#### 4. Conclusion

*To be written before submission.*

#### Acknowledgments

We thank the TRANSAT project funded by the Euratom Research and Training Programme 2014-2018 under grant agreement No 754586. This work has been carried out within the framework of the French Federation for Magnetic Fusion Studies (FR-FCM) and of the Eurofusion consortium, and has received funding from the Euratom research and training programme 2014-2018 and 2019-2020 under grant agreement No 633053. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission. We also thank the *Agence Nationale de la Recherche (ANR)*, through the program "*Investissement d'Avenir*" (ANR-10-LABX-09-01), LabEx EMC 3, PICOLIBS project and through the program "*Investissement d'Avenir*" (ANR-10-LABX-09-01), LabEx EMC 3, PTOLEMEE project. This work has been also partially financed by the "Region Normandie", France and the European Regional Development Fund (ERDF) of the European Union, ZEOMETHYL project.

#### Declaration of interest

None

#### Credit author statement

Aurélien Favre: investigation, writing  
 Vincent Morel: supervision  
 Arnaud Bultel: supervision, writing  
 Gilles Godard: resources  
 Said Idlahcen: resources  
 Christian Grisolia: resources

in which  $h(0, x_{H-T})$  is its initial mass enthalpy and  $\alpha_L(x_{H-T})$  is the spectral absorptivity of the sample to laser photons. The presence of hydrogen isotopes leads to a reduction in the absorption of the sample (see section 3.2). It also plays an important role concerning  $z_{Si}$  by virtue of the equation (5) through the dependence of the thermal diffusivity  $a_{Si}$  on this presence. Explaining the link between  $a_{Si}$ , the density of the ablated material  $\rho(0)$ , its thermal capacity  $c_{Si}(x_{H-T})$  and its thermal conductivity  $k_{Si}(x_{H-T})$ , we deduce

$$h(\tau_L, x_{H-T}) = h(0, x_{H-T}) + \frac{F_L}{\bar{\rho}} \sqrt{\frac{\rho(0)}{\tau_L}} \alpha_L(x_{H-T}) \sqrt{\frac{c_{Si}(x_{H-T})}{k_{Si}(x_{H-T})}} \quad (16)$$

The influence of the presence of hydrogen isotopes on the mass enthalpy obtained after absorption of the pulse is therefore in the factor

$$\gamma(x_{H-T}) = \alpha_L(x_{H-T}) \sqrt{\frac{c_{Si}(x_{H-T})}{k_{Si}(x_{H-T})}} \quad (17)$$

Even if  $\alpha_L$  decreases when  $x_{H-T}$  increases,  $c_{Si}$  increases very strongly when  $x_{H-T}$  increases. Roura *et al.* [102] have indeed shown that  $c_{Si}$  increases by 10 % when  $x_H$  increases by 2 %. Coupled with the fact that  $k_{Si}$  decreases when  $x_H$  increases [103] and assuming similar behaviour for tritium, we deduce that  $\gamma$  increases when  $x_{H-T}$  increases. The mass enthalpy variation  $h(\tau_L, x_{H-T}) - h(0, x_{H-T})$  is then larger in the presence of hydrogen isotopes. Since the plasma is essentially argon, its temperature is likely to be higher in the presence of hydrogen isotopes. The results obtained previously are therefore consistent with the analysis developed here.

Finally, the conservation of the number of atoms can be verified. First, the number of plasma constituents can be estimated by the ablation discussed in section 3.2. It is assumed that the laser-matter interaction leads to the passage into the gas phase of a cylindrical cone of diameter  $d_L$  and height  $z_{Si}$ , topped by two layers of Pd and Ti of thickness  $z_{Pd}$  and  $z_{Ti}$  respectively. Assuming a charge of 0.7 H-T atoms for a palladium atom, 2 H-T atoms for a titanium atom and 1 H-T atom for a silicon atom (see section 2.2), we obtain the numbers of atoms ending up in the gas phase of the table 8. The number of atoms in the gas phase can also be estimated by the mole fractions to recover the spectrum in figure 14. The total density in the plasma of pressure  $p$  and temperature  $T_e$  is  $p/(k_B T_e)$ . The density of ions and neutrals is therefore  $p/(k_B T_e) - n_e$ . The density of heavies other than argon is consequently  $(1 - x_{Ar}) [p/(k_B T_e) - n_e]$ . The plasma is assumed to be bounded by a half-sphere of radius  $z_p$

- 977 **References** 1047
- 978 [1] R. Parker, G. Janeschitz, H.D. Pacher, D. Post, S. Chiochio, G. Federici, P. Ladd, ITER Joint Central Team, Home Teams (1997) Plasma-wall interactions in ITER, *J. Nucl. Mat.* 241-243, 1-26. Doi: 10.1016/S0022-3115(97)80027-X 1048
- 979 [2] E.A. Hodille, E. Bernard, S. Markelj, J. Mougenot, C.S. Becquart, R. Bisson, C. Grisolia (2017) Estimation of the tritium retention in ITER tungsten divertor target using macroscopic rate equations simulations, *Phys. Scr.* T170, 014033. Doi: 10.1088/1402-4896/aa8787 1049
- 980 [3] J. Roth, E. Tsitrone, T. Loarer, V. Philipps, S. Brezinsek, A. Loarte, G.F. Counsell, R.P. Doerner, K. Schmid, O.V. Ogorodnikova, R.A. Causey (2008) Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures, *Plasma Phys. Control. Fusion* 50, 103001. Doi: 10.1088/0741-3335/50/10/103001 1050
- 981 [4] M. Klimentov, P. Vladimirov, J. Hoffmann, N. Zimmer, A. Moslang, V. Kuksenko (2019) First simultaneous detection of helium and tritium inside bubbles in beryllium, *Micron* 127, 102754. Doi: 10.1016/j.micron.2019.102754 1051
- 982 [5] M. Prem, G. Krexner, J. Pleschitschnig (2003) Helium damage in long aged metal-tritium systems, *J. Alloys Comp.* 356-357, 683-687. Doi: 10.1016/S0925-8388(02)01290-2 1052
- 983 [6] S. Yang, J.-U. Lee, H.-G. Kang, M.H. Chang, T. Oda (2020) Tritium and helium embrittlement of austenitic steels used in tritium storage and delivery systems, *J. Nucl. Mater.* 540, 152349. Doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152349 1053
- 984 [7] G. Counsell, P. Coad, C. Grisolia, C. Hopf, W. Jacob, A. Kirschner, A. Kreter, K. Krieger, J. Likonen, V. Philipps, J. Roth, M. Rubel, E. Salanon, A. Semerok, F.L. Tabares, A. Widdowson, JET EFDA contributors (2006) Tritium retention in next step devices and the requirements for mitigation and removal techniques, *Plasma Phys. Control. Fusion* 48, B189. Doi: 10.1088/0741-3335/48/12B/S18 1054
- 985 [8] A. Widdowson, A. Baron-Wiechec, P. Batistoni, E. Belonohy, J.P. Coad, P. Dina, D. Flammini, F. Fox, K. Heinola, I. Jezu, J. Likonen, S. Lilley, C.P. Lungu, G.F. Matthews, J. Naish, O. Pompilian, C. Poroniscu, M. Rubel, R. Villari and JET contributors (2016) Experience of handling beryllium, tritium and activated components from JET ITER like wall, *Phys. Scr.* T167, 014057. Doi: 10.1088/0031-8949/T167/1/014057 1055
- 986 [9] F. Le Guern, F. Brygo, P. Fichet, E. Gauthier, C. Hubert, C. Lascoutuna, D. Menut, S. Mousset, A. Semerok, M. Tabarant, J.M. Weulersse (2006) Co-deposited layer characterization and removal control by optical emission spectroscopy coupled to nano-second laser ablation, *Fus. Eng. Des.* 81, 1503-1509. Doi: 10.1016/j.fusengdes.2005.09.081 1056
- 987 [10] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (2006) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press. 1057
- 988 [11] R. Noll, C. Fricke-Begemann, S. Connemann, C. Meinhardt, V. Sturm (2018) LIBS analyses for industrial applications - An overview of developments from 2014 to 2018, *J. Anal. At. Spectrom.* 33, 945. Doi: 10.1039/c8ja00076jrsc.li/jaas 1058
- 989 [12] M.A. Khater (2013) Trace Detection of Light Elements by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Applications to Non-Conducting Materials, *Optics and Spectroscopy* 115, 574-590. Doi: 10.1134/S0030400X13100123 1059
- 990 [13] W.T.Y. Mohamed (2008) Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera, *Optics Laser Technology* 40, 30-38. Doi: 10.1016/j.optlastec.2007.04.004 1060
- 991 [14] J. Hermann, E. Axente, F. Pelascini, V. Craciun (2019) Analysis of Multi-elemental Thin Films via Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Analytical Chemistry* 91, 2544-2550. Doi: 10.1021/acs.analchem.8b05780 1061
- 992 [15] H.J. van der Meiden, S. Almagrav, J. Butikova, V. Dwivedi, P. Gasior, W. Gromelski, A. Hakola, X. Jiang, I. Jogi, J. Karhunen, M. Kubkowska, M. Laan, G. Maddaluno, A. Marín-Roldán, P. Paris, K. Piip, M. Pisarcik, G. Sergienko, M. Veis, P. Veis, S. Brezinsek, EUROfusion WP PFC Team (2021) Monitoring of tritium and impurities in the first wall of fusion devices using a LIBS based diagnostic, *Nucl. Fusion* 61, 125001. Doi: 10.1088/1741-4326/ac31d6 1062
- 993 [16] A. Bultel, V. Morel, A. Favre, G. Godard, A. Benyagoub, I. Monnet, A. Semerok, M. Dinescu, S. Markelj, P. Magaud, C. Grisolia (2019) Towards ps-LIBS tritium measurements in W/Al materials, *Fus. Eng. and Design* 146, 1971-1974. Doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.03.079. 1063
- 994 [17] B.C. Windom, D.W. Hahn (2009) Laser ablation—laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response, *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 1665–1675. Doi: 10.1039/b913495f 1064
- 995 [18] A.J. Effenberger, J.R. Scott (2010) Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra, *Sensors* 10, 4907-4925. Doi: 10.3390/s100504907 1065
- 996 [19] I. Jogi, J. Ristkok, J. Raud, J. Butikova, K. Mizohata, P. Paris (2022) Laser induced breakdown spectroscopy for hydrogen detection in molybdenum at atmospheric pressure mixtures of argon and nitrogen, *Fus. Eng. Design* 179, 113131. Doi: 10.1016/j.fusengdes.2022.113131 1066
- 997 [20] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2021). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2022, August]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Doi: 10.18434/T4W30F 1067
- 998 [21] W. Dong, G. Kresse, J. Hafner (1997) Dissociative adsorption of H<sub>2</sub> on the Pd(111) surface, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 119, 69-76. Doi: 10.1016/S1381-1169(96)00470-0 1068
- 999 [22] S. Yamanaka, T. Tanaka, S. Tsuboi, M. Miyake (1989) Effect of oxygen on solubility of hydrogen isotopes in titanium, *Fus. Eng. Design* 10, 303-308. Doi: 10.1016/0920-3796(89)90068-9 1069
- 1000 [23] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot (2004) Investigation of hydrogen adsorption and absorption in palladium thin films : II. Cyclic voltammetry, *J. Electrochem. Soc.* 151, A1937-A1942. Doi: 10.1149/1.1797035 1070
- 1001 [24] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia (2004) Investigation of hydrogen adsorption-absorption into thin palladium films : I. Theory, *J. Electrochem. Soc.* 151, A1925-A1936. Doi: 10.1149/1.1797033 1071
- 1002 [25] Z.-H. Cheng, G.R. MacKay, D.A. Small, R.A. Dunlap (1999) Phase development in titanium by mechanical alloying under hydrogen atmosphere, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 1934-1937. Doi: 10.1088/0022-3727/32/15/323 1072
- 1003 [26] R.-D. Penzhorn, M. Devillers, M. Sirch (1990) Evaluation of ZrCo and other getters for tritium handling and storage, *J. Nucl. Mat.* 170, 217-231. Doi: 10.1016/0022-3115(90)90292-U 1073
- 1004 [27] M.T. Simnad (2007) *Metal Hydrides, Inorganic Reactions and Methods* 18, 369–378. Doi: 10.1002/9780470145333.ch21 1074
- 1005 [28] E. Wicke, H. Brodowsky, H. Zuchner (1978) Hydrogen in palladium and palladium alloys. In: G. Alefeld, J. Volkl (eds) *Hydrogen in Metals II. Topics in Applied Physics*, vol 29. Springer, Berlin, Heidelberg. Doi: 10.1007/3-540-08883-0\_19 1075
- 1006 [29] R. Lasser (1982) Palladium-tritium system, *Phys. Rev. B* 26, 3517-3519. Doi: 10.1103/PhysRevB.26.3517 1076
- 1007 [30] W.B. Jackson, C.C. Tsai (1992) Hydrogen transport in amorphous silicon, *Phys. Rev. B* 45, 6564-6581. Doi: 10.1103/PhysRevB.45.6564 1077
- 1008 [31] G. Panzarini, L. Colombo (1994) Hydrogen diffusion in silicon from tight-binding molecular dynamics, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1636-1640. Doi: 10.1103/PhysRevLett.73.1636 1078
- 1009 [32] N.M. Johnson, C. Herring, D.J. Chadi (1986) Interstitial hydrogen and neutralization of shallow-donor impurities in single-crystal silicon, *Phys. Rev. Lett.* 56, 769-772. Doi: 10.1103/PhysRevLett.56.769 1079
- 1010 [33] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama (1999) Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces, *Surface Science Reports* 35, 1-69. Doi: 10.1016/S0167-5729(99)00005-9 1080
- 1011 [34] T. Ichimiya, A. Furuichi (1968) On the solubility and diffusion coefficient of tritium in single crystals of silicon, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 19, 573-578. Doi: 10.1016/0020-708X(68)90067-7 1081
- 1012 [35] D. Mathiot (1989) Modeling of hydrogen diffusion in n- and p-type silicon, *Phys. Rev. B* 40, 5867-5870. Doi: 10.1103/PhysRevB.40.5867 1082
- 1013 [36] R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot (1991) Hydrogen diffusion and passivation processes in p- and n-type crystalline silicon, *Phys. Rev. B* 44, 6141-6151. Doi: 10.1103/PhysRevB.44.6141 1083
- 1014 [37] N.M. Johnson (1985) Mechanism for hydrogen compensation of shallow-acceptor impurities in single-crystal silicon, *Phys. Rev. B* 31, 5525-5528. Doi: 10.1103/PhysRevB.31.5525 1084
- 1015 [38] M. Capizzi, A. Mittiga (1987) Hydrogen in crystalline silicon: A deep donor?, *Appl. Phys. Lett.* 50, 918-920. Doi: 10.1063/1.98032 1085
- 1016 [39] N. H. Nickel, W. B. Jackson, J. Walker (1996) Hydrogen migration in polycrystalline silicon, *Phys. Rev. B* 53, 7750-7761. Doi: 10.1103/PhysRevB.53.7750 1086

- [40] B.L. Sopori, X.Deng, J.P. Benner, A. Rohatgi, P. Sana, S.K.Estreichen, Y.K. Park, M.A. Roberson (1996) Hydrogen in silicon: A discussion of diffusion and passivation mechanisms, *Solar energy materials and solar cells* 41-42, 159-169. Doi: 10.1016/0927-0248(95)00098-4
- [41] M. Stutzmann, W. Beyer, L. Tapfer, C.P. Herrero (1991) States of hydrogen in crystalline silicon, *Physica B* 170, 240-244. Doi: 10.1016/0921-4526(91)90130-7
- [42] B. Liu, K.P. Chen, N.P. Kherani, T. Kostas, K.R. Leong, S. Zukotynski (2011) Self-irradiation enhanced tritium solubility in hydrogenated amorphous and crystalline silicon, *J. Appl. Phys.* 109, 054902. Doi: 10.1063/1.3549145
- [43] R.P. Santandrea, R.G. Behrens (1986) A review of the thermodynamics and phase relationships in the Palladium-Hydrogen, Palladium-Deuterium and Palladium-Tritium systems, *High Temp. Mat. Proc.* 7, 149-169. Doi: 10.1515/HTMP.1986.7.2-3.149
- [44] H.K. Birnbaum, C.A. Wert (1972) Diffusion of hydrogen in metals, *Berlin Bunsenges. Phys. Chem.* 76, 806-816. Doi: 10.1002/bbpc.19720760835
- [45] Y. Li, Y.T. Cheng (1996) Hydrogen diffusion and solubility in palladium thin films, *Int. J. Hydrogen Energy* 21, 281-291. Doi: 10.1016/0360-3199(95)00094-1
- [46] Y. Lu, P. Zhang (2013) First-principles study of temperature-dependent diffusion coefficients: hydrogen, deuterium and tritium in  $\alpha$ -Ti, *J. Appl. Phys.* 113, 193502. Doi: 10.1063/1.4805362
- [47] S.J. Pearton (1985) Hydrogen in crystalline silicon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 59, 457-468. Doi: 10.1557/PROC-59-457
- [48] H. Buchold, G. Sicking (1972) Proc. of Int. Meeting on H in Metals, Julich, Conf. 6 (II), 391. Cited in [44]
- [49] T. Li, C. Zhou, Z. Liu, W. Wang (2011) Computational and experimental study of nanosecond laser ablation of crystalline silicon, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38, 1041-1043. Doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2011.05.010
- [50] R.L. Kurucz, B. Bell (1995) Atomic Line Data, Kurucz CD-ROM No. 23, Cambridge, Mass.: Smithsonian Astrophysical Observatory.
- [51] P.A.M. Van Hoof (2018) Recent developments of the atomic line list of Galaxies 6, 63. Doi: 10.3390/galaxies6020063
- [52] W.L. Wiese, J.R. Fuhr (2009) Accurate Atomic Transition Probabilities for Hydrogen, Helium, and Lithium, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 38, 565-719. Doi: 10.1063/1.3077727
- [53] L. Torrisi, F. Caridi, L. Giuffrida (2010) Comparison of Pd plasma produced at 532 nm and 1064 nm by a Nd:YAG laser ablation, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 268 (2010) 2285-2291. Doi: 10.1016/j.nimb.2010.03.029
- [54] H. Reimers, J. Gold, B. Kasemo, D. Chakarov (2003) Topographical and surface chemical characterization of nanosecond pulsed-laser micromachining of titanium at 532-nm wavelength, *Appl. Phys. A* 77, 491-498. Doi: 10.1007/s00339-002-1477-6
- [55] V. Schutz, U. Stute, A. Horn (2013) Thermodynamic investigations on laser ablation rate of silicon over five fluence decades, *Physics Proc.* 41, 640-649. Doi: 10.1016/j.phpro.2013.03.128
- [56] A. Favre, V. Morel, A. Bultel, G. Godard, S. Idlahcen, M. Diez, C. Grisolia, F. Perry (2022) Interface detection by picosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Application to a physical vapor deposited tungsten layer on a copper-chromium-zirconium substrate, *Optics and Laser Technology* 150, 107913. Doi: 10.1016/j.optlastec.2022.107913
- [57] J.I. Avila, R.J. Matelon, R. Trabol, M. Favre, D. Lederman, U.G. Volkmann, A.L. Cabrera (2010) Optical properties of Pd thin films exposed to hydrogen studied by transmittance and reflectance spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 107, 023504. Doi: 10.1063/1.3272047
- [58] K.J. Palm, J.B. Murray, T.C. Narayan, J.N. Munday (2018) Dynamic optical properties of metal hydrides, *ACS Photonics* 5, 4677-4686. Doi: 10.1021/acsp Photonics.8b01243
- [59] K. Bucher, J. Bruns, H.G. Wagemann (1994) Absorption coefficient of silicon: An assessment of measurements and the simulation of temperature variation, *J. Appl. Phys.* 75, 1127-1132. Doi: 10.1063/1.356496
- [60] K. Yamamoto, T. Abe, S.-I. Takasu (1991) Thermal diffusivity of crystalline and liquid silicon and an anomaly at melting, *Jap. J. Appl. Phys.* 30, 2423-2426. Doi: 10.1143/JJAP.30.2423
- [61] K.E. Eseller, F.-Y. Yueh, J.P. Singh (2011) Non-intrusive, on-line, simultaneous multi-species impurity monitoring in hydrogen using LIBS, *Appl. Phys. B* 102, 963-969. Doi: 10.1007/s00340-010-4202-8
- [62] S. Almaviva, L. Caneve, F. Colao, G. Maddaluno, R. Fantoni (2021) Accessory laboratory measurements to support quantification of hydrogen isotopes by in-situ LIBS from a robotic arm inside a fusion vessel, *Spectrochim. Acta Part B* 181, 106230. Doi: 10.1016/j.sab.2021.106230
- [63] A. Marin Roldan, V. Dwivedi, M. Veis, S. Atikukke, H. van der Meiden, M. Drzik, P. Veis (2021) Quantification of hydrogen isotopes by CF-LIBS in a W-based material (WZr) at atmospheric pressure: from ns towards ps, *Phys. Scr.* 96, 124061. Doi: 10.1088/1402-4896/ac35f2
- [64] P.A. Gaviola, M. Sallase, M. Suarez Anzorena, C.E. Ararat Ibarguen, A.A. Bertolo, M. Iribarren, R. Perez, E. Morel, J. Torga, A.J. Kreiner, M.F. del Grosso (2021) Development of a simple method based on LIBS for evaluation of neutron production targets made of hydrogen isotopes, *Measurement* 177, 109245. Doi: 10.1016/j.measurement.2021.109245
- [65] B.Y. Man (1998) Particle velocity, electron temperature, and density profiles of pulsed laser-induced plasmas in air at different ambient pressures, *Appl. Phys. B* 67, 241-245. Doi: 10.1007/s003400050500
- [66] J.S. Cowpe, J.S. Astin, R.D. Pilkington, A.E. Hill (2008) Temporally resolved laser induced plasma diagnostics of single crystal silicon - Effects of ambient pressure, *Spectrochim. Acta Part B* 63, 1066-1071. Doi: 10.1016/j.sab.2008.09.007
- [67] J.S. Cowpe, R.D. Pilkington, J.S. Astin, A.E. Hill (2009) The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 165202. Doi: 10.1088/0022-3727/42/16/165202
- [68] M.A. Gigosos, M.A. Gonzalez, V. Cardenaso (2003) Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, *Spectrochim. Acta Part B* 58, 1489-1504. Doi: 10.1016/S0584-8547(03)00097-1
- [69] S. Buscher, Th. Wrubel, S. Ferri, H.-J. Kunze (2002) The Stark width and shift of the hydrogen H $\alpha$  line, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 35, 2889-2897. Doi: 10.1088/0953-4075/35/13/304
- [70] R.C. Elton (1970) Atomic processes, in: Eds. H.R. Griem, R.H. Lovberg, *Methods of experimental physics*, Vol. 9, Academic Press, New York, 115-168.
- [71] R. Wilson (1962) The spectroscopy of non-thermal plasmas, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2, 477-490. Doi: 10.1016/0022-4073(62)90033-X
- [72] H.R. Griem (1963) Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy, *Phys. Rev.* 131, 1170-1176. Doi: 10.1103/PhysRev.131.1170
- [73] R.W.P. McWhirter (1965) Departures from local thermodynamic equilibrium, in: Eds. R.H. Huddlestone, S.L. Leonard, *Plasma Diagnostic Techniques*, Academic Press, New York, 201-264.
- [74] H.W. Drawin (1969) Validity conditions for local thermodynamic equilibrium, *Z. Physik* 228, 99-119. Doi: 10.1007/BF01397532
- [75] J.D. Hey (1976) Criteria for local thermal equilibrium in non-hydrogenic plasmas, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 16, 69-75. Doi: 10.1016/0022-4073(76)90124-2
- [76] T. Fujimoto, R.W.P. McWhirter (1990) Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy, *Phys. Rev. A* 42, 6588-6601. Doi: 10.1103/PhysRevA.42.6588
- [77] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto (2010) Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion, *Spectrochim. Acta Part B* 65, 86-95. Doi: 10.1016/j.sab.2009.11.005
- [78] H.W. Drawin (1975) Validity conditions for local thermodynamic equilibrium, in: Eds. R. Rompe, M. Steenbeck, *Progress in plasmas and gas electronics*, Vol. 1, Akademie-Verlag, Berlin, 594-660.
- [79] J. Hermann, C. Gerhard, E. Axente, C. Dutouquet (2014) Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes: Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 100, 189-196. Doi: 10.1016/j.sab.2014.08.014
- [80] A. Favre, M. Lesage, V. Morel, A. Bultel, P. Boubert (2020) MERLIN, a RT-LTE software supporting the diagnostic application of LIBS to H-isotopes measurements, *Proc. International Workshop on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, University of Szeged, Dec 2020, Szeged, Hungary.
- [81] M.F. Modest (2013) Radiative heat transfer, Elsevier.
- [82] J. Vleck, J. Ferdinand (1984) Collisional-radiative recombination in argon plasmas, *Beitr. Plasmaphys.* 24, 19-26. Doi: 10.1002/ctpp.19840240103

- 1260 [83] J.R. Stallcop, K.W. Billman (1974) Analytical formulae for the inverse Bremsstrahlung absorption coefficient, *Plasma Phys.* 16, 1187-1189. Doi: 10.1088/0032-1028/16/12/008
- 1261
- 1262
- 1263 [84] H.R. Griem (1964) *Plasma Spectroscopy*, McGraw Hill, New York.
- 1264 [85] H.J. Kunze (2009) *Introduction to plasma spectroscopy*, Springer Series on Atomic, Optical and Plasma Physics, Berlin.
- 1265
- 1266 [86] Z. Mijatovic, S. Djurovic, L. Gavanski, T. Gajo, A. Favre, V. Morel, A. Bultel (2020) Plasma density determination by using hydrogen Balmer  $H_{\alpha}$  spectral line with improved accuracy, *Spectrochim. Acta Part B* 166, 105821. Doi: 10.1016/j.sab.2020.105821
- 1267
- 1268
- 1269
- 1270 [87] L. Yang, X. Tan, X. Wan, L. Chen, D. Jin, M. Qian, G. Li (2014) Stark broadening for diagnostics of the electron density in non-equilibrium plasma utilizing isotope hydrogen alpha lines, *J. Appl. Phys.* 115, 163106. Doi: 10.1063/1.4873960
- 1271
- 1272
- 1273
- 1274 [88] X. Zeng, X. Mao, S.S. Mao, J.H. Yoo, R. Greif, R.E. Russo (2004) Laser-plasma interactions in fused silica cavities, *J. Appl. Phys.* 95, 816-822. Doi: 10.1063/1.1635990
- 1275
- 1276
- 1277 [89] M. Hanif, M. Salik, M.A. Baig (2013) Optical spectroscopic studies of titanium plasma produced by an Nd : YAG laser, *Optics and Spectroscopy* 114, 7-14. Doi: 10.1134/S0030400X13010116
- 1278
- 1279
- 1280 [90] Vasily N. Lednev, S.M. Pershin, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.E. Ligachev, A.A. Rudenko, R.A. Chmelnitsky, A.F. Bunkin (2013) Laser ablation of polished and nanostructured titanium surfaces by nanosecond laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 88, 15-19. Doi: 10.1016/j.sab.2013.07.010
- 1281
- 1282
- 1283
- 1284
- 1285 [91] G. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C.R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, W. Viol (2014) Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon, *Spectrochim. Acta Part B* 101, 32-45. Doi: 10.1016/j.sab.2014.07.014
- 1286
- 1287
- 1288
- 1289 [92] J. Hermann, A. Lorusso, A. Perrone, F. Strafella, C. Dutouquet, B. Torralba (2015) Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas, *Phys. Rev. E* 92, 053103. Doi: 10.1103/PhysRevE.92.053103
- 1290
- 1291
- 1292
- 1293 [93] H. Yao, E. Asamoah, P. Wei, J. Cong, L. Zhang, J.K. Quaisie, A. Asamoah, K. Ayepah, W. Zhu (2020) Investigation into the effect of increasing target temperature and the size of cavity confinements on laser-induced plasmas, *Metals* 10, 393. Doi: 10.3390/met10030393
- 1294
- 1295
- 1296
- 1297 [94] M. Dell'Aglio, V. Cardette, S.C. Jantzi, A. De Giacomo (2021) Comparison between laser-induced plasmas in gas and in liquid, *J. Appl. Phys.* 129, 233303. Doi: 10.1063/5.0039625
- 1298
- 1299
- 1300 [95] A.A.I. Khalil, M. Richardson, L. Johnson, M.A. Gondal (2009) Titanium plasma spectroscopy studies under double pulse laser excitation, *Laser Physics* 19, 1981-1992. Doi: 10.1134/S1054660X09190116
- 1301
- 1302
- 1303 [96] S. Zhang, X. Wang, M. He, Y. Jiang, B. Zhang, W. Hang, B. Huang (2014) Laser-induced plasma temperature, *Spectrochim. Acta Part B* 97, 13-33. Doi: 10.1016/j.sab.2014.04.009
- 1304
- 1305
- 1306 [97] S. Bashir, N. Farid, K. Mahmood, M.S. Rafique (2012) Influence of ambient gas and its pressure on the laser-induced breakdown spectroscopy and the surface morphology of laser-ablated Cd, *Appl. Phys. A* 104-107, 203-212. Doi: 10.1007/s00339-011-6730-4
- 1307
- 1308
- 1309
- 1310 [98] J.A. Aguilera, C. Aragon, J. Bengoechea (2003) Spatial characterization of laser-induced plasmas by deconvolution of spatially resolved spectra, *Applied Optics* 42, 5938-5946. Doi: 10.1364/AO.42.005938
- 1311
- 1312
- 1313 [99] A. Gomes, A. Aubreton, J.J. Gonzalez, S. Vacquie (2004) Experimental and theoretical study of the expansion of a metallic vapour plasma produced by laser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 689-696. Doi: 10.1088/0022-3727/37/5/007
- 1314
- 1315
- 1316
- 1317 [100] J.A. Aguilera, C. Aragon (1999) A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure, *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.] S475-S478. Doi: 10.1007/s003390051443
- 1318
- 1319
- 1320
- 1321 [101] J.A. Aguilera, J. Bengoechea, C. Aragon (2003) Curves of growth of spectral lines emitted by a laser-induced plasma: influence of the temporal evolution and spatial inhomogeneity of the plasma, *Spectrochim. Acta Part B* 58, 221-237. Doi: 10.1016/S0584-8547(02)00258-6
- 1322
- 1323
- 1324
- 1325 [102] P. Roura, F. Tair, J. Farjas, P. Rocca i Cabarrocas (2013) Measurement of the specific heat and determination of the thermodynamic functions of relaxed amorphous silicon, *J. Applied Phys.* 113, 173515. Doi: 10.1063/1.4803888
- 1326
- 1327
- 1328
- 1329 [103] N. Attaf, M.S. Aida, L. Hadjeris (2001) Thermal conductivity of hydrogenated amorphous silicon, *Solid State Communications* 120, 525-530.
- 1330

---

Annexe

**G**

Absorption of a nanosecond laser pulse by a picosecond laser-induced preformed aluminum plasma





Contents lists available at ScienceDirect

## Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sab](http://www.elsevier.com/locate/sab)

## Absorption of a nanosecond laser pulse by a picosecond laser-induced preformed aluminum plasma

Aurélien Favre<sup>a,\*</sup>, Vincent Morel<sup>a</sup>, Arnaud Bultel<sup>a</sup>, Gilles Godard<sup>a</sup>, Said Idlahcen<sup>a</sup>, Christian Grisolia<sup>b</sup><sup>a</sup> CORIA, UMR CNRS 6614, 76801 Saint-Etienne du Rouvray Cedex, France<sup>b</sup> IRFM, CEA Cadarache, 13801 Saint-Paul-lez-Durance, France

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Laser-induced plasmas  
LIBS  
Aluminum  
Double-pulse  
Picosecond  
Nanosecond  
Absorption  
Inverse bremsstrahlung  
Multiphoton ionization

## ABSTRACT

The LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) method has already demonstrated its reliability and its robustness in many situations for the multi-elemental composition determination of samples. However, certain conditions prevent a totally satisfactory determination. For instance, the method is weakly efficient to measure with accuracy the light elements concentration in metallic matrices. Since the laser pulse used to produce the plasma contributes to its heating, using an additional pulse (double pulse configuration) provides the increase in electron temperature and density without additional ablation. A better signal-to-noise ratio and a lower limit of detection can be reached. The present paper reports the results of different experiments performed to quantify the modifications induced (1) on the electron density by the second laser pulse in a preformed aluminum plasma, and (2) on the second laser pulse itself. The related experiments have been done in the case where the plasma is produced by a picosecond laser pulse and the second laser pulse is of the nanosecond type. The electron density reaches a maximum resulting from the total ionization of the aluminum plasma volume irradiated by the second laser pulse.

## 1. Introduction

The Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is based on the irradiance of a sample (for instance solid) to be analyzed by a laser pulse above a threshold of  $\sim 10^{13} \text{ W m}^{-2}$  leading to the formation of a freely expanding plasma [1].

Two situations can be observed according to the density of free electrons inside the solid. If the material is dielectric, multiphoton ionization (MPI) contributes to the production of the first free electrons. Then, they absorb the laser light by Inverse Bremsstrahlung (IB) [2]. If free electrons exist in the sample, the MPI processes do not participate so much to the ionization of the plasma. Laser photons are absorbed by IB. In the two cases, the electron temperature  $T_e$  increases, which leads to the increase in the electron density  $n_e$  resulting from the enhancement of the collisional ionization (CI). The bonds between particles inside the sample are broken, the pressure reaches several  $10^9 \text{ Pa}$  [3] and the matter is strongly ejected from the resulting crater according to a hypersonic expansion regime [4]. The ablated material has a decreasing temperature during its expansion and contributes to a partial ionization

of the components of the background gas crossed by the shockwave.

The temperature and density levels are high and allow the emission of light whose spectroscopic analysis is performed for LIBS. The light emission and therefore the collected signal radiance directly depend on the ablated mass [5]. The spectroscopic analysis shows that thermal equilibrium is reached owing to the elastic collisions at high electron density ( $n_e > 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) [6]. This value of  $n_e$  coupled with the cooling of the plasma lead to a significant ionic recombination [7]. This impacts the feature of the spectra mainly characterized by a continuum at early time and by ionic then atomic lines at longer time.

Due to its easy implementation, most of the LIBS applications are based on the use of a laser single pulse (SP). This explains why so many papers have been dedicated to such a configuration. However, the limit of detection of some elements is too high and should be reduced. Using a double pulse (DP) configuration can overcome a part of these limitations by increasing the electron temperature and density within the plasma. Despite its difficult implementation, this configuration represents a serious and seducing alternative.

DP configurations have been therefore tested in many situations.

\* Corresponding author.

E-mail address: [aurelien.favre@coria.fr](mailto:aurelien.favre@coria.fr) (A. Favre).

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106011>

Received 13 June 2020; Received in revised form 27 October 2020; Accepted 28 October 2020

Available online 6 November 2020

0584-8547/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Most of the experimental setups are of the colinear type. This means that the two pulses belong to the same optical axis, systematically perpendicular to the sample. They use one [8] or two laser sources in ns/ns [9–13] or fs/ns [14,15] configurations for the first/second pulse, respectively. They often use infrared radiation for the first pulse [9–13] and either infrared [9–12,15] or visible [13,14] radiation for the second pulse. For colinear configurations, the use of optical fibers can be very useful [16]. For non colinear configurations, an angle of 90 degrees is considered, using one [14] or two [17] laser sources.

From a more fundamental point of view, detailed studies have been already performed to put into light the mechanism of interaction of the second pulse with the plasma produced by the first pulse. An important part of these studies has been focused on plasma experiments under water [18]. But most of them has been performed in a gaseous environment. A higher temperature level has been put forward to explain the change in the emitted light [19]. The morphology modifications have been also studied using shadowgraphy [20]. The influence of the second pulse on the ablation have been also characterized [21] as well as the one due to the background gas [22]. An interesting review of these questions can be found in [23]. The DP configuration has been also studied from the modeling point of view [24].

The works cited above are focused on the improvement induced by the use of the second pulse in the framework of the LIBS technique. As colinear configurations are mainly implemented, the different delays between the two pulses open the question of the influence on the reported improvement of the additional ablation resulting from the partial transparency of the first laser pulse-induced plasma. Indeed, if the delay is sufficiently long to correspond to a too weak electron density, the second pulse reaches the sample despite its partial absorption by the plasma. Then an over-ablation takes place. The relative contribution of this second step of ablation and of the light absorption by the plasma in the enhancement of the relevant lines is difficult to estimate [25]. This prevents an optimization of the LIBS technique based on an unambiguous understanding of the underlying physics. In our opinion, in parallel with the technical verifications of the advantages of DP configurations in LIBS, a more fundamental study rather dedicated to the interaction between the second laser pulse and the plasma produced by the first laser pulse excluding any influence of the over-ablation has to be performed.

The present paper deals with this purpose from the experimental point of view. Since aluminum is certainly the element mainly studied in laboratory laser-induced plasmas, Al samples have been used. They are irradiated first by a picosecond laser pulse to reduce as much as possible the interaction with the plasma in expansion. Then, a second laser pulse of the nanosecond type is used to increase  $n_e$  and  $T_e$ . The propagation axis of the second pulse is parallel to the sample to avoid any additional ablation when the time delay between the two pulses is increased. In the following, the experimental setup is described. The experiments are then reported. They have been performed to characterize the influence at given energy of the time delay between the two pulses. The energy is kept constant to enable the cross comparison of the maximum electron density obtained after absorption. The dynamics of  $n_e$  is deduced from the spectroscopic analysis and correlated to the spectral absorptivity of the second laser pulse by the absorbing plasma.

## 2. Experimental setup

### 2.1. The “PLEIADES” platform

The experiments have been performed on the PLEIADES (Plasmas by LasEr IrrADIations and their Experimental Studies) platform of the CORIA laboratory [26]. Its modularity allows the study of many kinds of samples irradiated in various ways. As discussed in Introduction, most of the DP experiments are based on two consecutive coaxial beams shifted in time [27] perpendicular to the sample. Due to the expansion of the plasma, a decrease in density takes place. As a result, the absorptivity decreases, which leads to an additional ablation. It is therefore

impossible to evaluate unambiguously the influence of the energy absorbed by the plasma. To avoid this difficulty, a perpendicular configuration has been used on PLEIADES. The first pulse corresponds to an optical axis perpendicular to the Al sample that produces the ablation. The second pulse is parallel to the sample. Fig. 1 displays the experimental setup where the first optical axis appears in red and the second optical axis appears in green. DURAL (alloy of 95% Al, 4% Cu, 0.5% Mg and 0.5% Mn) is used as sample for the experiments and is placed in air at atmospheric pressure on a central (xyz)-stage holder.

The photons belonging to the first pulse are characterized by the wavelength  $\lambda_1 = 1064$  nm. They are produced by an EKSPLA PL-2251 source delivering the energy  $\bar{E}_1 = 20$  mJ over the pulse duration  $\tau_1 = 30$  ps. Its standard deviation  $\sigma_{E1}$  does not exceed 1%. The laser beam with the quality factor  $M_1^2 \approx 2$  is focused on the aluminum sample using a plano-convex lens of  $f_1 = 125$  mm as focal length. The beam diameter at  $1/e^2$  is  $2\omega_1 = 5$  mm before the lens. Its diameter on the sample is then  $2\omega_1' = 2M_1^2 \frac{\lambda_1 f_1}{\pi \omega_1} \approx 70$   $\mu\text{m}$ . The mean fluence on the sample is then  $F_1 = \frac{\bar{E}_1}{\pi \omega_1'^2} \approx 5$  MJ  $\text{m}^{-2}$ . The second pulse is produced by a Q-SMART 450 laser source at the wavelength  $\lambda_2 = 532$  nm according to a pulse duration of  $\tau_2 = 5$  ns. The energy is  $\bar{E}_2 = 15.2$  mJ with a standard deviation  $\sigma_{E2}$  lower than 4%. The second pulse is focused at the distance  $H + 620$   $\mu\text{m}$  from the sample surface on the first optical axis within the plasma produced by the first pulse using a  $f_2 = 150$  mm focal length plano-convex lens according to Fig. 2. Before the lens, the second laser beam has a diameter  $2\omega_2 = 6.5$  mm at  $1/e^2$  of the central irradiance. With a beam quality factor  $M_2^2 \approx 2$ , its diameter within the plasma is  $2\omega_2' = 2M_2^2 \frac{\lambda_2 f_2}{\pi \omega_2} \approx 30$   $\mu\text{m}$ . This corresponds to a mean fluence of  $F_2 = \frac{\bar{E}_2}{\pi \omega_2'^2} \approx 20$  MJ  $\text{m}^{-2}$ . With this value, we experimentally verify that the laser irradiance is lower than but very close to the breakdown threshold in ambient air. In this context, it is therefore possible to maximize the effect of the absorption on the plasma and to avoid as much as possible the formation of an air plasma when the aluminum plasma is not produced.

After collection by a plano-convex lens leading to a magnification  $M_a = 1.6$ , a part of the radiation produced by the plasma is analyzed using a Roper SCT-320 spectrometer (focal length  $f = 320$  mm, aperture  $f/4.6$ , grating with 2400 grooves  $\text{mm}^{-1}$ , entrance slit width of  $f_e = 10$   $\mu\text{m}$ ) equipped with a PI-MAX 4 camera (HBf emiCCD sensor with a maximum quantum efficiency around 450 nm and an elementary pixel size of  $13 \times 13$   $\mu\text{m}^2$ ). Calibrations have been performed prior to the experiments. Therefore each image obtained on the sensor ( $1024 \times 1024$  pixels) of the camera can be converted in a three-dimensional  $(\lambda, z, L_\lambda)$  image where  $L_\lambda$  is the spectral radiance (cf. Fig. 2) taking into account the acquisition gate width of 20 ns.

In support of the spectroscopic analysis, the absorption of the second pulse is characterized using a high laser power and energy meter (Ophir Nova II) located on the second optical axis, beyond the plasma.

### 2.2. Experimental protocol

In the following, three Regions of Interest (ROIs) of 50 rows of pixels on the sensor of the camera are used. This choice of 50 rows (corresponding to a height of  $\delta = 400$   $\mu\text{m}$  in the plasma) leads the second optical axis to be almost centered on ROI c when  $H = 1$  mm (cf. Fig. 2) and to belong to ROI b when  $H = 0$  mm. Except when a ROI coincides with the second optical axis, these 50 rows correspond to quasi uniformly emitting plasma regions. They enable to spatially estimate the characteristics of the plasma reheated by the second pulse. These ROIs denoted as ROI a, ROI b and ROI c in the following are located at the distance  $z_a = -0.16$ ,  $z_b = +0.24$  and  $z_c = +1.36$  mm from the sample surface, respectively. The choice of these values has been guided by the features of the emission after a preliminary study not reported here.

The two parameters controlling the absorption of the second pulse by the plasma are.

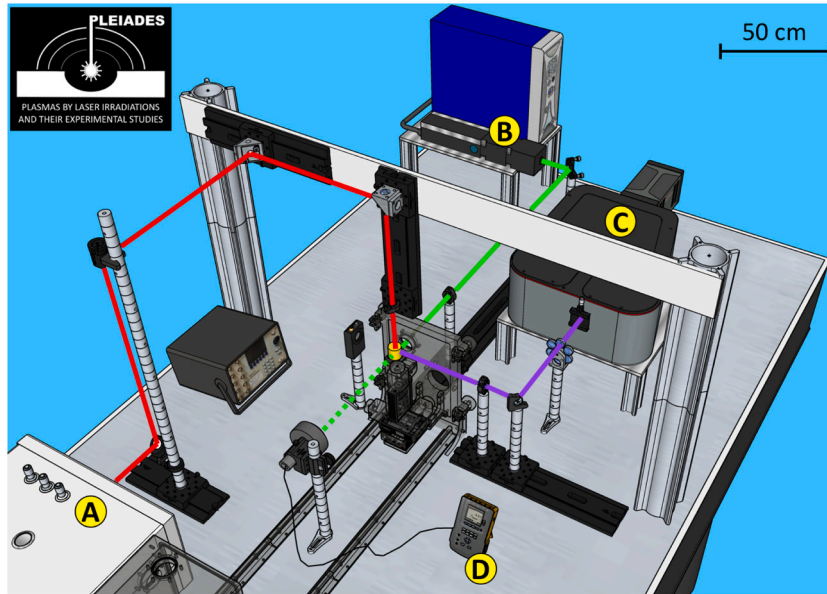


Fig. 1. Schematic view of the platform PLEIADES. The first laser source on the left produces infrared photons along the red axis. After focus, the plasma in yellow is generated on the Al sample placed on the central (xyz)-stage holder. The second laser source in the background produces visible photons along the green axis. They are focused in the plasma whose spectroscopic analysis is performed by the spectrometer on the purple axis.

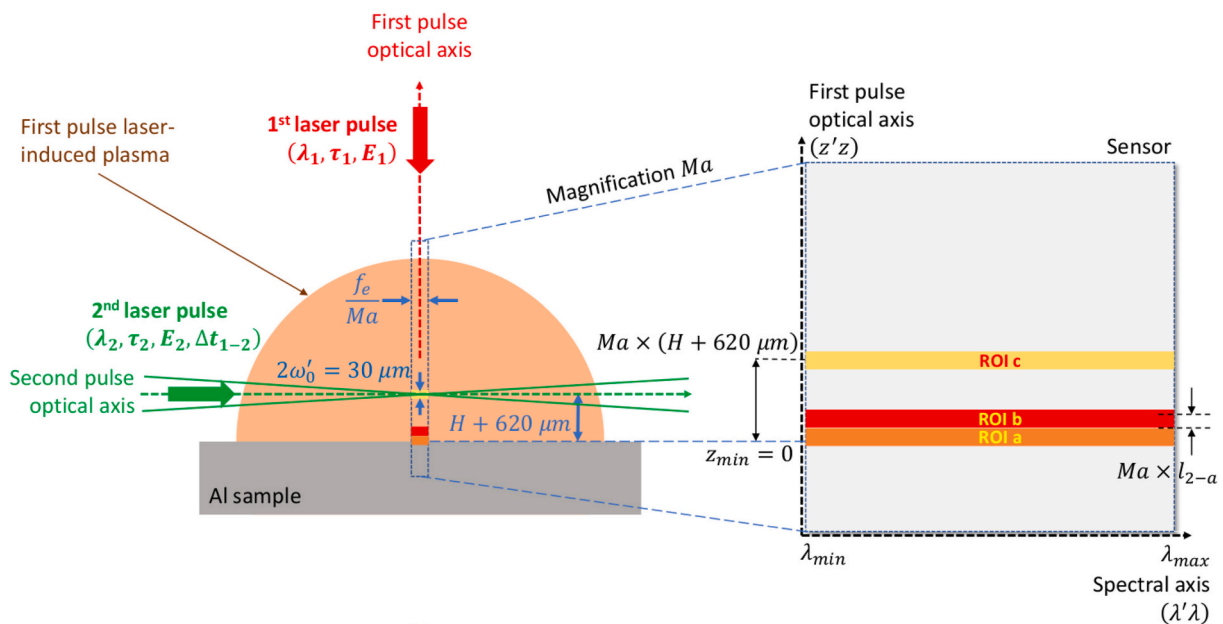


Fig. 2. Relative sensor/plasma arrangement in the case where the second optical axis corresponds to the location of ROI c ( $H = 1 \text{ mm}$ ). When  $H = 0 \text{ mm}$ , the distance between the upper border of the ROI a and the second optical axis is  $l_{2-a}$ .

- the distance  $H + 620 \mu\text{m}$  between the surface of the sample and the optical axis of the second pulse,
- the time delay  $\Delta t_{1-2}$  between the two laser pulses.

The distance  $H$  is verified by imagery on the spectrometer used at the interferometric order 0 and is modified using the (xyz)-stage with an accuracy of  $1 \mu\text{m}$ . Since the Rayleigh length of the first laser pulse is higher than  $H$ , changing the location of the sample does not significantly modify the irradiance. The time delay  $\Delta t_{1-2}$  is controlled by a pulse generator BNC 577 and is verified using a fast photodiode recording a signal proportional to the plasma radiance.

Table 1 summarizes the experimental conditions ( $H, \Delta t_{1-2}$ ) considered for the spatial and temporal shifts between the laser pulses. They

Table 1  
Tested experimental conditions.

Experiment no $j$	1	2	3	4	5	6
$H$ (mm)	0	0	0	1	1	1
$\Delta t_{1-2}$ (ns)	150	250	350	150	250	350

have been chosen to cover a wide range of situations.  $H = 0 \text{ mm}$  corresponds to the second pulse appearing in the ROI b.  $H = 1 \text{ mm}$  is also tested. For each value of  $H$ , a time delay  $\Delta t_{1-2}$  of 150, 250 and 350 ns is considered. These conditions enable to estimate the influence of the initial  $n_e$  value on the absorption.

### 3. Results

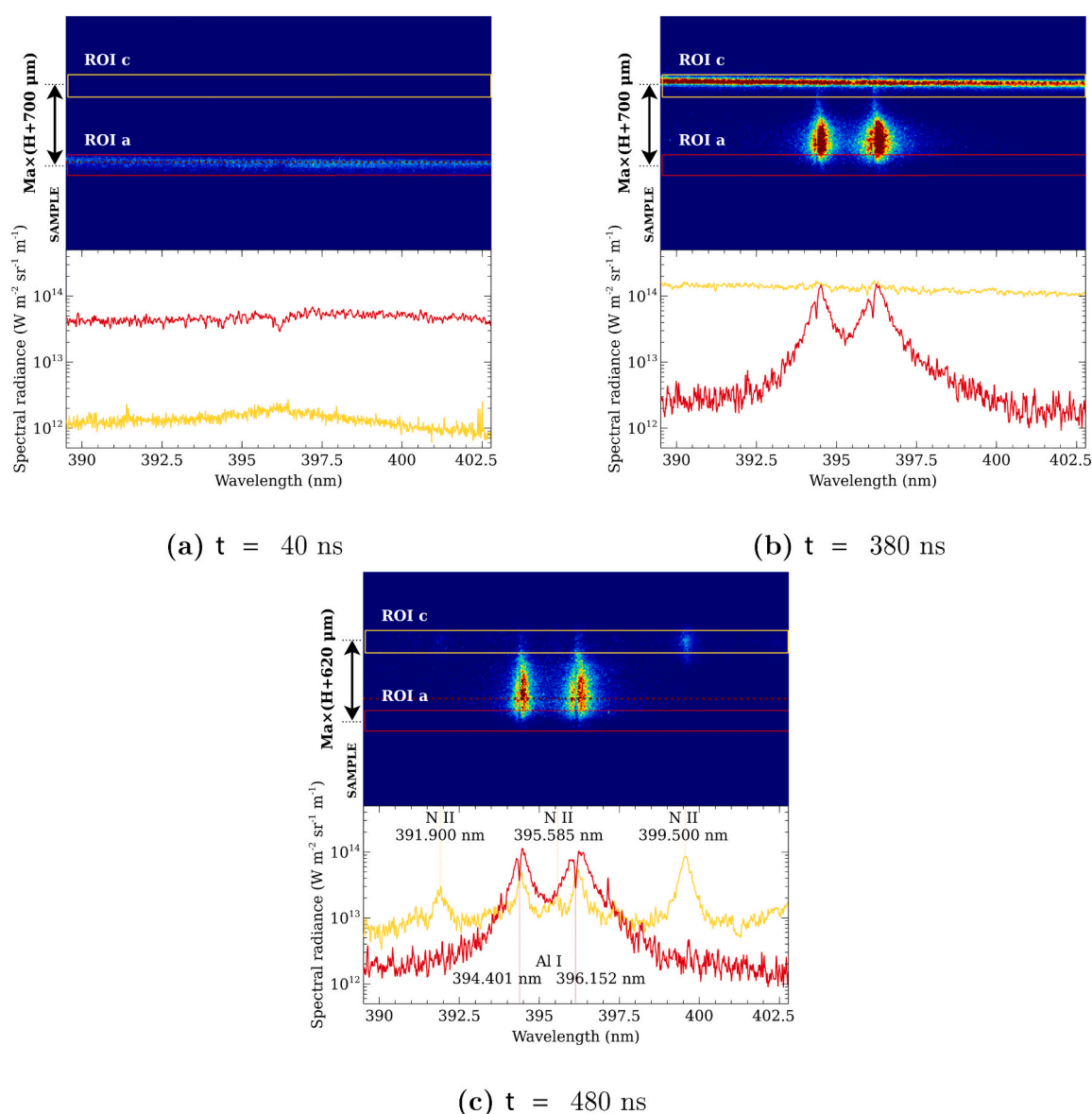
#### 3.1. Observed spectra

Fig. 3a, b and c display typical images obtained on the sensor in the vicinity of  $\lambda = 396$  nm. This wavelength has been chosen since it corresponds to the Al I resonance doublet. These images have been obtained with an acquisition time  $t$  of 40, 380 and 480 ns for  $(H, \Delta t_{1-2}) = (1$  mm, 350 ns). The plasma is formed by the first pulse on the sample at time  $t = 0$ . The spectra obtained from the ROIs are also displayed after conversion using the calibration. They correspond to the [390, 402] nm spectral range. The spectra exhibit lines whose dynamics strongly depends on the distance from the sample.

The well-known Al I resonance doublet is observed. The spectra displayed on Fig. 3b and c show that the concerned lines are not optically thin. Indeed, the upper level of the transition is the same for the two lines while the Einstein coefficient  $A_{ki}$  for spontaneous emission is almost in a ratio of 2 (cf. Table 2). The intensity of the line at 396.152

nm should be twice the one of the line at 394.401 nm. Two contributions are responsible for this situation. First the plasma column heated by the second pulse self-absorbs the radiation. Second, the surrounding plasma containing Al atoms on their ground and first excited electronic states absorbs the radiation emitted at the center [28]. The relative estimate of these two contributions is not an easy task since it depends on the density of the lower level of the concerned transitions and on the crossed lengths.

Over the spectral range [390, 402] nm, some Al II transitions could be observed when the second pulse is implemented. The related lines correspond to the wavelength 390.068 nm ( $E_k = 10.598$  eV,  $g_k = 5$ ,  $A_{ki} = 4.8 \times 10^5$  s $^{-1}$ ) and a multiplet with a mean wavelength of 399.6 nm ( $E_k = 18.164$  eV,  $g_k = 21$ ,  $A_{ki} = 7.05 \times 10^6$  s $^{-1}$ ). Assuming the local thermodynamic equilibrium and neglecting any absorption process, the radiance ratio  $I_{390.068}/I_{399.6}$  between these lines is 5.7 at 15000 K, 1.3 at 20000 K and 0.5 at 25000 K. On the spectrum of the ROI c observed at  $t = 480$  ns on Fig. 3c, the line around 399.5 nm could be ascribed to an Al II transition. In this case, since the previous radiance ratio is close to



**Fig. 3.** ROIs and associated spectra for  $\lambda \sim 396$  nm at the acquisition time 40, 380 and 480 ns after the production of the plasma by the first pulse at  $t = 0$ . The plasma is reheated by the second pulse in the conditions  $(H, \Delta t_{1-2}) = (1$  mm, 350 ns) of the experiment no 6. The red frames and spectra correspond to the plasma close to the sample (ROI a). The yellow frames and spectra correspond to the plasma reheated by the second pulse (ROI c). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 2**

Lines and related transitions used along the present study. The given reference corresponds to the value of the full width at half maximum of the Stark effect-broadened line (at a reference electron density  $n_e^*$  of  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  for the neutrals and of  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  for the ions).

Line	Transition $i - k$	$\lambda$ (nm)	$A_{ki}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$g_i - g_k$	$E_i$ (eV) - $E_k$ (eV)	$\omega_{ki}$ (nm)	Ref.
Al II	$3s3d \ ^3D_2 - 3s4f \ ^3F_0$	358.707	$2.09 \times 10^8$	5-7	11.847-15.302	$1.60 \times 10^{-2}$	[30]
N II	$2s^2 2p3p \ ^1P - 2s^2 2p3d \ ^1P_1^o$	391.900	$7.56 \times 10^7$	3-3	20.409-23.572	$3.54 \times 10^{-2}$	[31]
Al I	$3s^2 3p \ ^2P_{1/2}^o - 3s^2 4s \ ^2S_{1/2}$	394.401	$4.99 \times 10^7$	2-2	0.000-3.143	$1.54 \times 10^{-2}$	[32]
N II	$2s^2 2p3s \ ^3P_{1/2}^o - 2s^2 2p3p \ ^1D_2$	395.585	$1.21 \times 10^7$	3-5	18.466-21.600	$2.77 \times 10^{-2}$	[31]
Al I	$3s^2 3p \ ^2P_{1/2}^o - 3s^2 4s \ ^2S_{1/2}$	396.152	$9.85 \times 10^7$	4-2	0.014-3.143	$1.54 \times 10^{-2}$	[32]
N II	$2s^2 2p3s \ ^1P_1^o - 2s^2 2p3p \ ^1D_2$	399.500	$1.22 \times 10^8$	3-5	18.497-21.600	$2.80 \times 10^{-2}$	[31]
Al II	$3p^2 \ ^1D_2 - 3s4p \ ^1P_1^o$	466.306	$5.81 \times 10^7$	5-3	10.598-13.256	$6.15 \times 10^{-2}$	[33]

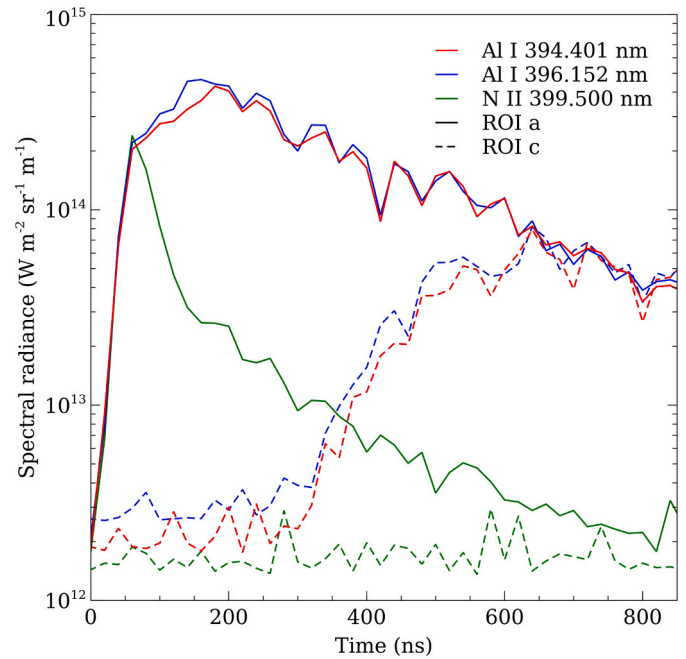
unity, the Al II transition should be observed at 390.068 nm. But, the spectrum does not exhibit any lines at this wavelength. This means that the line at around 399.5 nm cannot be ascribed to an Al II transition. If the line around 399.5 nm is due to a N II transition, other N II transitions should be observed. Two other N II transitions can indeed be observed on the [390, 402] nm spectral range. The first one corresponds to a wavelength of 391.900 nm and the second one corresponds to a wavelength of 395.585 nm. We can calculate the ratios in case of local thermodynamic equilibrium. The ratio  $I_{391.900}/I_{399.500}$  equals 0.08 at 15000 K, 0.12 at 20000 K and 0.15 at 25000 K. The ratio  $I_{395.585}/I_{399.500}$  is equal to 0.1 for any value of T (the upper level of the transition corresponds to the same excitation energy). These values are in pretty good agreement with the yellow spectrum of Fig. 3c. We can conclude that the line around 399.5 nm is due to a N II transition as the other lines observed at 391.9 and 395.6 nm. Similar characteristics have been already observed [29]. Except at 394.401 and 396.152 nm, aluminum does not radiate and the other lines are due to N II transitions. Table 2 lists the lines observed.

### 3.2. Direct analysis of the spectra

The spectra related to the Al I resonance doublet on Fig. 3b and c exhibit significant Stark broadening and shift. The wavelength corresponding to the emission without Stark shift is obtained by observing the depletion of the spectral radiance resulting from the absorption due to the plasma cold edge. This depletion corresponds to a ratio of 1/3 with respect to the maximum spectral radiance observed. The N II transition at 399.500 nm is observed on the ROI c spectrum at  $t = 480$  ns only. At the same time, the resonance doublet lines are also observed at the same location. This means that (1) the expansion of the aluminum plasma is very rapid, (2) a mixing takes place with the background gas, (3) this mixing leads to the dissociation of  $\text{N}_2$  and (4) the plasma is clearly reheated by the second pulse.

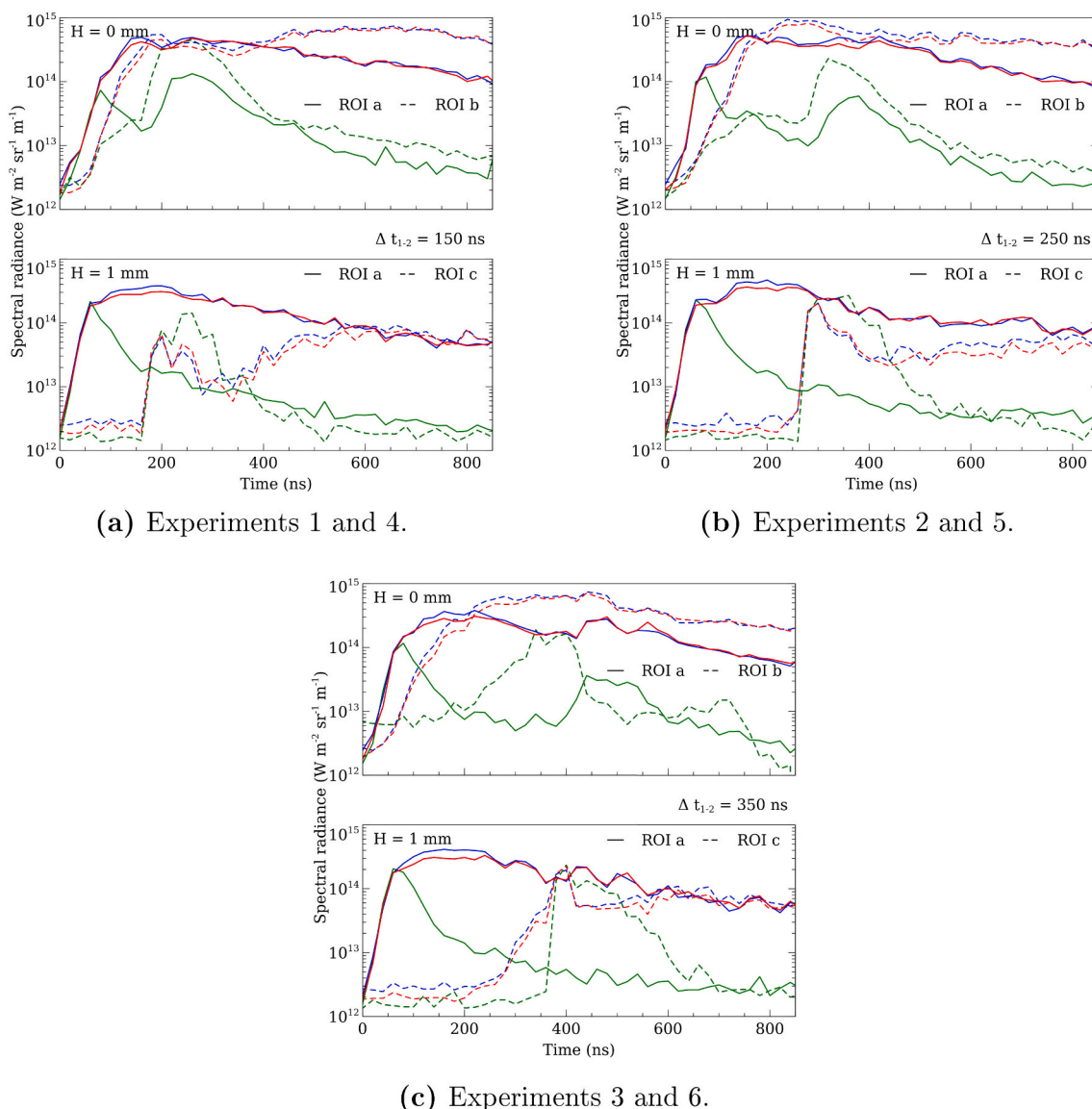
Fig. 4 illustrates the evolution in time of the maximum spectral radiance from the ROIs a and c obtained for the lines of the aluminum resonance doublet and for the ionic nitrogen line at 399.500 nm. This evolution has been obtained without irradiation by the second pulse. On this figure we can observe the sudden increase in the spectral radiance close to  $t = 0$  resulting from the emission of the initial continuum. Around  $t = 60$  ns, the lines start to appear in the spectra and the spectral radiance globally decreases. At  $z_c = 1.36$  mm from the surface where ROI c is located, a very low value of the spectral radiance is observed, which corresponds to the noise. From  $t' = 320$  ns, the spectral radiance starts to increase. This is due to the propagation of the plasma from the surface of the sample to this position. An estimate of the mean plasma speed over  $t'$  can therefore be deduced. This value is  $z_c/t' = 4.2 \text{ km s}^{-1}$ . Thus, the expansion is hypersonic.

In the case where the second pulse is used, the previous temporal analysis can be also performed. Fig. 5a, b and c display the related evolutions. Concerning the figures where  $H = 0$  mm, a time delay between the increase in spectral radiance related to the Al I transitions for the ROIs a and b of around  $t' = 50$  ns can be logically ascribed to the plasma expansion close to  $t = 0$ . Beyond the estimate of the mean speed over  $t'$  mentioned previously, the initial speed can be obtained by the



**Fig. 4.** Time evolution of the spectral radiance at the wavelength of the Al I and N II transitions of Fig. 3 obtained without second pulse close to the sample's surface (ROI a, continuous lines) and  $\sim 1$  mm above (ROI c, dashed lines).

ratio  $z_b/t' = 4.8 \text{ km s}^{-1}$ . This speed is logically higher than the mean one since the propagation requires a significant momentum transfer to the background gas which brakes down the plasma expansion. This value of  $4.8 \text{ km s}^{-1}$  is in very good agreement with the value calculated by our model CoRaM-Al implemented in an Eulerian code [3] developed for similar situations, but with a lower energy  $\bar{E}_1 = 10$  mJ. The calculation is based on the following assumptions. The picosecond laser pulse produces the isochoric heating and ionization of the matter in the crater. Due to the strong increase in pressure, this matter hemispherically expands. Its contact with ambient atmosphere leads to momentum transfer according to a hypersonic regime which produces a strong shockwave freely expanding hemispherically. The mass, energy and momentum conservation equations are solved in time for these two layers separated by the contact surface assuming a homothetic speed field. In addition, the ejected matter is assumed out of thermodynamic equilibrium by considering the different excited states of aluminum. The input parameters are the energy delivered by the picosecond laser pulse  $\bar{E}_1$ , the ablated mass  $M$  and the pressure  $p_0$  of the ambient gas. The model has been developed considering  $\text{N}_2$  for this gas rather than air. All results related to the conditions  $\bar{E}_1 = 10$  mJ,  $M \sim 10^{-10}$  kg and  $p_0 = 10^5$  Pa can be found in [3]. In particular, the evolution in time of the contact surface speed is given. A value of  $\sim 4 \text{ km s}^{-1}$  is obtained at 50 ns. Performing the ablation with an energy multiplied by a factor of 2 leads to an ablation rate (depth of the ablated layer) 50% higher [26]. As a result, the ablated



**Fig. 5.** Time evolution of the spectral radiance at the wavelength of the Al I and N II transitions obtained close to the sample's surface (ROI a, continuous lines) and over the ROI corresponding to the position of the second pulse (dashed lines, ROI b for  $H = 0$  mm and ROI c for  $H = 1$  mm) for the different values of  $\Delta t_{1-2}$  (colors similar to Fig. 4).

volume is higher and the energy per unit mass in the plasma as well as its pressure is almost unchanged. As a result, the expansion is more or less the same at  $\bar{E}_1 = 10$  or 20 mJ. The present experimental results can then be compared from the expansion point of view with those obtained by the modeling at lower value of  $\bar{E}_1$ . The agreement is therefore satisfactory.

Moreover, comparing ROIs a and b for  $H = 0$  mm for the N II transition, we can see that when the second pulse reaches the plasma, the increase in spectral radiance can also be observed later on the ROI a. This delay is approximately  $\tau_{150} = 30$  ns for  $\Delta t_{1-2} = 150$  ns,  $\tau_{250} = 50$  ns for  $\Delta t_{1-2} = 250$  ns and  $\tau_{350} = 150$  ns for  $\Delta t_{1-2} = 350$  ns. This means that the laser energy absorbed by the plasma at the center of ROI b does not remain on the optical axis, but diffuses around and in part toward the surface of the sample. This energy diffusion process takes place simultaneously with the electron diffusion according to a similar diffusion coefficient [36]. The time of diffusion increases when the absorbed energy is lower, therefore when the temperature and electron density reached after absorption are lower. This is an indirect proof of the better energy absorption within the plasma of the second laser pulse in higher

density conditions. Let us note  $l_{2-a}$  the distance between the location of the second optical axis and the upper limit of the ROI a when  $H = 0$  mm (cf. Fig. 2). If we assume the delay  $\tau_{\Delta t_{1-2}}$ , the diffusion over  $l_{2-a}$  and the diffusion coefficient  $D_{\Delta t_{1-2}}$  driven by the classical diffusion law

$$\tau_{\Delta t_{1-2}} \approx \frac{l_{2-a}^2}{D_{\Delta t_{1-2}}} \quad (1)$$

the diffusion coefficient  $D_{\Delta t_{1-2}}$  consequently ranges between 1 and 5 m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> approximately, according to the value of  $\Delta t_{1-2}$ . The distance  $l_{2-a}$  is 380 μm. These values are in satisfactory agreement with those determined either in plasmas at atmospheric pressure [37] or at low pressure [38] in similar conditions from the temperature point of view.

We can also note that this higher energy induced by the diffusion process leads to a higher spectral radiance for the Al I transitions for long time. Using the second pulse to increase the signals without additional ablation is therefore possible. Systematically, the spectral radiance for the Al I transitions is indeed higher over the ROI b than over the ROI a for acquisition times  $t > 400$  ns. A ratio of a factor of 4 can be reached at  $t = 850$  ns. This effect is also observed for the spectral radiance

corresponding to the N II transition which is also globally increased by the absorption of the second pulse, but with a lower ratio.

We have deduced from Fig. 4 that the characteristic time scale of the plasma propagation from the sample to the position  $z = 1.36$  mm is close to  $t' = 320$  ns. As a result, producing an increase in the spectral radiance of the lines of interest with the second laser pulse should not be possible if  $\Delta t_{1-2} < t'$  for  $H = 1$  mm. Nevertheless, it is possible as illustrated by Fig. 5a and b. This apparent contradiction can be easily explained by the significant fluctuations of the plasma expansion. These fluctuations are put in evidence by monitoring the spectral transmittivity of the aluminum plasma at each nanosecond pulse. These fluctuations are analyzed in Section 3.4. The following comments then refer to the situations corresponding to an expansion fast enough to induce the absorption of the nanosecond pulse by the aluminum plasma for any value of  $\Delta t_{1-2}$  for  $H = 1$  mm.

The ROI a is obviously too far from the second optical axis to be influenced by the energy absorption and diffusion. The time evolution of the ROI a is indeed the same for Fig. 5a, b and c in these conditions. Conversely, the ROI c exhibits strong modifications induced by the second pulse. A continuum is produced at  $t = \Delta t_{1-2}$  and just after the absorption (continuum illustrated by Fig. 3b), the spectral radiance corresponding to the N II transition is higher than the one corresponding to the Al I transitions. Then the order is reversed. It is interesting to note that the spectral radiance of the Al I transitions at  $t = 850$  ns becomes the same for the two ROIs. The energy of the second pulse absorbed by the plasma has therefore no influence for long times.

### 3.3. Electron density dynamics

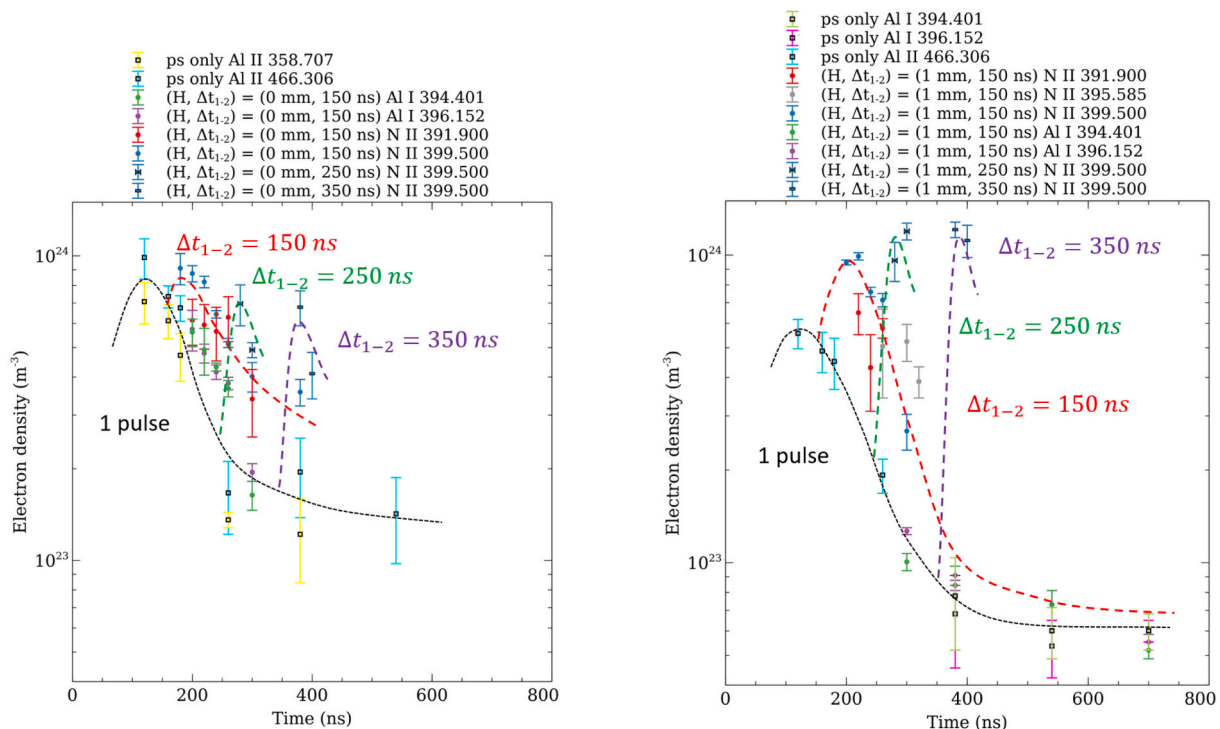
The estimate of the electron density from the full width at half maximum (FWHM) can be obtained with the lines only when they are optically thin. When they are absorbed as the Al I resonance doublet (see Section 3.2), other lines must be used.

Table 2 lists the different transitions and their characteristics exploited for the determination of  $n_e$  based on the FWHM. The additional lines with respect to the ones observed on Fig. 3b and c have been chosen because they significantly radiate. In Table 2, the electron Stark broadening parameter  $\omega_{ki}$  is listed. The related value is used to determine the electron density  $n_e$  from the comparison between the experimental full width at half maximum of the lines and the one classically given by

$$\Delta\lambda_{ki}(n_e, T_e) = 2\omega_{ki}(T_e) \frac{n_e}{n_e^*} + \Delta\lambda_{ki}^{ionic}(n_e, T_e) \quad (2)$$

In the previous equation,  $\Delta\lambda_{ki}^{ionic}(n_e, T_e)$  is the ionic contribution to the Stark width and  $n_e^*$  is an electron density of reference ( $10^{22} \text{ m}^{-3}$  for neutrals lines and  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  for ionic lines) at which  $\Delta\lambda_{ki}(n_e^*, T_e) = 2\omega_{ki}(T_e)$  with  $\Delta\lambda_{ki}^{ionic}(n_e, T_e)$  negligible. The electron Stark broadening parameter  $\omega_{ki}(T_e)$  weakly depends on the electron temperature  $T_e$  and has been considered here as independent.

With these data, we have derived the evolution in time of  $n_e$  obtained in the plasma produced by the picosecond laser pulse only. Fig. 6a and b display this evolution. It is interesting to note that the results satisfactorily match the values predicted by our model CoRaM-Al implemented in an Eulerian code [3]. Indeed, in the conditions given in Section 3.2, the calculated electron density reaches its maximum value of  $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  at time 90 ns and decreases to  $5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  at time 500 ns. In



(a)  $H = 0$  mm. Experiments no 1 ( $\Delta t_{1-2} = 150$  ns), 2 ( $\Delta t_{1-2} = 250$  ns) and 3 ( $\Delta t_{1-2} = 350$  ns).

(b)  $H = 1$  mm. Experiments no 4 ( $\Delta t_{1-2} = 150$  ns), 5 ( $\Delta t_{1-2} = 250$  ns) and 6 ( $\Delta t_{1-2} = 350$  ns).

Fig. 6. Time evolution of the electron density  $n_e$  (trends in colored dashed lines) and comparison with the evolution obtained without the second pulse (trends in thin dashed black lines).

addition, they are in very good agreement with the values reported recently by Cao et al. [39] in very similar conditions from the fluence point of view. In fact their values are weakly higher than ours since the fluence in their experiment is a bit higher. We have also measured this evolution when the second pulse is absorbed. This has been performed in the case  $\Delta t_{1-2} = 150$  ns (experiments no 1 and 4) for which the density in the plasma is more significant than in the other conditions when the absorption takes place. This evolution is displayed on Fig. 6a and b for  $H = 0$  mm and  $H = 1$  mm, respectively. The uncertainty displayed on these figures results from the uncertainty in the determination of  $\Delta\lambda_{ki}$  on the treated spectra. These evolutions have been also obtained for  $\Delta t_{1-2} = 250$  and  $350$  ns. But, for the sake of clarity, only the maximum electron density just after the absorption has been indicated on Fig. 6a and b. We can observe that the absorption of the second pulse leads to the increase in  $n_e$ . The lower the initial density, the greater the variation. But this increase leads to almost the same maximum value  $n_{e, \max} \approx 10^{24} \text{ m}^{-3}$ .

The increase in electron density results from MPI and from the collisional ionization enhanced by the increase in electron temperature by IB. This increase is obtained from the neutrals, ions and electrons already present in the plasma volume irradiated by the second laser pulse (cf. Fig. 2). As a result, the obtainable maximum electron density is a function of the temperature reached after the second pulse absorption period and of the reservoir of particles likely to be ionized. At the end of this ionization phase, the maximum  $\text{Al}^{2+}/\text{Al}^+$  density ratio is given by the Saha equilibrium Eq. [40].

$$\frac{[\text{Al}^{2+}]}{[\text{Al}^+]} = \frac{1}{n_e} \frac{2Z_{\text{Al}^{2+}}}{Z_{\text{Al}^+}} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_i^{\text{Al}^+} - \Delta E}{k_B T}} \quad (3)$$

where  $Z_{\text{Al}^+}$  and  $Z_{\text{Al}^{2+}}$  are the partition function of  $\text{Al}^+$  and  $\text{Al}^{2+}$ ,  $m_e$  the electron mass,  $k_B$  the Boltzmann constant,  $h$  the Planck constant,  $E_i^{\text{Al}^+}$  the ionization potential of  $\text{Al}^+$  and  $\Delta E$  the  $\text{Al}^+$  ionization potential lowering. Using the NIST database [34,35], the previous ratio has been calculated for  $n_e = 10^{23} \text{ m}^{-3}$  and  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  as a function of  $T$ . The results are plotted on Fig. 7. The influence of the ionization potential lowering is weak because  $n_e$  is rather weak despite the values of  $T$ . Mainly, the values increase when  $T$  increases owing to the influence of the exponential term

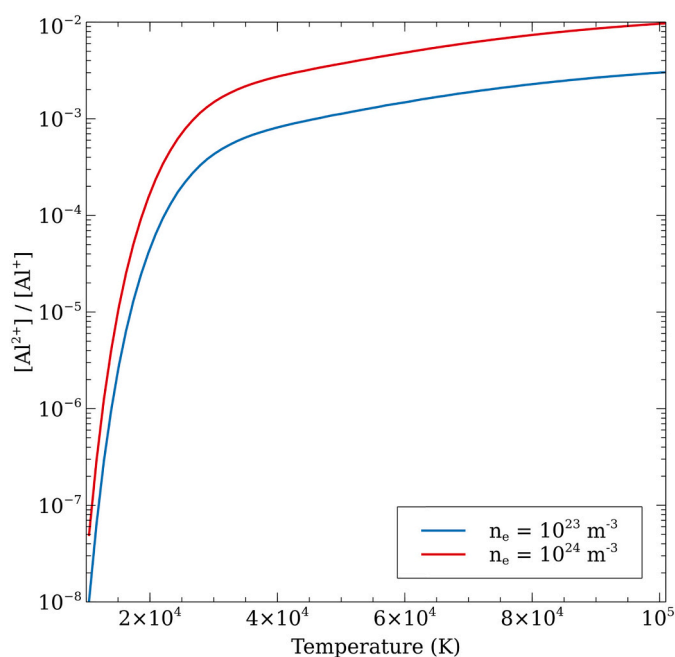


Fig. 7.  $[\text{Al}^{2+}]/[\text{Al}^+]$  density ratio as a function of temperature  $T$  at equilibrium for  $n_e = 10^{23} \text{ m}^{-3}$  (in blue) and for  $n_e = 10^{24} \text{ m}^{-3}$  (in red). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

in eq. (3). The curve corresponding to the case  $n_e = 10^{23} \text{ m}^{-3}$  is found under the curve corresponding to the case  $n_e = 10^{24} \text{ m}^{-3}$  because of the influence of the partition functions. The ionization potential of  $\text{Al}^+$  is significant with a value of 18.829 eV. This prevents this ratio to be higher than  $10^{-2}$  at 100,000 K.

In a configuration similar to ours but with the use of optical fibers preventing any spatial characterization, Sobral et al. [41] have measured a weak increase in the temperature of around 1500 K with  $\bar{E}_2 = 100$  mJ,  $f_2 = 150$  mm and  $\lambda_2 = 1064$  nm when  $(H, \Delta t_{1-2}) = (1$  mm, 500 ns). The temperature of the plasma where its radiation is maximum is then increased from around 15,500 K to 17,000 K. Since the (ionic) IB efficiency evolves as  $\lambda_2^3$  [42], the effect on the plasma temperature of the laser absorption is necessary more significant than in our case. We can conclude that the temperature is too weak as demonstrated by Fig. 7 to induce a noticeable production of  $\text{Al}^{2+}$  ions. Thus the main ions are  $\text{Al}^+$ . Once all the Al atoms present in the volume irradiated by the second laser pulse are ionized, it is therefore impossible to further produce ions: the electron density  $n_e$  then reaches a saturation state.

From this point of view, it is valuable to further analyze the results of Sobral et al. They have exploited the broadening of the  $H_\alpha$  line to derive the  $n_e$  values. Such a determination systematically leads to a weak overestimation of the derived electron density [43]. They have observed an increase in  $n_e$  from  $9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  to  $1.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  due to the second laser pulse. Considering a reduction of  $n_e$  required by the use of the  $H_\alpha$  line, the values are therefore in very good agreement with ours. Even if  $\bar{E}_2$  is much higher than in our conditions, the increase in  $n_e$  and  $T_e$  are therefore close to our own results. This saturation effect is also observed.

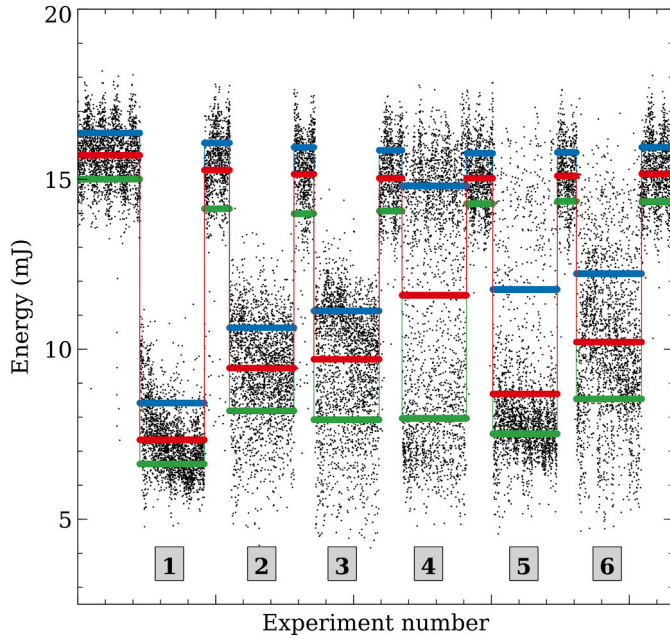
All these results have important consequences. Indeed, we can conclude that the density of  $\text{Al}^{2+}$  remains negligible with respect to the one of  $\text{Al}^+$  for a wide range of the second laser pulse energy. Since nitrogen is in much lower density within the plasma because its presence results from diffusion elementary processes across the plasma boundary, its influence on the ionization state can be assumed as negligible. Anyway, this conclusion can be also deduced about nitrogen since the  $\text{N}^+$  ionization potential is 29.601 eV. As a result, the absorption of the second pulse completes the ionization of the plasma by forming only single charged ions. Due to the available neutrals and single charged ions already present in the plasma volume irradiated by the second pulse, the final ionization degree is then close to unity and cannot correspond to an electron density higher than  $n_{e, \max} \approx 10^{24} \text{ m}^{-3}$  in the present case.

### 3.4. Spectral absorptivity measurements

In order to further characterize the plasma absorption, the energy of the second laser pulse is measured after the plasma crossing in the experimental conditions summarized in Table 1. The results are plotted on Fig. 8. Between two experiments  $j$  each corresponding to  $N^j \sim 2350$  pulses, the first laser pulse is not operated and the aluminum plasma is therefore not produced. Then the second laser pulse propagates in ambient air without a significant breakdown formation. The measurement provided by the energy meter then leads to verify that the second laser source delivers pulses with almost steady mean energy.

The energy delivered by the second laser source is fluctuating (cf. Section 2.1). The plasma absorption corresponds to nonlinear phenomena. As a result, the transmitted energy is fluctuating differently. Thus three mean values have been determined. The mean transmitted energy is denoted as  $\bar{E}_{2,t}$ . This value is indicated by a red segment on Fig. 8. Since the scattering of the laser light by the plasma is negligible in terms of energy [44], the mean spectral absorptivity  $\bar{\alpha}_j = 1 - \frac{\bar{E}_{2,t}}{\bar{E}_2}$  is deduced where  $\bar{E}_2$  is the mean value between before and after the experiment no  $j$ . Sometimes, other mean values rise because a great number of pulses correspond to a transmitted energy departing significantly from  $\bar{E}_{2,t}$ . Two additional mean values are then defined. The





**Fig. 8.** Energy of the second laser pulse emerging from the aluminum plasma region. Each black point corresponds to a laser pulse. The nominal energy is  $\bar{E}_2 = 15.2$  mJ (cf. Section 2.1) and is satisfactorily recovered between experiments. The transmitted energy is measured for each experimental condition listed in Table 1. The mean values indicated by large segments have been obtained over  $\sim 2350$  pulses. The blue segments correspond to mean values excluding pulses whose transmitted energy is lower than the red average and the green segments correspond to the complementary case. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

second mean value  $\bar{E}_{2,t,max}^j$  is calculated from the pulses whose energy transmission is higher than  $\bar{E}_{2,t}^j$ . This corresponds to a minimum mean spectral absorptivity  $\bar{\alpha}_{j,min} = 1 - \frac{\bar{E}_{2,t,max}^j}{\bar{E}_2}$  (blue segments in Fig. 8). The third mean value  $\bar{E}_{2,t,min}^j$  is calculated from the pulses whose energy transmission is lower than  $\bar{E}_{2,t}^j$ . This corresponds to a maximum mean spectral absorptivity  $\bar{\alpha}_{j,max} = 1 - \frac{\bar{E}_{2,t,min}^j}{\bar{E}_2}$  (green segments in Fig. 8).

We can observe that the pulse energy is significantly absorbed by the plasma. But the second pulse is never totally absorbed. Indeed, the lowest mean energy measured for the emerging pulse is 7.33 mJ (experiment no 1) for an incident value of  $\bar{E}_2 = 15.49$  mJ. This corresponds to a mean spectral absorptivity of  $\bar{\alpha}_1 = 0.53$ . Since the density of the plasma decreases with time, the spectral absorptivity is lower when  $\Delta t_{1-2}$  is increased. Indeed, we see that for experiments 2 and 3, the mean value of the transmitted energy is higher, therefore the spectral absorptivity is lower. The mean spectral absorptivities are listed in Table 3.

Experiments 4, 5 and 6 have been performed at a higher distance from the sample surface. Since an aluminum plasma produced by a picosecond laser pulse seems to be characterized by gradients as weak as in the case of a nanosecond laser-induced plasma [45], we should observe more or less the same experimental results as those observed for experiments 1, 2 and 3. Obviously, Fig. 8 shows that it is not the case except between experiments 3 and 6 despite the fluctuations. Indeed, we see in Table 3 that the spectral absorptivity of the latter experiments is close to each other.

In addition, the fluctuations of experiments 4, 5 and 6 are much more significant than for experiments 1, 2 and 3. Besides the mean transmitted energy  $\bar{E}_{2,t,max}^j$  for experiment 4 is almost equal to the mean transmitted

**Table 3**

Mean energy incident to the plasma ( $\bar{E}_2^j, \bar{E}_{2,min}^j, \bar{E}_{2,max}^j$ ), mean energy transmitted by the plasma ( $\bar{E}_{2,t}^j, \bar{E}_{2,t,min}^j, \bar{E}_{2,t,max}^j$ ), number of pulses ( $N^j, N_{min}^j, N_{max}^j$ ) and resulting spectral absorptivity ( $\bar{\alpha}_j, \bar{\alpha}_{j,min}, \bar{\alpha}_{j,max}$ ) for the experiments of Fig. 8 performed in the conditions of Table 1.

Experiment no $j$	1	2	3	4	5	6
$\bar{E}_2^j$ (mJ)	15.49	15.21	15.09	15.03	15.06	15.13
$\bar{E}_{2,max}^j$ (mJ)	16.21	16.00	15.89	15.81	15.78	15.87
$\bar{E}_{2,min}^j$ (mJ)	14.57	14.06	14.03	14.17	14.32	14.34
$\bar{E}_{2,t}^j$ (mJ)	7.33	9.45	9.71	11.59	8.69	10.21
$\bar{E}_{2,t,max}^j$ (mJ)	8.42	10.63	11.13	14.80	11.76	12.22
$\bar{E}_{2,t,min}^j$ (mJ)	6.63	8.19	7.93	7.97	7.51	8.54
$N^j$	2340	2340	2370	2340	2340	2370
$N_{min}^j$	920	1210	1320	1240	650	1080
$N_{max}^j$	1420	1130	1050	1100	1690	1290
$\bar{\alpha}_j$	0.53	0.38	0.36	0.23	0.42	0.33
$\bar{\alpha}_{j,min}$	0.46	0.30	0.26	0.02	0.22	0.19
$\bar{\alpha}_{j,max}$	0.57	0.46	0.48	0.47	0.50	0.44

energy  $\bar{E}_2^j$  without plasma, and the mean transmitted energy  $\bar{E}_{2,t,min}^j$  for experiment 4 is close to the mean energy  $\bar{E}_{2,t}^j$  for experiment 1. These features are the direct result of the hypersonic expansion of the plasma put in evidence in Section 3.2. Indeed, the laser pulse mainly interacts with the ambient atmosphere before the arrival of the plasma produced on the sample surface. In Section 3.2, we have shown that the characteristic plasma expansion time over  $z = 1.36$  mm is  $t' = 320$  ns. This time is higher than  $\Delta t_{1-2} = 150$  ns. The plasma should not have reached the position of the second laser pulse. Since the second laser fluence  $F_2$  is lower than but very close to the air breakdown threshold, an air plasma is rarely produced. The transmitted energy  $\bar{E}_{2,t,max}^4 = 14.80$  mJ is therefore close to the one observed without aluminum plasma  $\bar{E}_2^4 = 15.03$  mJ. Over the  $N^4 = 2340$  pulses corresponding to experiment 4,  $N_{min}^4 = 1240$  pulses (i.e. 53%) correspond to this situation and lead to  $\bar{E}_{2,t,max}^4 = 14.80$  mJ. Nevertheless, the second laser pulse often interacts with the aluminum plasma because of the fluctuations. This is the case for the other  $N_{max}^4 = 1100$  pulses (47% of the total number of pulses) leading to a significant absorption. The resulting mean spectral absorptivity  $\bar{\alpha}_{4,max} = 0.47$  is then close to the value  $\bar{\alpha}_1 = 0.53$ . The existence of these two complementary regimes is particularly obvious on Fig. 8. Indeed, two clouds of points are clearly observed around the mean values  $\bar{E}_{2,t,min}^4$  and  $\bar{E}_{2,t,max}^4$ .

In the case of experiment 5,  $\Delta t_{1-2}$  is again lower than  $t'$ . Therefore the previous behaviour is still observed but in a reduced way.  $N_{max}^5 = 1690$  pulses lead to the mean spectral absorptivity  $\bar{\alpha}_{5,max} = 0.50$  and  $N_{min}^5 = 650$  pulses lead to  $\bar{\alpha}_{5,min} = 0.22$ . For experiment 6,  $\Delta t_{1-2} > t'$  and  $N_{max}^6 = 1290$  pulses lead to the mean spectral absorptivity  $\bar{\alpha}_{6,max} = 0.44$  and  $N_{min}^6 = 1080$  pulses lead to  $\bar{\alpha}_{6,min} = 0.19$ .

In Section 3.3, we have mentioned that the absorption of the second laser pulse by the aluminum plasma clearly illustrates a typical behaviour of saturation. Indeed, in any case the electron density reached by the plasma after absorption does not exceed around  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ . This saturation-like situation is confirmed by the spectral absorptivity listed in Table 3. Indeed, the reported values are never close to unity. The highest value for  $\bar{\alpha}_j$  is 0.53. This means that the energy absorption is limited despite the high value energy available in the second laser pulse. Around 50% of this energy crosses the plasma and does not interact with its particles.

#### 4. Conclusion

A thorough study of the absorption of a nanosecond laser pulse at

532 nm by a picosecond laser-induced preformed aluminum plasma has been performed using a specific experimental device. The experiments have been carried out in air at atmospheric pressure. The absorption has been studied according to two parameters: the time delay between the plasma production and the time of absorption, and the location of the absorption with respect to the aluminum sample. The values of the electron density have been derived from the study of the Stark broadening of reliable ionic and atomic lines. We have observed that the absorption leads to a similar electron density of around  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  for any starting value of the electron density. Absorptivity measurements have been also performed to quantitatively estimate the relationship between the increase in the electron density and the energy actually absorbed by the plasma. These measurements have put in evidence the strong fluctuations of this absorption due to those of the plasma propagation. The energy absorbed is at best of around 50% of the incident energy. These results accredit the idea of a saturation of the absorption process due to the saturation of the production of ions from atoms and ions already present in the plasma volume irradiated by the second pulse.

To verify this interpretation, similar measurements will be shortly performed at wavelengths 355 and 1064 nm in exactly the same configuration. Besides, these experiments will enable to verify that the energy is predominantly absorbed by inverse Bremsstrahlung. These measurements will be analyzed in the light of the modeling of the whole absorption process.

#### Declaration of Competing Interest

None.

#### Acknowledgments

We thank the TRANSAT project funded by the Euratom Research and Training Programme 2014-2018 under grant agreement No 754586. This work has been carried out within the framework of the French Federation for Magnetic Fusion Studies (FR-FCM) and of the Eurofusion consortium, and has received funding from the Euratom research and training programme 2014-2018 and 2019-2020 under grant agreement No 633053. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission. We also thank the *Agence Nationale de la Recherche* (ANR), through the program “*Investissement d’Avenir*” (ANR-10-LABX-09-01), LabEx EMC 3, PICOLIBS project and through the program “*Investissement d’Avenir*” (ANR-10-LABX-09-01), LabEx EMC 3, PTOLEMEE project. This work has been also partially financed by the “*Région Normandie*”, France and the European Regional Development Fund (ERDF) of the European Union, ZEOMETHYL project.

#### References

- [1] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] D.I. Rosen, D.E. Hastings, G.M. Weyl, Coupling of pulsed 0.35  $\mu\text{m}$  laser radiation to titanium alloys, *J. Appl. Phys.* 53 (8) (1982) 5882–5890, <https://doi.org/10.1063/1.331429>.
- [3] V. Morel, A. Bultel, J. Annaloro, C. Chambrelan, G. Edouard, C. Grisolia, Dynamics of a femtosecond/picosecond laser-induced aluminum plasma out of thermodynamic equilibrium in a nitrogen background gas, *Spectrochim. Acta Part B* 103–104 (2015) 112–123, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.11.014>.
- [4] M. Boueri, M. Baudelet, J. Yu, X. Mao, S.S. Mao, R. Russo, Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9566–9571, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.088>.
- [5] A. Semerok, C. Dutouquet, Ultrashort double pulse laser ablation of metals, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 501–505, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.115>.
- [6] J. Hermann, C. Vivien, A.P. Carricato, C. Boulmer-Leborgne, A spectroscopic study of laser ablation plasma from Ti, Al and C, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 645–649, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00719-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00719-8).
- [7] J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger, Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1033–1039, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.05.009>.
- [8] Y. He, X. Liu, Y. Lv, F. Liu, J. Peng, T. Shen, Y. Zhao, Y. Tang, S. Luo, Quantitative analysis of nutrient elements in soil using single and double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Sensors* 18 (2018) 1526, <https://doi.org/10.3390/s18051526>.
- [9] C.R. Bhatt, D. Hartzler, J.C. Jain, D.L. McIntyre, Evaluation of analytical performance of double pulse laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of rare earth elements, *Opt. Laser Technol.* 126 (2020) 106110, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106110>.
- [10] M. Cui, Y. Deguchi, Z. Wang, S. Tanaka, Y. Fujita, S. Zhao, Improved analysis of manganese in steel samples using collinear long-short double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Appl. Spectrosc.* 73 (2019) 152–162, <https://doi.org/10.1177/0003702818803943>.
- [11] D. Sun, Y. Ma, Y. Wang, M. Su, Q. Lu, C. Dong, Limits of detection for aluminum-based alloys by spatially resolved single- and double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Methods* (2018), <https://doi.org/10.1039/C8AY00596F>.
- [12] H. Shakeel, S.U. Haq, Q. Abbas, A. Nadeem, V. Palleschi, Quantitative analysis of Ge/Si alloys using double-pulse calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 146 (2018) 101–105, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.008>.
- [13] G. Nicolodelli, P.R. Villas-Boas, C.R. Menegatti, G.S. Senesi, D.V. Magalhaes, D. De Souza, B.M.B.P. Milori, B.S. Marangoni, Determination of Pb in soils by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy assisted by continuum wave-diode laser-induced fluorescence, *Appl. Opt.* 57 (2018) 8366–8372, <https://doi.org/10.1364/AO.57.008366>.
- [14] S. Zhao, C. Song, X. Gao, J. Lin, Quantitative analysis of Pb in soil by femtosecond-nanosecond double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Result Phys.* 15 (2019) 102736, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102736>.
- [15] Y. Wang, A. Chen, Q. Wang, D. Zhang, S. Li, Y. Jiang, M. Jin, Study of signal enhancement in collinear femtosecond-nanosecond double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Opt. Laser Technol.* 122 (2020) 105587, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105587>.
- [16] X. Xiao, S. Le Berre, D.G. Fobar, M. Burger, P.J. Skrodzki, K.C. Hartig, A.T. Motta, I. Jovanovic, Measurement of chlorine concentration on steel surfaces via fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 141 (2018) 44–52, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.01.003>.
- [17] Z. Tang, R. Zhou, Z. Hao, S. Ma, W. Zhang, K. Liu, X. Li, X. Zeng, Y. Lu, Micro-destructive analysis with high sensitivity using double-pulse resonant laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* (2019), <https://doi.org/10.1039/C9JA00072K>.
- [18] A. De Giacomo, A. De Bonis, M. Dell’Aglia, O. De Pasquale, R. Gaudiuso, S. Orlando, A. Santagata, G.S. Senesi, F. Taccogna, R. Teghil, Laser ablation of graphite in water in a range of pressure from 1 to 146 atm using single and double pulse techniques for the production of carbon nanostructures, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5123–5130, <https://doi.org/10.1021/jp109389c>.
- [19] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, D. Bruno, R. Gaudiuso, O. De Pascale, Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 805–816, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.002>.
- [20] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 723–735, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.02.001>.
- [21] P.A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1392–1401, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.08.007>.
- [22] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1907–1917, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.09.003>.
- [23] E. Tognoni, G. Cristoforetti, Basic mechanisms of signal enhancement in ns double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in gas environment, *J. Anal. At. Spectrom.* 2014 (29) (2014) 1318–1338, <https://doi.org/10.1039/C4JA00033A>.
- [24] A. Bogaerts, Z. Chen, D. Autrique, Double pulse laser ablation and laser induced breakdown spectroscopy: a modeling investigation, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 746–754, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.04.005>.
- [25] Y. Nosrati, S.H. Tavasoli, M.M. Hassanmatin, A. Safi, Study of material ablation and plasma radiation in double-pulse laser induced breakdown spectroscopy at different delay times: modeling and numerical simulation, *Phys. Plasmas* 27 (2020), 023301, <https://doi.org/10.1063/1.5132804>.
- [26] A. Bultel, V. Morel, A. Favre, G. Godard, A. Benyagoub, I. Monnet, A. Semerok, M. Dinescu, S. Markelj, P. Magaud, C. Grisolia, Towards ps-LIBS tritium measurements in W/Al materials, *Fusion Eng. Des.* 146 (Part B) (2019) 1971–1974, ISSN 0920-3796, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.079>.
- [27] J. Scaffidi, W. Pearman, J.C. Carter, S.M. Angel, Observations in collinear femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 60 (2006) 65, <https://doi.org/10.1366/000370206775382857>.
- [28] H. Amamou, A. Bois, B. Ferhat, R. Redon, B. Rossetto, M. Ripert, Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 372 (2003) 365–372, [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(02\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(02)00163-2).
- [29] D.M. Surmick, C.G. Parriger, Self-absorption corrections to hydrogen and aluminum line profiles in laser-induced plasma, in: *International Review of Atomic*

- and Molecular Physics 6, International Science Press, 2015, pp. 101–115 (ISSN: 2229-3159).
- [30] M. Cirisan, M. Cvejic, M.R. Gavrilovic, S. Jovicevic, N. Konjevic, J. Hermann, Stark broadening measurement of Al II lines in a laser-induced plasma, *J. Quant. Spectrosc. Transf.* 133 (2014) 652–662, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.10.002>.
- [31] N. Konjevic, A. Lesage, J.R. Fuhr, W.L. Wiese, Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (a critical review of selected data for the period 1989 through 2000), *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 819–927, <https://doi.org/10.1063/1.1486456>.
- [32] H.R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, McGraw Hill, New York, 1974, pp. 320–378.
- [33] A.W. Allen, M. Blaha, W.W. Jones, A. Sanchez, H.R. Griem, Stark-broadening measurement and calculations for a singly ionized aluminum line, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 477, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.11.477>.
- [34] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.7.1) [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2019, December], National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, , <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.
- [35] K.B.S. Eriksson, H.B.S. Isberg, The spectrum of atomic aluminium, Al I, *Ark. Fys. (Stockholm)* 23 (47) (1963) 527–542.
- [36] M. Okabayashi, Heating Mechanism, Electron Thermal Conductivity and Particle Diffusion Coefficient in High Electron Temperature Plasma Produced by High Power Microwave Heating in the FM-1 Spherat, Sixth European Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, 1973 (Moscow).
- [37] G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford, Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005) 722–733, <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>.
- [38] M. Ghoranneviss, S. Meshkani, M. Lafouti, Different techniques for investigation of plasma diffusion coefficient in IR-TI tokamak, *AIP Conf. Proc.* 1824 (2017), 020003, <https://doi.org/10.1063/1.4978816>.
- [39] S. Cao, M. Su, P. Ma, K. Wang, Q. Min, D. Sun, R. Cheng, T. Ying, C. Dong, Expansion dynamics and emission characteristics of nanosecond-picosecond collinear double pulse laser-induced Al plasma in air, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 242 (2020) 106773, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106773>.
- [40] G.E. Rolader, J.H. Batteh, P.V. Desai, Comparison of partition function calculations for metal plasmas, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 1101–1107, <https://doi.org/10.1063/1.342506>.
- [41] H. Sobral, R. Sangines, Comparison of plasma parameters and line emissions of laser-induced plasmas of an aluminum target using single and orthogonal double nanosecond-picosecond pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 94–95 (2014) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.02.002>.
- [42] V. Morel, A. Bultel, Theoretical study of the formation mechanism of laser-induced aluminum plasmas using Nd:YAG fundamental, second and third harmonics, *Spectrochim. Acta Part B* 94–95 (2014) 63–70, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.03.003>.
- [43] Z. Mijatovic, S. Djurovic, L. Gavanski, T. Gajo, A. Favre, V. Morel, A. Bultel, Plasma density determination by using hydrogen Balmer H $\alpha$  spectral line with improved accuracy, *Spectrochim. Acta Part B* 166 (2020) 105821, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105821>.
- [44] E. Schwartz, S. Gross, B. Fischer, I. Muri, J. Tauer, H. Kofler, E. Winter, Laser-induced optical breakdown applied for laser spark ignition, *Laser Particle Beams* 28 (2010) 109–119, <https://doi.org/10.1017/S0263034609990668>.
- [45] S. Laville, F. Vidal, T.W. Johnston, M. Chaker, B. Le Drogoff, Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences, *Phys. Plasmas* 11 (2004) 2182–2190, <https://doi.org/10.1063/1.1691454>.

---

Annexe

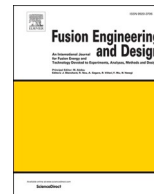
**H**

Double pulse laser-induced plasmas on W and Al by ps-LIBS : Focus on the plasma-second pulse interaction



Contents lists available at ScienceDirect

## Fusion Engineering and Design

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fusengdes](http://www.elsevier.com/locate/fusengdes)

## Double pulse laser-induced plasmas on W and Al by ps-LIBS: Focus on the plasma-second pulse interaction

Aurélien Favre<sup>a,\*</sup>, Vincent Morel<sup>a</sup>, Arnaud Bultel<sup>a</sup>, Gilles Godard<sup>a</sup>, Said Idlahcen<sup>a</sup>,  
Abdenacer Benyagoub<sup>b</sup>, Isabelle Monnet<sup>b</sup>, Alexandre Sémérok<sup>c</sup>, Maria Dinescu<sup>d</sup>,  
Sabina Markelj<sup>e</sup>, Philippe Magaud<sup>f</sup>, Christian Grisolia<sup>f</sup>

<sup>a</sup> CORIA, UMR 6614, Normandy University, 76801 Saint-Etienne du Rouvray, France

<sup>b</sup> CIMAP, UMR 6252, CEA-CNRS-ENSICAEN Normandy University, 14070 Caen Cedex 5, France

<sup>c</sup> DES, Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>d</sup> INFILPR, Str. Atomistilor, Nr. 409, 077125 Magurele, Bucharest, Romania

<sup>e</sup> JSI, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>f</sup> IRFM, CEA Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

## ARTICLE INFO

## Keywords:

LIBS  
Laser-induced plasmas  
Double pulse  
Tokamak  
Tungsten  
Beryllium

## ABSTRACT

The LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) method can be implemented to determine the multi-elemental composition of solid samples. Unfortunately, the precision of the usual LIBS configuration (single pulse) is rather low for light elements in metallic matrices. The double pulse configuration can help to overcome this difficulty. Indeed, the electron temperature and density are significantly increased by the second pulse absorbed by the plasma produced by the first pulse which leads to a higher signal-to-noise ratio. The present paper reports preliminary results in double pulse configuration on fusion-relevant materials, i.e. aluminum (considered as a beryllium surrogate) and tungsten, in the perspective of the test of this technique to measure *in situ* the hydrogen isotopes concentration of the divertor and the first wall of an ITER-like tokamak.

The plasma spectroscopic analysis is performed to derive the gain in electron density reached by the absorption of the second pulse. In parallel, the spectral absorptivity of the plasma regarding the second pulse is determined to correlate the electron density dynamics to the energy deposit. The absorption by the plasma of the second pulse is then quantified at the atomic and macroscopic scales.

### 1. Introduction

The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is the optical emission spectroscopy (OES) of laser-induced plasmas (LIP) on materials dedicated to the determination of their multi-elemental composition. The breakdown only occurs if the irradiance on the target is higher than a threshold typically  $\sim 10^{13} \text{ W m}^{-2}$  [1].

Two mechanisms are responsible for the production of the electron avalanche which leads to the plasma formation: the multiphoton ionization (MPI) and inverse bremsstrahlung (IB) elementary processes [2]. The electron temperature  $T_e$  reaches high values (40,000 K around 10 ns, 15,000 K around 100 ns for a typical nanosecond laser pulse [3], 35,000 K around 10 ns, 11,000 K around 100 ns for a typical picosecond laser pulse [4]), which leads to the increase in the electron density  $n_e$  ( $\sim 10^{26} \text{ m}^{-3}$  around 10 ns,  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  around 100 ns for a typical

nanosecond laser pulse [3],  $\sim 10^{27} \text{ m}^{-3}$  around 10 ns,  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  around 100 ns for a typical picosecond laser pulse [4]) by collisional ionization. Within the target, the bonds between particles are broken. The pressure reaches several GPa [4] which leads to the hypersonic mechanical expansion of the matter and to the formation of an intense shockwave [5]. During its expansion which contributes to the partial ionization of the background gas crossed by the shockwave, the ablated material is mixed with the surrounding gas, cools down and emits light.

Its radiance strongly depends on the ablated mass [6]. The spectroscopic analysis shows that the thermal equilibrium is reached owing to the elastic collisions at high electron density ( $n_e > 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) [7]. This significant value of  $n_e$  is the source of the plasma cooling through radiative recombination [8]. The spectroscopic emission of the LIP is well characterized by a continuum at early time followed by ionic then atomic lines.

\* Corresponding author.

E-mail address: [aurelien.favre@coria.fr](mailto:aurelien.favre@coria.fr) (A. Favre).

<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112364>

Received 16 October 2020; Received in revised form 4 February 2021; Accepted 15 February 2021

Available online 8 March 2021

0920-3796/© 2021 Published by Elsevier B.V.

The usual LIBS configuration is based on the irradiation due to a single pulse (SP). Despite its unquestionable success, SP-LIBS presents some limitations. The exploitable transitions can be characterized by a weak value of the Einstein coefficient and/or can have a significant excitation energy of the upper state preventing a sufficiently high population density under the typical LIBS plasma conditions. Using a double pulse (DP) configuration can partially overcome these difficulties by increasing  $T_e$  and  $n_e$  within the plasma. This configuration represents a serious and seducing alternative in spite of its experimental requirements demanding a high precision of the temporal (synchronization) and spatial (alignment) factors. This DP configuration has been already studied (see [9–18]) whose a very complete review is given by Babushok et al. [19].

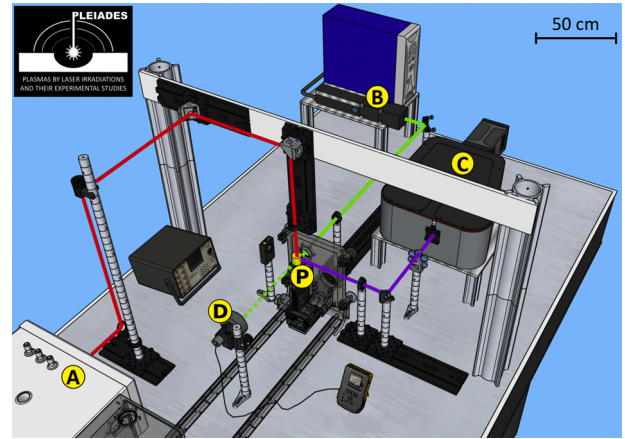
The tokamak ITER will use deuterium and tritium and will be operated in conditions leading to the formation of Be-D/T co-deposited layers. In DEMO, the direct implantation of D-T within the first wall (W) is foreseen. An *in situ* diagnostic has consequently to be elaborated to measure the D-T concentration. LIBS is therefore a relevant candidate. Since the hydrogen isotopes measurement is targeted, a DP configuration is mandatory since the required excitation is difficult.

This communication aims at partially characterizing (1) the increase in  $n_e$  resulting from the second pulse and (2) the energy absorption required by this increase in the framework of the implementation of the DP-LIBS to probe light elements such as fusion fuels (hydrogen isotopes) implanted in metallic matrices. To avoid any uncontrolled additional ablation, the second pulse is focused tangentially to the sample [20], even if a co-axial arrangement is more suitable in terms of implementation within a tokamak. The sample is made either in tungsten or in aluminum to test a divertor or a first wall material. Aluminum is chosen as a surrogate of beryllium because (1) its laser ablation [21] is similar to the one observed on beryllium [22], (2) its atomic mass is the closest to the one of beryllium among the machinable non-toxic metals and (3) aluminum is a proxy of beryllium in terms of chemistry [23] although its hydrogen retention characteristics is different [24]. Different laser double pulse delays are tested as well as different wavelengths.

## 2. Experimental setup

### 2.1. The “PLEIADES” platform

The experiments have been performed on the PLEIADES (Plasmas by LasEr IrrADIations and their Experimental Studies) platform [25] of the CORIA laboratory. Its modularity allows the study of many kinds of samples irradiated in various ways. Most of the DP experiments are based on two consecutive coaxial beams shifted in time [26]. Due to the expansion of the plasma, a decrease in density takes place. As a result, the absorptivity decreases, which leads to an additional ablation. It is therefore impossible to evaluate unambiguously the influence of the energy absorbed by the plasma. To avoid this difficulty, a perpendicular configuration has been used on PLEIADES. The first pulse follows an optical axis perpendicular to the sample and produces the ablation. The second pulse follows an optical axis parallel to the sample (see Fig. 1). Aluminum or tungsten samples are studied in ambient air at atmospheric pressure. These conditions depart significantly from the ones foreseen for future measurements within ITER using a remote handling arm. The experimental conditions are given in Table 1 where  $\lambda_i$ ,  $\bar{E}_i$ ,  $\sigma_{E_i}$ ,  $\tau_i$ ,  $d_i$ ,  $M_i^2$  are the emission wavelength, the mean pulse energy, the delivered energy standard deviation, the pulse duration, the beam diameter and the beam quality factor of the source  $i$ , respectively. Plano-convex lenses are used to focus the laser beams with  $f$ ,  $\omega$  and  $\phi_{\max}$  as focal length, beam radius at waist position and maximum energy flux density at waist position, respectively. The first laser pulse is systematically delivered by an EKSPLA PL-2251 source. The second pulse is delivered by a Q-SMART 450 laser source for the Al samples and by a Brio Ultra 100 laser source for the W samples. The spectroscopic analysis is performed by a Roper



**Fig. 1.** Schematic view of the platform PLEIADES. The EKSPLA PL-2251 laser source (A) delivers pulses along the red optical axis. After focus, these pulses produce the plasma (P) on the Al or W target located on the central (xyz)-stage holder. The second laser source (B) delivers pulses along the green axis. The second beam is focused in the plasma whose spectroscopic analysis is performed by the spectrometer (C) on the purple axis. The energy transmitted by the plasma is measured by the high laser power and energy meter (D). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 1**  
Experimental conditions.

Sample	Al	W
Composition (% mol. frac.)	Al: 95, Cu: 4 Mg: 0.5, Mn: 0.5 Fe, Si, Cr, Zn, Ti: traces	W > 99.99, C > 10 <sup>-5</sup> Al, Ca, Fe, Mg, Mo, Si < 10 <sup>-5</sup> Ni < 10 <sup>-6</sup>
1st pulse optical axis	$\lambda_{1,Al}$ = 1064 nm	$\lambda_{1,W}$ = 1064 nm
	$\bar{E}_{1,Al}$ = 20.00 mJ	$\bar{E}_{1,W}$ = 14.00 mJ
	$\sigma_{E_{1,Al}}$ < 1%	$\sigma_{E_{1,W}}$ < 1%
	$\tau_{1,Al}$ = 30 ps	$\tau_{1,W}$ = 30 ps
	$d_{1,Al}$ = 5 mm	$d_{1,W}$ = 5 mm
	$M_{1,Al}^2 \approx 2$	$M_{1,W}^2 \approx 2$
	$f_{1,Al}$ = 125 mm	$f_{1,W}$ = 100 mm
	$\omega_{1,Al} \approx 34 \mu\text{m}$	$\omega_{1,W} \approx 27 \mu\text{m}$
	$\phi_{\max 1,Al} \approx 3.5 \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$	$\phi_{\max 1,W} \approx 3.8 \times 10^{17} \text{ W m}^{-2}$
	$\lambda_{2,Al}$ = 532 nm	$\lambda_{2,W}$ = 532 nm
2nd pulse optical axis	$\bar{E}_{2,Al}$ = 15.70 mJ	$\bar{E}_{2,W}$ = 53.00 mJ
	$\sigma_{E_{2,Al}}$ < 6%	$\sigma_{E_{2,W}}$ < 2.5%
	$\tau_{2,Al}$ = 5 ns	$\tau_{2,W}$ = 6 ns
	$d_{2,Al}$ = 6.5 mm	$d_{2,W}$ = 5 mm
	$M_{2,Al}^2 \approx 2$	$M_{2,W}^2 \approx 2$
	$f_{2,Al}$ = 150 mm	$f_{2,W}$ = 150 mm
	$\omega_{2,Al} \approx 16 \mu\text{m}$	$\omega_{2,W} \approx 14 \mu\text{m}$
	$\phi_{\max 2,Al} \approx 7 \times 10^{15} \text{ W m}^{-2}$	$\phi_{\max 2,W} \approx 3 \times 10^{16} \text{ W m}^{-2}$
	PI-MAX 4 Hbf (320 nm < $\lambda$ < 710 nm)	PI-MAX 4 V-UV (190 nm < $\lambda$ < 520 nm)
	2400 grooves mm <sup>-1</sup>	3600 grooves mm <sup>-1</sup>
Acquisition	10 $\mu\text{m}$ slit	10 $\mu\text{m}$ slit
	Resolving power 0.06 nm at 435 nm	Resolving power 0.04 nm at 435 nm

SCT-320 spectrometer (focal length  $f = 320$  mm, aperture  $f/4.6$ ) on the entrance slit of which the plasma image is  $Ma = 1.6$  times magnified. This spectrometer is equipped with a PI MAX 4 iCCD camera. The absorption of the second pulse is measured by a high laser power and energy meter (Ophir Nova II) located beyond the plasma on the second optical axis.

## 2.2. Experimental protocol

The absorption of the second pulse by the plasma is controlled by

- the distance  $H$  between the surface of the sample and the optical axis of the second pulse. This distance is accurately deduced from (1) the plasma image obtained with the spectrometer used at the 0 order, (2) the elementary pixel size of the camera and (3) the magnification  $Ma$ ,
- the time delay  $\Delta t_{1-2}$  between the two laser pulses monitored by a low jitter delay generator (BNC 577) and a fast photodiode sensitive to the plasma radiance.

## 3. Results

### 3.1. Electron density evolution during the absorption process

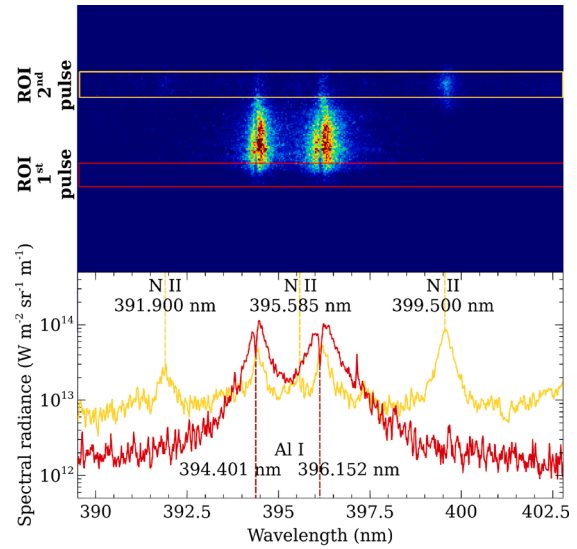
The values  $H = 1.62 \mu\text{m}$  and  $\Delta t_{1-2} = 350 \text{ ns}$  have been chosen. Two regions of interest (ROIs) of 50 rows of pixels on the sensor of the camera are used. This choice of 50 rows (corresponding to a height of  $400 \mu\text{m}$  in the plasma) centered on the first and second pulse optical axis enables the analysis of a quasi-uniformly emitting plasma region.

Spectroscopic images are recorded. They give the intensity as a function of the wavelength as abscissa and distance from the sample as ordinate. Two spectroscopic images are displayed for  $t = 380 \text{ ns}$  on the top of Fig. 2a and b. They have been obtained 30 ns after the absorption of the second pulse. At the bottom of these images, the resulting spectra are displayed according to the binning considered from the colored frames. The red spectra correspond to the plasma in the vicinity of the sample, therefore not reheated by the second pulse. Conversely, the yellow spectra correspond to the plasma farther from the sample precisely located on the second optical axis, therefore reheated by the second pulse. The resulting comparison clearly puts forward the increase in the Stark broadening of the lines due to the increase in the electron density.

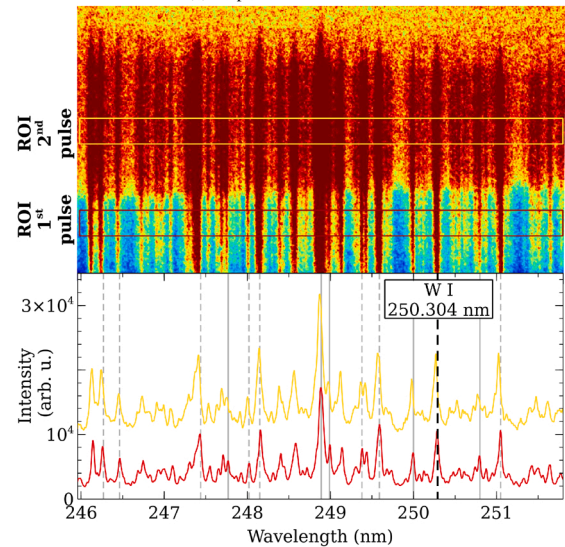
For aluminum (Fig. 2a), the spectra exhibit the Al I resonance doublet (lines at 394.401 and 396.156 nm), and the N II lines at 391.900, 395.585 and 399.500 nm. The nitrogen emission is due to the post-shockwave relaxation in the ambient air. The reheating obtained by the second pulse is clearly observed since the N II 391.900 and 399.500 nm lines are not observed close to the sample assuming a short time scale for the nitrogen diffusion until the sample. It is also interesting to note the absorption due to the plasma cold edge leading on the spectra to a strong depletion of the spectral radiance of the Al I resonance doublet at the center wavelength [27]. For the analysis, other lines in complementary spectral regions such as the Al II line at 466.306 nm have been investigated.

For tungsten (Fig. 2b), numerous lines are observed on the [246, 252] nm spectral range. Among them, the W I line at 250.304 nm remains Lorentzian and isolated. The other lines cannot be identified unambiguously. It is interesting to note that a high purity tungsten sample is used (Table 1) for which the C mole fraction  $x(\text{C})$  is of the order of  $10^{-5}$ . Despite the reheating by the second pulse, the well-known high Einstein coefficient C I line at 247.856 nm is not observed in the spectra. This approximately corresponds to the limit of detection of 10 ppm in order of magnitude already reported by Mohamed [28]. Therefore the other lines can be certainly ascribed to other W I or W II lines. The absorption of the second pulse is clearly observed on the spectral images. Indeed, the tungsten lines are further broadened in the absorption region. Since the energy of the second pulse ( $\bar{E}_{2,W} = 53 \text{ mJ}$ ) is high enough to produce the air breakdown at atmospheric pressure, a strong background remains visible above the W lines.

The detailed analysis of the previous spectra has been performed in the region of the absorption of the second pulse for the Al and W samples. This analysis is based on the measurement of the full width at half maximum (FWHM) of the lines in the absence of absorption. The con-



(a) Al plasma at  $t = 380 \text{ ns}$



(b) W plasma at  $t = 380 \text{ ns}$

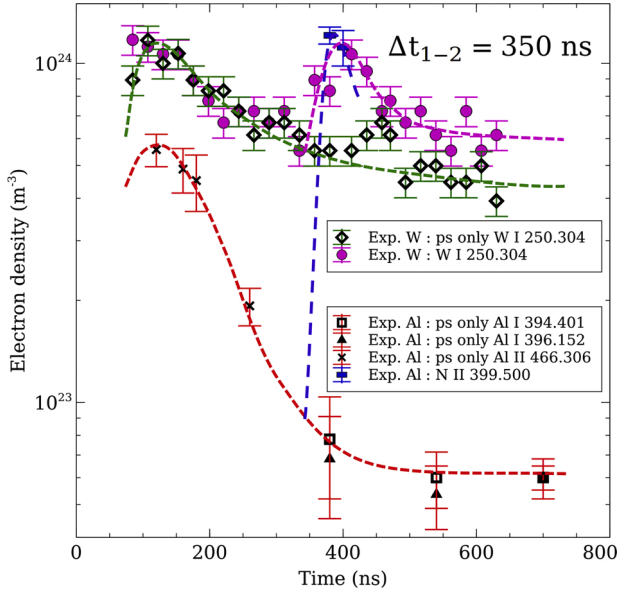
**Fig. 2.** ROIs and associated spectra at  $t = 380 \text{ ns}$  after the production of the plasma by the first pulse at  $t = 0$ . The plasma is reheated by the second pulse in the conditions  $(H, \Delta t_{1-2}) = (1.62, 350 \text{ ns})$ . The red frames and spectra correspond to the plasma emission close to the sample (along the first optical axis). The yellow frames and spectra correspond to the reheated plasma emission (along the second optical axis). For W, the atomic transitions are indicated by dashed lines and the ionic transitions by continuous lines. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

cerned broadening is mainly due to the Stark effect. Since the Stark broadening parameter is a weak function of  $T_e$ , a value of  $\sim 10,000 \text{ K}$  has been considered. For Al, the resonance doublet is exploited for  $t > 380 \text{ ns}$  [29]. Otherwise Al II and nitrogen lines are used. With the Stark impact parameter  $\omega_{ki}$  reported in the literature [30], the electron density can be determined. For W, the determination of  $n_e$  is more tricky. Since no value of  $\omega_{ki}$  is reported in the literature for the lines belonging to the [246, 252] nm spectral range, the electron density has been derived from a usual correlation used by Fantoni et al. [31] and Farid et al. [32]. Table 2 summarizes the characteristics of the lines studied. The resulting temporal evolution of  $n_e$  is derived and displayed in Fig. 3.

From a quantitative point of view, the obtained values are in good agreement with those reported by Farid et al. [32] and Sobral et al. [33]

**Table 2**  
Lines and related transitions (referenced in [36]) used along the present study.

Line	Transition $l-k$	$\lambda_{ki}$ (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$g_i - g_k$	$E_i$ (eV) – $E_k$ (eV)	$\omega_{ki}$ (nm)	Ref. for $\omega_{ki}$
W I	$5d^4 6s^2$ – Unknown	250.304	–	11 – 11	1.868 – 6.820	Usual correlation	[31,32]
Al I	$3s^2 3p^2 P_{1/2}^o - 3s^2 4s^2 S_{1/2}$	394.401	$4.99 \times 10^7$	2 – 2	0.000 – 3.143	$1.54 \times 10^{-2}$	[30]
Al I	$3s^2 3p^2 P_{3/2}^o - 3s^2 4s^2 S_{1/2}$	396.152	$9.85 \times 10^7$	4 – 2	0.014 – 3.143	$1.54 \times 10^{-2}$	[30]
N II	$2s^2 2p 3s^1 P_1^o - 2s^2 2p 3p^1 D_2$	399.500	$1.22 \times 10^8$	3 – 5	18.497 – 21.600	$2.80 \times 10^{-2}$	[34]
Al II	$3p^2 ^1 D_2 - 3s 4p^1 P_1^o$	466.306	$5.81 \times 10^7$	5 – 3	10.598 – 13.256	$6.15 \times 10^{-2}$	[35]



**Fig. 3.** Time evolutions of the electron density  $n_e$  for the aluminum (red) and tungsten (green) samples in SP experiments. Evolutions obtained in DP are displayed in blue and in purple for the Al and W samples. The different trends are given in dashed lines. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

for the aluminum and tungsten samples, respectively. Fig. 3 enables the direct comparison between aluminum and tungsten in terms of  $n_e$  dynamics. The one observed for aluminum is much faster than the one observed for tungsten. In addition, the values obtained for tungsten are higher than those obtained for aluminum. This is mainly due to the atomic mass higher for tungsten which prevents a plasma expansion as fast as the one of the aluminum plasma. The absorption of the second pulse by the plasma leads to a significant electron temperature increase by IB [32] which induces an additional ionization phase under electron-induced collisions, i.e. a jump in the electron density. Fig. 3 shows that this jump is  $\Delta n_e^{Al} \approx 1.11 \times 10^{24} m^{-3}$  and  $\Delta n_e^W \approx 0.49 \times 10^{24} m^{-3}$  for the Al and W samples, respectively. Calculations performed at thermodynamic equilibrium show that the  $n_e$  values obtained after absorption correspond to a saturation level of  $\sim 1.25 \times 10^{24} m^{-3}$  for which the complete ionization is reached by formation of monocharged ions. This is confirmed by the irradiance of the second laser pulse in the case of tungsten four times higher than for the case of aluminum which does not significantly change the maximum electron density observed just after the absorption.

### 3.2. Plasma spectral absorptivity for the aluminum samples

Since the electron density jump  $\Delta n_e$  results from IB, the second laser beam crossing the plasma is attenuated. The plasma absorptivity has been therefore studied, but for aluminum samples only. The experimental conditions are listed in Table 1 except the wavelength  $\lambda_{2,Al}$  and

the mean energy  $\bar{E}_{2,Al}$  of the second pulse whose values are changed (see Table 3). Conversely to Section 3.1, the influence of  $\Delta t_{1-2}$  and  $H$  is studied.

Fig. 4 displays typical measurements obtained with the high laser power and energy meter for  $\sim 2340$  pulses for each experiment  $j$  at  $\lambda_{2,Al} = 1064$  nm. A statistical treatment is performed to determine the averaged value, and the upper mean and lower mean values with respect to the averaged one to estimate the deviation. These values are reported on Fig. 4 with colored bars. Experiments  $j = 4, 5$  and  $6$  strongly differ from the other ones because (1) the averaged value is close to the value delivered by the laser source without plasma and (2) strong fluctuations take place. This behaviour is observed because the second optical axis in these cases is too far from the sample for the chosen time delay  $\Delta t_{1-2}$  to intercept the plasma produced on the sample by the first laser pulse. Nevertheless, the expansion is sometimes fast enough to enable the absorption of the second laser pulse, which explains the significant fluctuations.

The spectral absorptivity  $\alpha_j^{\lambda_{2,Al}}$  and the related standard deviation are derived. Table 3 reports the results. The abovementioned fluctuations explain the uncertainty on the absorptivity which sometimes exceeds the averaged value for the experiments  $j = 4, 5$  and  $6$ . As a result, only experiments  $j = 1, 2$  and  $3$  can be directly interpreted. First, the spectral absorptivity increases with the wavelength. This is the direct result of the absorption process driven by the IB elementary process whose cross section depends on  $\lambda_{2,Al}^3$ . Second, the absorptivity decreases by increasing the time delay  $\Delta t_{1-2}$ . In this case, the second laser beam intercepts a lower amount of atoms due to the plasma expansion, which leads to a lower absorption. The choice of  $\Delta t_{1-2}$ ,  $H$  and the focal length of the lens used to intercept the plasma is then crucial in terms of absorption efficiency.

### 3.3. Estimate of the H, D or T limit of detection in W

We have previously mentioned that the absence of the C I line at 247.856 nm is the result of the too low mole fraction  $x(C) \sim 10^{-5}$  in the sample. We can derive an estimate of the minimum mole fraction of H, D or T in W to observe the  $H_\alpha$  main line in case of H in the spectrum. Assuming (1) a plasma in local thermodynamic equilibrium and (2) an optically thin transition due to the weakness of the mole fraction  $x(\eta)$  of the species  $\eta$ , the spectral radiance of a line corresponding to the transition  $ki$  is

$$L_{ki}(\eta) = \frac{A_{ki}(\eta)}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ki}(\eta)} \frac{g_k(\eta)}{Z(\eta, T)} e^{-\frac{E_k(\eta)}{k_B T}} x(\eta) \frac{p}{k_B T} \quad (1)$$

where  $Z(\eta, T)$  is the partition function of  $\eta$  at temperature  $T$  and  $p$  the plasma pressure. As a result, if we assume that the C line at 247.856 nm is just at the limit in terms of detection, the mole fraction of H allowing the observation of the  $H_\alpha$  line is such that

$$x(H) > \frac{A_{ki}(C)}{A_{ki}(H)} \frac{\lambda_{ki}(H)}{\lambda_{ki}(C)} \frac{g_k(C)}{g_k(H)} \frac{Z(H, T)}{Z(C, T)} e^{-\frac{E_k(C) - E_k(H)}{k_B T}} x(C) \quad (2)$$

The plasma temperature in single pulse is around 10,000 K [4]. We have assumed that the plasma temperature is increased by 1500 K as reported in [33] in similar conditions. Using the NIST database [36], we



Table 3

Experiment number  $j$  and associated values of the plasma spectral absorptivities  $\alpha_j^{\lambda_{2,Al}}$ .

Experiment number $j$	1	2	3	4	5	6
$H$ (mm)	0.62	0.62	0.62	1.62	1.62	1.62
$\Delta t_{1-2}$ (ns)	150	250	350	150	250	350
$\lambda_{2,Al} = 355$ nm $\bar{E}_{2,Al} = 14.72 \pm 0.82$ mJ						
$\alpha_j^{355\text{ nm}}$	$0.45 \pm 0.05$	$0.34 \pm 0.06$	$0.31 \pm 0.04$	$0.04 \pm 0.11$	$0.10 \pm 0.14$	$0.21 \pm 0.09$
$\lambda_{2,Al} = 532$ nm $\bar{E}_{2,Al} = 15.70 \pm 0.91$ mJ						
$\alpha_j^{532\text{ nm}}$	$0.53 \pm 0.06$	$0.40 \pm 0.08$	$0.38 \pm 0.11$	$0.26 \pm 0.22$	$0.44 \pm 0.14$	$0.35 \pm 0.12$
$\lambda_{2,Al} = 1064$ nm $\bar{E}_{2,Al} = 20.08 \pm 0.21$ mJ						
$\alpha_j^{1064\text{ nm}}$	$0.69 \pm 0.03$	$0.59 \pm 0.03$	$0.45 \pm 0.09$	$0.16 \pm 0.19$	$0.17 \pm 0.19$	$0.23 \pm 0.21$

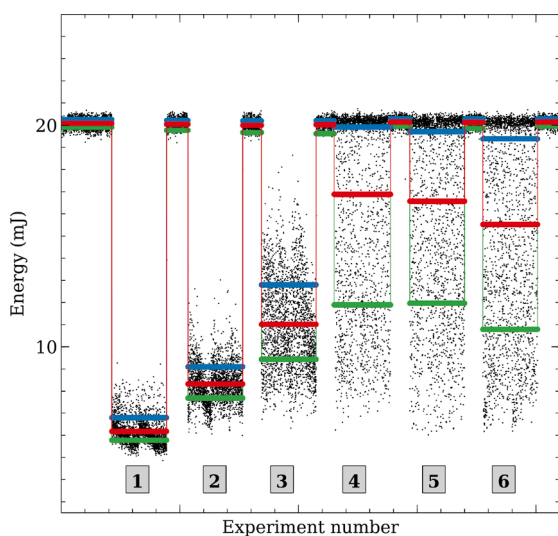


Fig. 4. Energy measured on the second optical axis beyond the plasma for the wavelength  $\lambda_{2,Al} = 1064$  nm. Each point stands for a laser pulse. The upper points correspond to the direct measurement of the energy of the second laser pulse at  $\bar{E}_{2,Al} = 20.08 \pm 0.21$  mJ when the plasma is not produced (the first laser source is then switched off). The red, blue and green bars correspond to the averaged, upper mean and lower mean values, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

have  $x(H) > 10^{-5}$  to  $10^{-4}$ . Of course, this calculation does not take into account (1) the possible departure from equilibrium, (2) the significant broadening of the line leading to a maximum difficult to clearly observe in the spectra and (3) the perturbation due to other W lines around 656 nm. It must be considered with caution.

#### 4. Conclusion

In the framework of the future implementation of the double pulse LIBS diagnostic for the fuel measurement within the first wall and the divertor of a tokamak, a crossed comparison of the electron density evolution between laser-induced plasmas obtained on aluminum and tungsten samples has been performed in air at atmospheric pressure in a perpendicular configuration. The tungsten plasma electron density is higher at any time than the electron density of the aluminum plasma and decreases more slowly. Despite a four times higher irradiance of the tungsten plasma by the second pulse, the resulting maximum electron density remains very close to the one obtained for aluminum. This suggests a saturation effect, confirmed by theoretical calculations based on the assumption of thermodynamic equilibrium. This conclusion is supported by the measurement of the spectral absorptivity of the second pulse by the plasma. This absorptivity never equals unity. Moreover, this

parameter decreases when the time of the second pulse is delayed, therefore when the plasma density is lower. The absorption consequently presents its own limitations and simply increasing the irradiance does not necessarily lead to a higher absorption efficiency.

Future experiments will be performed at lower irradiance for tungsten to enable a more direct comparison with aluminum. In addition, experiments will be performed in collinear configuration to enhance the absorption. They will be performed at a reduced pressure of  $\sim 100$  Pa in inert gas to be close to the foreseen conditions of inspection using remote handling arms. Their purpose will be to put in evidence the minimum time delay between the two pulses without over ablation of the sample to maximize the plasma reheating.

#### Authors' contribution

Aurélien Favre: investigation, writing; Vincent Morel and Arnaud Bultel: supervision; Gilles Godard, Said Idlahcen, Abdenacer Benyagoub, Isabelle Monnet, Alexandre Sémérok, Maria Dinescu and Sabina Markelj: resources; Philippe Magaud and Christian Grisolia: funding acquisition.

#### Conflict of interest

None declared.

#### Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

#### Acknowledgments

We thank the TRANSAT project funded by the Euratom Research and Training Programme 2014–2018 under grant agreement no. 754586. This work has been carried out within the framework of the French Federation for Magnetic Fusion Studies (FR-FCM) and of the Eurofusion Consortium, and has received funding from the Euratom Research and Training Programme 2014–2018 and 2019–2020 under grant agreement no. 633053. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission. We also thank the French *Agence Nationale de la Recherche* LabEx EMC3 through the projects PICOLIBS and PTOLEMEE (Grant no. ANR-10-LABX-09-01), and the Normandy Region (Réseau d'Intérêt Normand – Label d'excellence). This work has been also partially financed by the Normandy Region, France and the European Regional Development Fund (ERDF) of the European Union, ZEOMETHYL project.

#### References

- [1] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] D.I. Rosen, D.E. Hastings, G.M. Weyl, Coupling of pulsed 0.35  $\mu$  laser radiation to titanium alloys, *J. Appl. Phys.* 53 (8) (1982) 5882–5890, <https://doi.org/10.1063/1.331429>.

- [3] A. Bogaerts, Z. Chen, Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: a numerical modeling investigation, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1280–1307, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.06.009>.
- [4] V. Morel, A. Bultel, J. Annaloro, C. Chambrelan, G. Edouard, C. Grisolia, Dynamics of a femtosecond/picosecond laser-induced aluminum plasma out of thermodynamic equilibrium in a nitrogen background gas, *Spectrochim. Acta Part B* 103–104 (2015) 112–123, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.11.014>.
- [5] M. Boueri, M. Baudelet, J. Yu, X. Mao, S.S. Mao, R. Russo, Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9566–9571, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.088>.
- [6] A. Semerok, C. Dutouquet, Ultrashort double pulse laser ablation of metals, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 501–505, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.115>.
- [7] J. Hermann, C. Vivien, A.P. Carricato, C. Boulmer-Leborgne, A spectroscopic study of laser ablation plasma from Ti, Al and C, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 645–649, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00719-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00719-8).
- [8] J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger, Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1033–1039, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.05.009>.
- [9] Y. He, X. Liu, Y. Lv, F. Liu, J. Peng, T. Shen, Y. Zhao, Y. Tang, S. Luo, Quantitative analysis of nutrient elements in soil using single and double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Sensors* 18 (2018) 1526, <https://doi.org/10.3390/s18051526>.
- [10] C.R. Bhatt, D. Hartzler, J.C. Jain, D.L. McIntyre, Evaluation of analytical performance of double pulse laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of rare earth elements, *Opt. Laser Technol.* 126 (2020) 106110, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106110>.
- [11] M. Cui, Y. Deguchi, Z. Wang, S. Tanaka, Y. Fujita, S. Zhao, Improved analysis of manganese in steel samples using collinear long-short double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Appl. Spectrosc.* 73 (2019) 152–162, <https://doi.org/10.1177/0003702818803943>.
- [12] D. Sun, Y. Ma, Y. Wang, M. Su, Q. Lu, C. Dong, Limits of detection for aluminum-based alloys by spatially resolved single- and double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Methods* (2018), <https://doi.org/10.1039/C8AY00596F>.
- [13] H. Shakeel, S.U. Haq, Q. Abbas, A. Nadeem, V. Palleschi, Quantitative analysis of Ge/Si alloys using double-pulse calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 146 (2018) 101–105, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.008>.
- [14] G. Nicolodelli, P.R. Villas-Boas, C.R. Menegatti, G.S. Senesi, D.V. Magalhaes, D. De Souza, B.M.B.P. Milori, B.S. Marangoni, Determination of Pb in soils by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy assisted by continuum wave-diode laser-induced fluorescence, *Appl. Opt.* 57 (2018) 8366–8372, <https://doi.org/10.1364/AO.57.008366>.
- [15] S. Zhao, C. Song, X. Gao, J. Lin, Quantitative analysis of Pb in soil by femtosecond-nanosecond double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Results Phys.* 15 (2019) 102736, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102736>.
- [16] Y. Wang, A. Chen, Q. Wang, D. Zhang, S. Li, Y. Jiang, M. Jin, Study of signal enhancement in collinear femtosecond-nanosecond double pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Opt. Laser Technol.* 122 (2020) 105587, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105587>.
- [17] X. Xiao, S. Le Berre, D.G. Fobar, M. Burger, P.J. Skrodzki, K.C. Hartig, A.T. Motta, I. Jovanovic, Measurement of chlorine concentration on steel surfaces via fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 141 (2018) 44–52, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.01.003>.
- [18] Z. Tang, R. Zhou, Z. Hao, S. Ma, W. Zhang, K. Liu, X. Li, X. Zeng, Y. Lu, Micro-constructive analysis with high sensitivity using double-pulse resonant laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* (2019), <https://doi.org/10.1039/C9JA00072K>.
- [19] V.I. Babushok, F.C. DeLucia, J.L. Gottfried, C.A. Munson, A.W. Miziolek, Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 999, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.09.003>.
- [20] Y. Nosrati, S.H. Tavasoli, M.M. Hassanimatin, A. Safi, Study of material ablation and plasma radiation in double-pulse laser induced breakdown spectroscopy at different delay times: modeling and numerical simulation, *Phys. Plasmas* 27 (2020) 023301, <https://doi.org/10.1063/1.5132804>.
- [21] M. Watanabe, E. Hotta, T. Yabe, Time-resolved measurement of ablation from ns-laser-heated aluminum and comparison with simulation, *Proceedings of SPIE* 4423, Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-10) (2001) 165–171, <https://doi.org/10.1117/12.431218>.
- [22] J.L. Bobin, Y.A. Durand, Ph.P. Langer, G. Tonon, Shock-wave generation in rarefied gases by laser impact on beryllium targets, *J. Appl. Phys.* 39 (9) (1968) 4184–4189, <https://doi.org/10.1063/1.1656945>.
- [23] L. Marot, C. Linsmeier, B. Eren, L. Moser, R. Steiner, E. Meyer, Can aluminum or magnesium be a surrogate for beryllium: a critical investigation of their chemistry, *Fusion Eng. Des.* 88 (2013) 1718–1721, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.04.040>.
- [24] C. Quiros, J. Mougenot, G. Lombardi, M. Redolfi, O. Brinza, Y. Charles, A. Michau, K. Hassouni, Blister formation and hydrogen retention in aluminum and beryllium: a modeling and experimental approach, *Nucl. Mater. Energy* (2017) 1178–1183, <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.12.036>.
- [25] A. Bultel, V. Morel, A. Favre, G. Godard, A. Benyagoub, I. Monnet, A. Semerok, M. Dinescu, S. Markelj, P. Magaud, C. Grisolia, Towards ps-LIBS tritium measurements in W/Al materials, *Fusion Eng. Des.* 146 (2019) 1971–1974, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.079>.
- [26] J. Scaffidi, W. Pearman, J.C. Carter, S.M. Angel, Observations in collinear femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 60 (2006) 65, <https://doi.org/10.1366/000370206775382857>.
- [27] H. Amamou, A. Bois, B. Ferhat, R. Redon, B. Rossetto, M. Ripert, Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 372 (2003) 365–372, [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(02\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(02)00163-2).
- [28] W.T.Y. Mohamed, Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera, *Opt. Laser Technol.* 40 (1) (2008) 30, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2007.04.004>.
- [29] D.M. Surmick, C.G. Parriger, Self-absorption corrections to hydrogen and aluminum line profiles in laser-induced plasma, *Int. Rev. At. Mol. Phys.* 6 (2015) 101–115. International Science Press, ISSN:2229-3159.
- [30] H.R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, McGraw Hill, New York, 1974, pp. 320–378.
- [31] R. Fantoni, S. Almaviva, L. Caneve, F. Colao, G. Maddaluno, P. Gasior, M. Kubkowska, Hydrogen isotope detection in metal matrix using double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 129 (2017) 8–13, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.12.008>.
- [32] N. Farid, C. Li, H. Wang, H. Ding, Laser-induced breakdown spectroscopic characterization of tungsten plasma using the first, second, and third harmonics of an Nd:YAG laser, *J. Nucl. Mater.* 433 (1–3) (2013) 80–85, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.002>.
- [33] H. Sobral, R. Sangines, Comparison of plasma parameters and line emissions of laser-induced plasmas of an aluminum target using single and orthogonal double nanosecond/picosecond pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 94–95 (2014) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.02.002>.
- [34] N. Konjevic, A. Lesage, J.R. Fuhr, W.L. Wiese, Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (a critical review of selected data for the period 1989 through 2000), *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 819–927, <https://doi.org/10.1063/1.1486456>.
- [35] A.W. Allen, M. Blaha, W.W. Jones, A. Sanchez, H.R. Griem, Stark-broadening measurement and calculations for a singly ionized aluminum line, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 477, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.11.477>.
- [36] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (Ver. 5.7.1), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2019, <https://doi.org/10.18434/T4W30F> (Online). Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2019, December].



---

# Bibliographie



## Bibliographie

- [1] Abella, A. P. and Soriano, M. N. (2019). Detection and visualization of water surface three-wave resonance via a synthetic Schlieren method. *Phys. Scr.*, 94(3) :034006. p. 44.
- [2] Aguilera, J. A. and Aragón, C. (1999). A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure. *Appl. Phys. A*, 69 :475–478. p. 77.
- [3] Aguilera, J. A. and Aragón, C. (2004). Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochim. Acta B*, 59 :1861–1876. p. 60.
- [4] Aguilera, J. A., Aragón, C., and Peñalba, F. (1998). Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Appl. Surf. Sci.*, 127–129 :309–314. p. 71.
- [5] Aguilera, J. A., Bengoechea, J., and Aragón, C. (2004). Spatial characterization of laser induced plasmas obtained in air and argon with different laser focusing distances. *Spectrochim. Acta B*, 59(4) :461–469. p. 71.
- [6] Alexandropoulos, N. G. and Cohen, G. G. (1974). Crystals for stellar spectrometers. *Appl. Spectrosc.*, 28(2) :155–164. p. 50.
- [7] Alimov, V. K., Tyburska-Püschel, B., Hatano, Y., Roth, J., Isobe, K., Matsuyama, M., and Yamanishi, T. (2012). The effect of displacement damage on deuterium retention in ITER-grade tungsten exposed to low-energy, high-flux pure and helium-seeded deuterium plasmas. *J. Nucl. Mater.*, 420(1-3) :370–373. p. 85.
- [8] Allen, A. W., Blaha, M., Jones, W. W., Sanchez, A., and Griem, H. R. (1975). Stark-broadening measurement and calculations for a singly ionized aluminum line. *Phys. Rev. A*, 11 :477–479. pp. 232 et 241.
- [9] Almaviva, S., Caneve, L., Colao, F., Gasior, P., Kubkowska, M., Łeppek, M., and Maddaluno, G. (2015). Double pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy measurements on ITER-like samples. In *Fusion Eng. Des.* p. 92.
- [10] Almaviva, S., Caneve, L., Colao, F., Maddaluno, G., and Fantoni, R. (2021). Accessory laboratory measurements to support quantification of hydrogen isotopes by in-situ LIBS from a robotic arm inside a fusion vessel. *Spectrochim. Acta B*, 181 :106230. pp. 87 et 88.
- [11] Amoruso, S. (1999). Modeling of UV pulsed-laser ablation of metallic targets. *Appl. Phys. A*, 69(3) :323–332. p. 43.
- [12] Amoruso, S., Ausanio, G., Barone, A. C., Bruzzese, R., Gragnaniello, L., Vitiello, M., and Wang, X. (2005). Ultrashort laser ablation of solid matter in vacuum : A comparison between the picosecond and femtosecond regimes. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 38(20) :L329–L338. p. 42.
- [13] Amoruso, S., Bruzzese, R., Spinelli, N., and Velotta, R. (1999). Characterization of laser-ablation plasmas. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32 :131–172. p. 69.
- [14] Annaloro, J. (2013). *Modèles collisionnels-radiatifs appliqués aux situations d'entrée atmosphériques martienne et terrestre*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, France. pp. 101, 123 et 124.
- [15] Aragón, C. and Aguilera, J. A. (2008). Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods. *Spectrochim. Acta B*, 63(9) :893–916. p. 61.
- [16] Aragón, C. and Aguilera, J. A. (2014). CSigma graphs : A new approach for plasma characterization in laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 149 :90–102. p. 62.
- [17] Aragón, C. and Aguilera, J. A. (2015). Quantitative analysis by laser-induced breakdown spectroscopy based on generalized curves of growth. *Spectrochim. Acta B*, 110 :124–133. p. 62.
- [18] Aragón, C., Bengoechea, J., and Aguilera, J. A. (2001). Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta B*, 56(6) :619–628. p. 62.
- [19] Arba-Mosquera, S. and de Ortueta, D. (2008). Geometrical analysis of the loss of ablation efficiency at non-normal incidence. *Opt. Express*, 16(6) :3877–3895. p. 43.

- [20] Auriel, T. (2021). <https://transparency.entsoe.eu/> et <https://gitlab.com/ThomasAuriel/BotElectricity>. p. 27.
- [21] Babushok, V. I., DeLucia, F. C., Gottfried, J. L., Munson, C. A., and Miziolek, A. W. (2006). Double pulse laser ablation and plasma : Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochim. Acta -B*, 61(9) :999–1014. p. 91.
- [22] Balden, M., Mayer, M., Bliewert, B., Bernard, E., Diez, M., Firdaouss, M., Missirlian, M., Pégourié, B., Richou, M., Roche, H., Tsitrone, E., Martin, C., Hakola, A., and the WEST Team (2021). Erosion and redeposition patterns on entire erosion marker tiles after exposure in the first operation phase of WEST. *Phys. Scr.*, 96(124020). pp. 28 et 202.
- [23] Bastiaans, G. J. and Mangold, R. A. (1985). The calculation of electron density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra. *Spectrochim. Acta B*, 40(7) :885–892. p. 61.
- [24] Behn, R., Dicken, D., Hackmann, J., Salito, S. A., Siegrist, M. R., Krug, P. A., Kjelberg, I., Duval, B., Joye, B., and Pochelon, A. (1989). Ion temperature measurement of tokamak plasmas by collective Thomson scattering of D<sub>2</sub>O laser radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :2833–2836. p. 59.
- [25] Blazy, P. and Jdid, E.-A. (2005). Métallurgie du béryllium. *Techniques de l'Ingénieur*, M2366V1 :2–19. p. 83.
- [26] Bogaerts, A., Chen, Z., and Autrique, D. (2008). Double pulse laser ablation and laser induced breakdown spectroscopy : A modeling investigation. *Spectrochim. Acta B*, 63(7) :746–754. p. 43.
- [27] Bonse, J., Baudach, S., Krüger, J., Kautek, W., and Lenzner, M. (2002). Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology. *Appl. Phys. A*, 74 :19–25. p. 72.
- [28] Bonse, J., Geuss, M., Baudach, S., Sturm, H., and Kautek, W. (1999). The precision of the femtosecond-pulse laser ablation of TiN films on silicon. *Appl. Phys. A*, 69 :399–402. p. 42.
- [29] Bonse, J., Wrobel, J. M., Krüger, J., and Kautek, W. (2001). Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air. *Appl. Phys. A*, 72 :89–94. p. 72.
- [30] Borchert, H., Darée, K., and Hugenschmidt, M. (2005). Plasma formation during the interaction of picosecond and nanosecond laser pulses with BK7 glass. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38(2) :300–305. p. 45.
- [31] Born, M., Wolf, E., Bhatia, A. B., Clemmow, P. C., Gabor, D., Stokes, A. R., Taylor, A. M., Wayman, P. A., and Wilcock, W. L. (1999). *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press, 7 edition. p. 50.
- [32] Boueri, M., Baudelet, M., Yu, J., Mao, X., Mao, S., and Russo, R. (2009). Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer. *Appl. Surf. Sci.*, 255(24) :9566–9571. pp. 29, 47 et 69.
- [33] Boulos, M. I., Fauchais, P., and Pfender, E. (1994). *Thermal Plasmas Fundamentals and Applications Vol. 1*. Springer. pp. 124, 125 et 126.
- [34] Brayton, R. K., Gustavson, F. G., and Hachtel, G. D. (1972). A new efficient algorithm for solving differential-algebraic systems using implicit backward differentiation formulas. *Proceedings of the IEEE*, 60(1) :98–108. p. 106.
- [35] Bredice, F., Borges, F. O., Sobral, H., Villagran-Muniz, M., Di Rocco, H. O., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Pardini, L., Salvetti, A., and Tognoni, E. (2006). Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in Laser Induced Breakdown Spectroscopy measurements. *Spectrochim. Acta B*, 61(12) :1294–1303. p. 63.
- [36] Brown, P. N., Byrne, G. D., and Hindmarsh, A. C. (1989). VODE : A variable-coefficient ODE solver. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 10(5) :1038–1051. p. 139.
- [37] Bücher, K., Bruns, J., and Wagemann, H. G. (1994). Absorption coefficient of silicon : An assessment of measurements and the simulation of temperature variation. *J. Appl. Phys.*, 75(2) :1127–1132. p. 220.
- [38] Bulajic, D., Corsi, M., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., and Tognoni, E. (2002). A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta B*, 57(2) :339–353. p. 63.
- [39] Busser, B., Moncayo, S., Trichard, F., Bonnetterre, V., Pinel, N., Pelascini, F., Dugourd, P., Coll, J. L., d'Incan, M., Charles, J., Motto-Ros, V., and Sancey, L. (2018). Characterization of foreign materials in paraffin-embedded pathological specimens using in situ multi-elemental imaging with laser spectroscopy. *Mod. Pathol.*, 31 :378–384. pp. 55 et 56.

- [40] Byskov-Nielsen, J., Savolainen, J. M. and Christensen, M. S., and Balling, P. (2010). Ultra-short pulse laser ablation of metals : threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates. *Appl. Phys. A*, 101 :97–101. pp. 39, 41, 72 et 84.
- [41] Büscher, S., Wrubel, T., Ferri, S., and Kunze, H.-J. (2002). The Stark width and shift of the hydrogen H $\alpha$  line. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 35(13) :2889–2897. p. 210.
- [42] C. Snyder, B.J McBride, M.J Zehe, and S Gordon (2022). NASA Glenn’s Chemical Equilibrium with Applications (CEA) code, <https://cearun.grc.nasa.gov/>. NASA Glenn Research Center, OH United States. pp. 123 et 124.
- [43] Cabalín, L. M. and Laserna, J. J. (1998). Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation. *Spectrochim. acta B*, 53(5) :723–730. p. 72.
- [44] Cabalín, L. M., Romero, D., Baena, J. M., and Laserna, J. J. (1999). Effect of surface topography in the characterization of stainless steel using laser-induced breakdown spectrometry. *Surf. Interface Anal.*, 27(9) :805–810. p. 79.
- [45] Cai, L., Wang, J., Wu, T., Zeng, X., Hai, R., and Ding, H. (2017). Characterized the pattern of the material deposition in the HL-2A tokamak. *J. Nucl. Mater.*, 485 :67–73. p. 84.
- [46] Capitelli, M., Colonna, G., Giordano, D., Marraffa, L., Casavola, A., Minelli, P., Pagano, D., Pietanza, L., and Taccogna, F. (2005). *Tables of internal partition functions and thermodynamic properties of high-temperature Mars-atmosphere species from 50K to 50000K*, volume 246. ESA STR-246. pp. 107 et 123.
- [47] Castle, B. C., Talabardon, K., Smith, B. W., and Winefordner, J. D. (1998). Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Appl. Spectrosc.*, 52(5) :649–657. p. 79.
- [48] Cha, D., Axinte, D., and Billingham, J. (2019). Geometrical modelling of pulsed laser ablation of high performance metallic alloys. *Int. J. Mach. Tool Manuf.*, 141 :78–88. p. 41.
- [49] Chelihi, B., Colledani, G., Doceul, L., Lefèvre, N., Batal, T., Garitta, S., Faïsse, F., Verger, J.-M., and Bec, A. (2022). Analysis of the new Thomson scattering diagnostic system on WEST tokamak. *Appl. Sci.*, 12(3) :1318. p. 59.
- [50] Chen, J. R., Hsiung, G. Y., Hsu, Y. J., Chang, S. H., Chen, C. H., Lee, W. S., Ku, J. Y., Chan, C. K., Joung, L. W., and Chou, W. T. (2001). Water adsorption–desorption on aluminum surface. *Appl. Surf. Sci.*, 169-170 :679–684. p. 84.
- [51] Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Von Alvensleben, F., and Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A*, 63 :109–115. p. 66.
- [52] Choi, T. Y., Hwang, D. J., and Grigoropoulos, C. P. (2002). Femtosecond laser induced ablation of crystalline silicon upon double beam irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, 197-198 :720–725. p. 45.
- [53] Cilliers, W. A., Hey, J. D., and Rash, J. P. S. (1975). Thermal equilibrium criteria in a nitrogen plasma. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 15(10) :963–978. p. 75.
- [54] Cirisan, M., Cvejić, M., Gavrilović, M. R., Jovičević, S., Konjević, N., and Hermann, J. (2014). Stark broadening measurement of Al II lines in a laser-induced plasma. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 133 :652–662. pp. 232 et 241.
- [55] Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A., and Tognoni, E. (1999). New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53(8) :960–964. p. 62.
- [56] Claeysens, F., Henley, S. J., and Ashfold, M. N. R. (2003). Comparison of the ablation plumes arising from ArF laser ablation of graphite, silicon, copper, and aluminum in vacuum. *J. Appl. Phys.*, 94(4) :2203–2211. p. 72.
- [57] Colao, F., Almaviva, S., Caneve, L., Maddaluno, G., Fornal, T., Gasior, P., Kubkowska, M., and Rosinski, M. (2017). LIBS experiments for quantitative detection of retained fuel. *Nucl. Mater. Energy*, 12 :133–138. pp. 88 et 92.
- [58] Colón, C., Hatem, G., Verdugo, E., Ruiz, P., and Campos, J. (1993). Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum. *J. Appl. Phys.*, 73(10) :4752–4758. p. 241.
- [59] Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., Iriarte, D., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., and Tognoni, E. (2003). Temporal and spatial evolution of a laser-induced plasma from a steel target. *Appl. spectrosc.*, 57(6) :715–21. p. 45.



- [60] Cowpe, J. S., Astin, J. S., Pilkington, R. D., and Hill, A. E. (2008). Temporally resolved laser induced plasma diagnostics of single crystal silicon - Effects of ambient pressure. *Spectrochim. Acta B*, 63(10) :1066–1071. p. 77.
- [61] Cristoforetti, G., De Giacomo, A., Dell’Aglia, M., Legnaioli, S., Tognoni, E., Palleschi, V., and Omenetto, N. (2010). Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy : Beyond the McWhirter criterion. *Spectrochim. Acta B*, 65(1) :86–95. p. 76.
- [62] Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Tognoni, E., and Benedetti, P. A. (2008). Observation of different mass removal regimes during the laser ablation of an aluminium target in air. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23(11) :1518–1528. pp. 214 et 216.
- [63] Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Pardini, L., Palleschi, V., Salvetti, A., and Tognoni, E. (2006). Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration. *Spectrochim. Acta B*, 61(3) :340–350. p. 45.
- [64] Cristoforetti, G., Pitzalis, E., Spiniello, R., Ishak, R., and Muniz-Miranda, M. (2011). Production of palladium nanoparticles by pulsed laser ablation in water and their characterization. *J. Phys. Chem. C*, 115(12) :5073–5083. p. 72.
- [65] Csillag, L. (1968). Investigations on the Balmer Lines of Deuterium. *Acta Physica*, 24 :1–18. p. 86.
- [66] D’Alessio, L., Santagata, A., Teghil, R., Zaccagnino, M., Zaccardo, I., Marotta, V., Ferro, D., and De Maria, G. (2000). Zirconium carbide thin films deposited by pulsed laser ablation. *Appl. Surf. Sci.*, 168(1-4) :284–287. p. 72.
- [67] D’Andrea, E., Pagnotta, S., Grifoni, E., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Palleschi, V., and Lazzerini, B. (2015). A hybrid calibration-free/artificial neural networks approach to the quantitative analysis of LIBS spectra. *Appl. Phys. B*, 118(3) :353–360. p. 63.
- [68] Dawood, M. S. and Margot, J. (2014). Effect of ambient gas pressure and nature on the temporal evolution of aluminum laser-induced plasmas. *AIP Adv.*, 4(037111). p. 77.
- [69] De Giacomo, A., Dell’Aglia, M., De Pascale, O., and Capitelli, M. (2007). From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water : Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples. *Spectrochim. Acta B*, 62(8) :721–738. p. 91.
- [70] De Posada, E., Arronte, M. A., Ponce, L., Rodríguez, E., Flores, T., and Lunney, J. G. (2011). On the use of shockwave models in laser produced plasma expansion. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 274(012078). p. 48.
- [71] Dell’Aglia, M., Gaudiuso, R., Senesi, G. S., De Giacomo, A., Zaccone, C., Miano, T. M., and De Pascale, O. (2011). Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *J. Environ. Monit.*, 13 :1422–1426. p. 90.
- [72] Desoer, C. and Wang, Y.-T. (1980). On the generalized Nyquist stability criterion. *IEEE Trans. Automat. Contr.*, 25(2) :187–196. p. 53.
- [73] Devoto, R. S. (1973). Transport coefficients of ionized argon. *Phys. Fluids*, 16(5) :616–623. p. 112.
- [74] Dewhurst, R. J. (1975). The effect of varying pulse durations on the breakdown threshold of laser-produced argon plasmas. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 8 :L80–L83. p. 67.
- [75] Diez, M., Corre, Y., Delmas, E., Fedorczak, N., Firdaouss, M., Grosjean, A., Gunn, J. P., Loarer, T., Missirlian, M., Richou, M., Tsitrone, E., and the WEST Team (2021). In situ observation of tungsten plasma-facing components after the first phase of operation of the WEST tokamak. *Nucl. Fusion*, 61(106011). p. 202.
- [76] Diez, M., Firdaouss, M., Richou, M., Bultel, A., Perry, F., Roche, H., Grisolia, C., and Missirlian, M. (2019). Tungsten coatings repair : An approach to increase the lifetime of plasma facing components. *Fus. Eng. Des.*, 146(Part A) :800–804. p. 195.
- [77] Dimitrijević, M. S. and Sahal-Bréchet, S. (1994). Stark broadening of Al I spectral lines. *Phys. Scr.*, 49(1) :34–38. pp. 59 et 241.
- [78] Dimitrijević, M. S. and Sahal-Brechet, S. (2003). Stark broadening of AgI spectral lines. *At. Data Nucl. Data Tables*, 85(2) :269–290. pp. 59 et 203.
- [79] Dirnberger, L., Dyer, P. E., Farrar, S., Key, P. H., and Monk, P. (1993). Laser ablation studies of magnesium oxide. *Appl. Surf. Sci.*, 69(1-4) :216–220. p. 72.

- [80] Dojčinović, I. P., Tapalaga, I., and Purić, J. (2011). Stark width regularities within beryllium spectral series. *Publ. Astron. Soc. Aust.*, 28(4) :281–289. p. 190.
- [81] Drawin, H. W. (1967). Collision and transport cross-sections. Technical report, France. Report Number : EUR-CEA-FC-383(Rev.). p. 96.
- [82] Drawin, H. W. (1969). Validity conditions for local thermodynamic equilibrium. *Z. Physik*, 228(2) :99–119. p. 75.
- [83] Drawin, H. W. (1975). Validity conditions for local thermodynamic equilibrium. *Progress in plasmas and gas electronics*, 1 :593–660. pp. 220 et 221.
- [84] Du, D., Liu, X., Korn, G., Squier, J., and Mourou, G. (1994). Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs. *Appl. Phys. Lett.*, 64(23) :3071–3073. p. 67.
- [85] Duarte, F. J. (2003). Chapter 4 - the physics of multiple-prism optics. In *Tunable Laser Optics*. Academic Press, San Diego. p. 50.
- [86] Dzierżęga, K., Mendys, A., Pellerin, S., Travaille, G., Bousquet, B., Canioni, L., and Pokrzywka, B. (2010). Thomson scattering from laser-induced plasma in air. *J. Phys : Conf. Ser.*, 227(012029). p. 59.
- [87] Ecker, G. and Kröll, W. (1963). Lowering of the ionization energy for a plasma in thermodynamic equilibrium. *Phys. Fluids*, 6(1) :62–69. p. 104.
- [88] El Sherbini, A. M., El Sherbini, T. M., Hegazy, H., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Pardini, L., Salvetti, A., and Tognoni, E. (2005). Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochim. Acta B*, 60(12) :1573–1579. pp. 63, 117 et 205.
- [89] Elhassan, A., Giakoumaki, A., Anglos, D., Ingo, G. M., Robbiola, L., and Harith, M. A. (2008). Nanosecond and femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopic analysis of bronze alloys. *Spectrochim. Acta B*, 63(4) :504–511. p. 67.
- [90] Elnasharty, I. Y., Doucet, F. R., Gravel, J. F. Y., Bouchard, P., and Sabsabi, M. (2014). Double-pulse LIBS combining short and long nanosecond pulses in the microjoule range. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29(9) :1660–1666. pp. 90 et 92.
- [91] Engelhard, C., Ray, S. J., Buscher, W., Hoffmann, V., and Hieftje, G. M. (2010). Correcting distortion in a monochromatic imaging spectrometer for application to elemental imaging by glow discharge-optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 :1874–1881. p. 55.
- [92] Englert, T. J. and Beik, M. A. (1990). Using the second harmonic from a nd :yag as a probe beam for determination of free electron density in a plasma induced by the fundamental. *Rev. Sci. Instrum.*, 61(12) :3783–3786. p. 47.
- [93] Eymard, R., Gallouët, T., and Herbin, R. (2000). Finite volume methods. 7 :713–1018. p. 47.
- [94] Fantoni, R., Almaguira, S., Caneve, L., Colao, F., Maddaluno, G., Gasior, P., and Kubkowska, M. (2017). Hydrogen isotope detection in metal matrix using double-pulse laser-induced breakdown-spectroscopy. *Spectrochim. Acta B*, 129(1) :8–13. pp. 88, 90, 116, 203, 232 et 250.
- [95] Farid, N., Li, C., Wang, H., and Ding, H. (2013). Laser-induced breakdown spectroscopic characterization of tungsten plasma using the first, second, and third harmonics of an Nd :YAG laser. *J. Nucl. Mater.*, 433(1-3) :80–85. pp. 89 et 116.
- [96] Fauchais, P. (2005). Plasmas thermiques : aspects fondamentaux. *Techniques de l'Ingénieur*, D2810 V1. p. 77.
- [97] Fox, J. N. and Wheaton, J. E. G. (1973). The BRV continuum source. *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, 6 :655–658. p. 58.
- [98] Frank, W. B., Haupin, W. E., Vogt, H., Bruno, M., Thonstad, J., Dawless, R. K., Kvanne, H., and Taiwo, O. A. (2009). *Aluminum*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. p. 83.
- [99] Freeman, J. R., Harilal, S. S., Diwakar, P. K., Verhoff, B., and Hassanein, A. (2013). Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions. *Spectrochim. Acta B*, 87 :43–50. pp. 77 et 77.

- [100] Freiwald, D. A. and Axford, R. A. (1975). Approximate spherical blast theory including source mass. *J. Appl. Phys.*, 46 :1171–1174. p. 47.
- [101] Fujimoto, T. and McWhirter, R. W. P. (1990). Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 42 :6588–6601. p. 75.
- [102] Furusawa, K., Takahashi, K., Kumagai, H., Midorikawa, K., and Obara, M. (1999). Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti :sapphire laser. *Appl. Phys. A*, 69(Suppl 1) :S359–S366. p. 41.
- [103] Förster, D. J., Jäggi, B., Michalowski, A., and Neuenschwander, B. (2021). Review on experimental and theoretical investigations of ultra-short pulsed laser ablation of metals with burst pulses. *Materials*, 14(3331). p. 41.
- [104] Gaft, M., Nagli, L., Gorychev, A., and Raichlin, Y. (2021). Atomic and molecular emission of beryllium by LIBS. *Spectrochim. Acta B*, 182(106233). pp. 90, 92 et 190.
- [105] Gajo, T., Mijatović, Z., and Djurović, S. (2022). Plasma temperature determination based on the ratio of plasma electron densities obtained from hydrogen H $\alpha$  and H $\beta$  spectral lines. *Spectrochim. Acta B*, 194(106484). p. 60.
- [106] Gamaly, E. G., Madsen, N. R., Duering, M., Rode, A. V., Kolev, V. Z., and Luther-Davies, B. (2005). Ablation of metals with picosecond laser pulses : Evidence of long-lived nonequilibrium conditions at the surface. *Phys. Rev. B*, 71(174405). p. 41.
- [107] Gamaly, E. G., Rode, A. V., Luther-Davies, B., and Tikhonchuk, V. T. (2002). Ablation of solids by femtosecond lasers : Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Phys. Plasmas*, 9(3) :949–957. pp. 67 et 72.
- [108] Garcia, N. and Maradudin, A. A. (1983). Exact calculations of the diffraction of s-polarized electromagnetic radiation from large-amplitude dielectric gratings. *J. Chem. Inf. Model.*, 45(5) :301–306. p. 50.
- [109] Gautier, C., Fichet, P., Menut, D., Lacour, J. L., L’Hermite, D., and Dubessy, J. (2004). Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta B*, 59(7) :975–986. p. 92.
- [110] Gerhard, C., Hermann, J., Mercadier, L., Loewenthal, L., Axente, E., Luculescu, C. R., Sarnet, T., Sentis, M., and Viöl, W. (2014). Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon. *Spectrochim. Acta B*, 101 :32–45. pp. 63, 126 et 127.
- [111] Gerry, E. T. and Rose, D. J. (1966). Plasma diagnostics by Thomson scattering of a laser beam. *J. Appl. Phys.*, 37(7) :2715–2724. p. 59.
- [112] Giovanielli, D. V. and Godwin, R. P. (1975). Optics in laser-produced plasmas. *Am. J. Phys.*, 43(9) :808–817. p. 68.
- [113] Gleizes, A., Gonzalez, J. J., and Freton, P. (2005). Thermal plasma modelling. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38(9) :R153–R183. pp. 123 et 124.
- [114] Gomes, A. M. (1983). Criteria for partial LTE in an argon thermal discharge at atmospheric pressure ; Validity of the spectroscopically measured electronic temperature. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 16(3) :357–378. p. 76.
- [115] Gondal, M. A., Hussain, T., and Yamani, Z. H. (2008). Optimization of the LIBS parameters for detection of trace metals in petroleum products. *Energ. Source. Part A*, 30(5) :441–451. p. 90.
- [116] Gondal, M. A., Shwehdi, M. H., and Khalil, A. A. (2011). Applications of LIBS for determination of ionic species (NaCl) in electrical cables for investigation of electrical breakdown. *Appl. Phys. B*, 105(4) :915–922. p. 90.
- [117] Gornushkin, I. B., Anzano, J. M., King, L. A., Smith, B. W., Omenetto, N., and Winefordner, J. D. (1999). Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy. *Spectrochim. Acta B*, 54(3-4) :491–503. p. 62.
- [118] Gravel, J. F. Y. and Boudreau, D. (2009). Study by focused shadowgraphy of the effect of laser irradiance on laser-induced plasma formation and ablation rate in various gases. *Spectrochim. Acta B*, 64(1) :56–66. p. 77.
- [119] Gregorčič, P., Diaci, J., and Možina, J. (2013). Two-dimensional measurements of laser-induced breakdown in air by high-speed two-frame shadowgraphy. *Appl. Phys. A*, 112(1) :49–55. pp. 45, 46, 49 et 177.
- [120] Griem, H. R. (1962). High-density corrections in plasma spectroscopy. *Phys. Rev.*, 128 :997–1003. p. 104.

- [121] Griem, H. R. (1963). Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy. *Phys. Rev.*, 131 :1170–1176. p. 75.
- [122] Griem, H. R. (1974). *Spectral line broadening by plasmas*. Academic press. pp. 59, 115, 116, 117, 120, 126, 128, 203, 232, 241 et 244.
- [123] Grigore, E., Gherendi, M., Baiasu, F., Firdaouss, M., Hernandez, C., Weckmann, A., Petersson, P., and Hakola, A. (2019). The influence of N on the D retention within W coatings for fusion applications. *Fusion Eng. Des.*, 146(Part B) :1959–1962. SI :SOFT-30. p. 82.
- [124] Grun, J., Stamper, J., Manka, C., Resnick, J., Burris, R., Crawford, J., and Ripin, B. H. (1991). Instability of Taylor-Sedov blast waves propagating through a uniform gas. *Phys. Rev. Lett.*, 66(21) :2738–2741. p. 48.
- [125] Hagelaar, G. J. M. and Pitchford, L. C. (2005). Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14(4) :722–733. p. 232.
- [126] Hai, R., Liu, P., Wu, D., Ding, H., Wu, J., and Luo, G. N. (2014). Collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy as an in-situ diagnostic tool for wall composition in fusion devices. *Fusion Eng. Des.*, 89(9-10) :2435–2439. p. 91.
- [127] Hannachi, R. (2007). *Etude expérimentale et propriétés radiatives d'un plasma thermique induit par impact laser à la surface de milieux aqueux H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub>/NaCl*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, France. p. 111.
- [128] Harilal, S. S., Issac, R. C., Bindhu, C. V., Nampoori, V. P. N., and Vallabhan, C. P. G. (1996). Temporal and spatial evolution of C<sub>2</sub> in laser induced plasma from graphite target. *J. Appl. Phys.*, 80(6) :3561–3565. p. 60.
- [129] Harilal, S. S., Miloshevsky, G. V., Diwakar, P. K., Lahaye, N. L., and Hassanein, A. (2012). Experimental and computational study of complex shockwave dynamics in laser ablation plumes in argon atmosphere. *Phys. Plasmas*, 19(083504). p. 47.
- [130] Hashida, M., Semerok, A. F., Gobert, O., Petite, G., Izawa, Y., and Wagner, J. F. (2002). Ablation threshold dependence on pulse duration for copper. *Appl. Surf. Sci.*, 197-198 :862–867. p. 67.
- [131] Hauer, M., Funk, D. J., Lippert, T., and Wokaun, A. (2004). Time resolved study of the laser ablation induced shockwave. *Thin Solid Films*, 453-454 :584–588. p. 46.
- [132] Hauke, G. (2008). *An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena*. Springer Dordrecht. p. 47.
- [133] Haynes, W. M. (2015). *95th CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. pp. 82 et 83.
- [134] Henč-Bartolić, V., Andreić, Ž., and Kunze, H. J. (1994). Titanium plasma produced by a nitrogen laser. *Phys. Scr.*, 50(4) :368–370. p. 128.
- [135] Hendijanifard, M. and Willis, D. A. (2015). Validity of the Taylor-Sedov Theory for studying laser-induced phase explosion and shock waves. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 15(4) :3249–3253. p. 48.
- [136] Hermann, J., Boulmer-Leborgne, C., and Hong, D. (1998). Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. *J. Appl. Phys.*, 83(2) :691–696. p. 63.
- [137] Hermann, J., Grojo, D., Axente, E., and Craciun, V. (2018). Local thermodynamic equilibrium in a laser-induced plasma evidenced by blackbody radiation. *Spectrochim. Acta B*, 144 :82–86. p. 61.
- [138] Hermann, J., Grojo, D., Axente, E., Gerhard, C., Burger, M., and Craciun, V. (2017). Ideal radiation source for plasma spectroscopy generated by laser ablation. *Phys. Rev. E*, 96(053210). pp. 77 et 78.
- [139] Hermann, J., Lorusso, A., Perrone, A., Strafella, F., Dutouquet, C., and Torralba, B. (2015). Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas. *Phys. Rev. E*, 92(053103). pp. 59, 63, 127, 128 et 129.
- [140] Hey, J., Chu, C., and Rash, J. (1999). Partial local thermal equilibrium in a low-temperature hydrogen plasma. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 62(3) :371–387. p. 75.
- [141] Hey, J. D. (1976). Criteria for local thermal equilibrium in non-hydrogenic plasmas. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 16(1) :69–75. p. 75.
- [142] Hornkohl, J. O., Parigger, C., and Lewis, J. W. L. (1991). Temperature measurements from CN spectra in a laser-induced plasma. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 46(5) :405–411. p. 60.

- [143] Howarth, L. (1960). Similarity and dimensional methods in mechanics. *Phys. Bull.*, 11(6) :168. p. 48.
- [144] Huang, H.-C. and Usmani, A. S. (1994). *Finite Element Analysis for Heat Transfer : Theory and Software*. Springer London. p. 47.
- [145] Huddlestone, R. H. and Leonard, S. L. (1965). *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, New York. p. 75.
- [146] Hussain, T. and Gondal, M. A. (2013). Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a rapid tool for material analysis. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 439(012050). p. 90.
- [147] Hutchens, G. J. (1995). Approximate cylindrical blast theory : Near-field solutions. *J. Appl. Phys.*, 77(7) :2912–2915. p. 48.
- [148] Ida, T., Ando, M., and Toraya, H. (2000). Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *J. Appl. Cryst.*, 33 :1311–1316. p. 114.
- [149] Imran, M., Hai, R., Sun, L.-Y., Sattar, H., He, Z.-L., Wu, D., Li, C., Wang, W.-J., Hu, Z.-H., Luo, G.-N., and Ding, H. (2019). Characterization of multi-element impurity deposited on EAST divertor tile using laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Nucl. Mater.*, 526(151775). p. 84.
- [150] Ioki, K., Barabash, V., Cardella, A., Elio, F., Gohar, Y., Janeschitz, G., Johnson, G., Kalinin, G., Lousteau, D., Onozuka, M., Parker, R., Sannazzaro, G., and Tivey, R. (1998). Design and material selection for ITER first wall/blanket, divertor and vacuum vessel. *J. Nucl. Mater.*, 258-263(Part 1) :74–84. p. 84.
- [151] Irimiciuc, S. A., Chertopalov, S., Lancok, J., and Craciun, V. (2021). Langmuir probe technique for plasma characterization during pulsed laser deposition process. *Coatings*, 11(7). p. 59.
- [152] IRSN (2017). Safety and radiation protection considerations for demonstration reactors that follow the iter facility, issn 2117-7791. <https://www.irsn.fr/>. p. 83.
- [153] Ismail, M. A., Imam, H., Elhassan, A., Youniss, W. T., and Harith, M. A. (2004). LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :489–494. p. 90.
- [154] Ismaël, A. (2011). *Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, France. p. 71.
- [155] ITER Organization (2022). <https://www.iter.org/>. pp. 81 et 82.
- [156] Itina, T. E., Hermann, J., Delaporte, P., and Sentis, M. (2004). Modeling of metal ablation induced by ultrashort laser pulses. *Thin Solid Films*, 453-454 :513–517. p. 43.
- [157] Iwase, O., Süß, W., Hoffmann, D. H. H., Roth, M., Stöckl, C., Geissel, M., Seelig, W., and Bock, R. (1998). Laser-Produced Plasma Diagnostics by a Combination of Schlieren Method and Mach-Zehnder Interferometry. *Phys. Scr.*, 58(6) :634–635. p. 47.
- [158] Jolivet, L., Leprince, M., Moncayo, S., Sorbier, L., Lienemann, C. P., and Motto-Ros, V. (2019). Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging. *Spectrochim. Acta B*, 151 :41–53. pp. 52, 56 et 67.
- [159] Jones, D. L. (1968). Intermediate strength blast wave. *Phys. Fluids*, 11 :1664–1667. p. 48.
- [160] Joshi, S., El-Rabii, H., Dumitrescu, C., Puzinauskas, P., and Yalin, A. P. (2011). Temperature and electron density measurements of laser-induced plasmas in air at elevated pressures. *Spectrosc. Lett.*, 44(2) :103–112. p. 48.
- [161] Jundt, D. H. (1997). Temperature-dependent Sellmeier equation for the index of refraction,  $n_e$ , in congruent lithium niobate. *Opt. Lett.*, 22(20) :1553–1555. p. 44.
- [162] Karhunen, J., Hakola, A., Likonen, J., Lissovski, A., Laan, M., Paris, P., and JET EFDA Contributors (2015). Applicability of LIBS for in situ monitoring of deposition and retention on the ITER-like wall of JET - Comparison to SIMS. *J. Nucl. Mater.*, 463 :931–935. pp. 84, 87 et 88.
- [163] Karhunen, J., Hakola, A., Likonen, J., Lissovski, A., Paris, P., Laan, M., Piip, K., Porosnicu, C., Lungu, C. P., and Sugiyama, K. (2014). Development of laser-induced breakdown spectroscopy for analyzing deposited layers in ITER. *Phys. Scr.*, T159(014067). p. 87.
- [164] Kelleher, D. E. (1981). Stark broadening of visible neutral helium lines in a plasma. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 25(3) :191–220. p. 115.

- [165] Kim, J.-H. and Kim, J. (2020). Laser-Induced Plasma Spectroscopy measurement on surface roughness in surface treatment of titanium alloys. *J. Korean Soc. Manuf. Technol.*, 19(2) :9–17. p. 78.
- [166] Kim, Y. S. and Pratt, R. H. (1983). Direct radiative recombination of electrons with atomic ions : Cross sections and rate coefficients. *Phys. Rev. A*, 27(6) :2913–2924. p. 98.
- [167] Koch, J., von Bohlen, A., Hergenröder, R., and Niemax, K. (2004). Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19(2) :267–272. p. 67.
- [168] Koga, J. K., Moribayashi, K., Fukuda, Y., Bulanov, S. V., Sagisaka, A., Ogura, K., Daido, H., Yamagiwa, M., Kimura, T., Fujikawa, T., Ebina, M., and Akihama, K. (2008). Simulation and experiments of the laser induced breakdown of air for femtosecond to nanosecond order pulses. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 43(025204). p. 67.
- [169] Konjević, N., Ivković, M., and Sakan, N. (2012). Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics. *Spectrochim. Acta B*, 76 :16–26. pp. 59 et 118.
- [170] Konjević, N., Lesage, A., Fuhr, J. R., and Wiese, W. L. (2002). Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (A critical review of selected data for the period 1989 through 2000). *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 31 :819–927. pp. 203 et 232.
- [171] Konjević, N. (1999). Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines : present status and applications. *Phys. Rep.*, 316(6) :339–401. pp. 59 et 115.
- [172] Kononenko, T. V., Garnov, S. V., Klimentov, S. M., Konov, V. I., Loubnin, E. N., Dausinger, F., Raiber, A., and Taut, C. (1997). Laser ablation of metals and ceramics in picosecond-nanosecond pulsewidth in the presence of different ambient atmospheres. *Appl. Surf. Sci.*, 109-110 :48–51. p. 77.
- [173] Kramida, A., Yu. Ralchenko, Reader, J., and and NIST ASD Team (2022). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10), <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. pp. 103, 118, 120, 122, 123, 124, 180, 181, 183, 185, 187, 189, 192, 198, 203, 206, 210, 214, 222, 232, 239, 241, 250, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292 et 293.
- [174] Kreter, A., Dittmar, T., Nishijima, D., Doerner, R. P., Baldwin, M. J., and Schmid, K. (2014). Erosion, formation of deposited layers and fuel retention for beryllium under the influence of plasma impurities. *Phys. Scr.*, T159(014039). p. 83.
- [175] Krstulović, N., Labazan, I., and Milošević, S. (2006). Study of Mn laser ablation in methane atmosphere. *Eur. Phys. J. D*, 37 :209–215. p. 72.
- [176] Kunze, H. J. (2009). *Introduction to Plasma Spectroscopy*. Springer. pp. 29, 51, 52, 96, 115 et 116.
- [177] Köhn-Seemann, A. and Hillairet, J. (2021). `alfkoehn/fusion_plots` : Second release of the fusion plot package. [https://github.com/alfkoehn/fusion\\_plots](https://github.com/alfkoehn/fusion_plots). p. 28.
- [178] Labazan, I., Vrbanek, E., Milošević, S., and Düren, R. (2005). Laser ablation of lithium and lithium/cadmium alloy studied by time-of-flight mass spectrometry. *Appl. Phys. A*, 80 :569–574. p. 72.
- [179] Landau, L. D. (1945). On shock waves at large distances from their position of initiation. *J. Phys. USSR*, 9(6) :496–500. p. 48.
- [180] Larrabee, R. D. (1959). Spectral Emissivity of Tungsten†. *J. Opt. Soc. Am.*, 49(6) :619–625. pp. 149 et 150.
- [181] Laux, C. O. (1993). *Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas*. Thèse de doctorat, Stanford University, California. p. 115.
- [182] Laville, S., Vidal, F., Johnston, T. W., Chaker, M., Le Drogoff, B., Barthélemy, O., Margot, J., and Sabsabi, M. (2004). Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences. *Phys. Plasmas*, 11(5) :2182–2190. p. 67.
- [183] Le Drogoff, B., Vidal, F., von Kaenel, Y., Chaker, M., Johnston, T. W., Laville, S., Sabsabi, M., and Margot, J. (2001). Ablation of aluminum thin films by ultrashort laser pulses. *J. Appl. Phys.*, 89(12) :8247–8252. p. 41.
- [184] Leitz, K. H., Redlingshöfer, B., Reg, Y., Otto, A., and Schmidt, M. (2011). Metal ablation with short and ultrashort laser pulses. *Phys. Procedia*, 12(Part B) :230–238. p. 66.
- [185] Lepore, K. H., Fassett, C. I., Breves, E. A., Byrne, S., Giguere, S., Boucher, T., Rhodes, J. M., Vollinger, M., Anderson, C. H., Murray, R. W., and Dyar, M. D. (2017). Matrix Effects in Quantitative Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of Rock Powders Doped with Cr, Mn, Ni, Zn, and Co. *Appl. Spectrosc.*, 71(4). p. 79.

- [186] Lerner, J. M. (2006). Imaging spectrometer fundamentals for researchers in the biosciences - A tutorial. *Cytometry A*, 69A(8) :712–734. p. 55.
- [187] Li, C., Feng, C. L., Oderji, H. Y., Luo, G. N., and Ding, H. B. (2016). Review of LIBS application in nuclear fusion technology. *Front. Phys.*, 11(114214). p. 87.
- [188] Li, C., Wang, Y., Wu, X., Li, H., Hu, J., Chen, J., Luo, G. N., and Ding, H. (2017). Compositions and chemical states on the co-deposition layer of lithiated tungsten of plasma-facing components of EAST. *Nucl. Mater. Energy*, 12 :1209–1213. p. 84.
- [189] Li, C., Zhao, D., Hu, Z., Wu, X., Luo, G. N., Hu, J., and Ding, H. (2015). Characterization of deuterium retention and co-deposition of fuel with lithium on the divertor tile of EAST using laser induced breakdown spectroscopy. *J. Nucl. Mater.*, 463 :915–918. p. 87.
- [190] Lie, Z. S., Pardede, M., Jobiliong, E., Suyanto, H., Kurniawan, D. P., Hedwig, R., Ramli, M., Khumaeni, A., Lie, T. J., Kurniawan, K. H., Kagawa, K., and Tjia, M. O. (2017). H-D Analysis Employing Low-Pressure microjoule Picosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Anal. Chem.*, 89(9) :4951–4957. pp. 88 et 90.
- [191] Lipa, M., Durocher, A., Tivey, R., Huber, T., Schedler, B., and Weigert, J. (2005). The use of copper alloy CuCrZr as a structural material for actively cooled plasma facing and in vessel components. *Fus. Eng. Des.*, 75-79 :469–473. p. 195.
- [192] Liu, C. Y., Mao, X. L., Greif, R., and Russo, R. E. (2007). Time resolved shadowgraph images of silicon during laser ablation : Shockwaves and particle generation. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 59 :338–342. p. 45.
- [193] Liu, P., Wu, D., Sun, L. Y., Zhao, D. Y., Hai, R., Li, C., Ding, H., Hu, Z. H., Wang, L., Hu, J. S., Chen, J. L., Luo, G. N., and EAST Team (2017). Laser-induced breakdown spectroscopy to monitor ion cyclotron range of frequency wall cleaning Li/D co-deposition in EAST tokamak. *Fusion Eng. Des.*, 118 :98–103. p. 87.
- [194] Liu, Y., Lin, J., Huang, G., Guo, Y., and Duan, C. (2001). Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile. *J. Opt. Soc. Am. B*, 18(5) :666–672. p. 114.
- [195] Loktionov, E. Y., Ovchinnikov, A. V., Protasov, Y. Y., and Sitnikov, D. S. (2010). Energy efficiency of femto-second laser ablation of refractory metals. *J. Appl. Spectrosc.*, 77(4) :561–568. p. 41.
- [196] Lopez-Quintas, I., Piñon, V., Mateo, M. P., and Nicolas, G. (2012). Effect of surface topography in the generation of chemical maps by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 258(23) :9432–9436. p. 79.
- [197] Lotz, W. (1967). An empirical formula for the electron-impact ionization cross-section. *Z. Physik*, 206 :205–211. p. 96.
- [198] Lu, Q., Mao, S. S., Mao, X., and Russo, R. E. (2008). Theory analysis of wavelength dependence of laser-induced phase explosion of silicon. *J. Appl. Phys.*, 104(083301). pp. 66 et 71.
- [199] Magnan, P. (2003). Detection of visible photons in CCD and CMOS : A comparative view. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 504(1-3) :199–212. p. 54.
- [200] Maltsev, M. A., Morozov, I. V., and Osina, E. L. (2019). Thermodynamic Properties of ArH<sup>+</sup> and ArH. *High Temp.*, 57 :335–337. pp. 124 et 125.
- [201] Mannion, P., Magee, J., Coyne, E., and O'Connor, G. M. (2003). Ablation thresholds in ultrafast laser micro-machining of common metals in air. *Proc. SPIE*, 4876 :470–478. p. 72.
- [202] Mannion, P. T., Favre, S., Mullan, C., Ivanov, D. S., O'Connor, G. M., Glynn, T. J., Doggett, B., and Lunney, J. G. (2007). Langmuir probe investigation of plasma expansion in femto-and picosecond laser ablation of selected metals. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 59 :753–757. p. 67.
- [203] Mao, X., bor Wen, S., and Russo, R. E. (2007). Time resolved laser-induced plasma dynamics. *Appl. Surf. Sci.*, 253(15) :6316–6321. p. 47.
- [204] Margetic, V., Pakulev, A., Stockhaus, A., Bolshov, M., Niemax, K., and Hergenröder, R. (2000). A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples. *Spectrochim. Acta B*, 55(11) :1771–1785. p. 67.
- [205] Marla, D., Bhandarkar, U. V., and Joshi, S. S. (2014). A model of laser ablation with temperature-dependent material properties, vaporization, phase explosion and plasma shielding. *Appl. Phys. A*, 116 :273–285. p. 69.

- [206] Martínez-Fuentes, M. A., Sánchez-Aké, C., Herrera-Velázquez, J. J. E., and Villagrán-Muniz, M. (2019). Complementary Characterization of Laser-Induced Plasmas by Optical Emission Spectroscopy and Triple Langmuir Probe. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 47(12) :5299–5305. p. 59.
- [207] MatWeb - Material Property Data (2022). <https://www.matweb.com/>. p. 83.
- [208] Maurya, G. S., Kumar, R., Kumar, A., and Rai, A. K. (2016). Analysis of impurities on contaminated surface of the tokamak limiter using laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta B*, 126 :17–22. p. 84.
- [209] Maurya, G. S., Marín-Roldán, A., Veis, P., Pathak, A. K., and Sen, P. (2020). A review of the LIBS analysis for the plasma-facing components diagnostics. *J. Nucl. Mater.*, 541(152417). pp. 84 et 87.
- [210] McCarville, T. J., Berwald, D. H., Wolfer, W., Fulton, F. J., Lee, J. D., Maninger, R. C., Moir, R. W., Beeston, J. M., and Miller, L. G. (1985). Technical issues for beryllium use in fusion blanket applications. Technical report, United States. UCID-20319. p. 82.
- [211] Mele, A., Giardini Guidoni, A., Kelly, R., Flamini, C., and Orlando, S. (1997). Laser ablation of metals : Analysis of surface-heating and plume-expansion experiments. *Appl. Surf. Sci.*, 109-110 :584–590. p. 40.
- [212] Mendys, A., Dzierżęga, K., Grabiec, M., Pellerin, S., Pokrzywka, B., Travaille, G., and Bousquet, B. (2011). Investigations of laser-induced plasma in argon by Thomson scattering. *Spectrochim. Acta B*, 66(9-10) :691 – 697. p. 59.
- [213] Mercadier, L. (2011). *Spectroscopie de plasma induit par laser pour l'analyse des composants face au plasma de tokamaks : étude paramétrique et mesures autocalibrées*. Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée, France. p. 69.
- [214] Mercadier, L., Grisolia, C., Roche, H., Semerok, A., Hermann, J., Pocheau, C., Thro, P.-Y., Sirven, J.-B., Weulersse, J.-M., Mauchien, P., and Sentis, M. (2011a). In situ tritium measurements and control by laser techniques. *Fusion Sci. Technol.*, 60(3) :1049–1052. p. 88.
- [215] Mercadier, L., Semerok, A., Kizub, P. A., Leontyev, A. V., Hermann, J., Grisolia, C., and Thro, P.-Y. (2011b). In-depth analysis of ITER-like samples composition using laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Nucl. Mater.*, 414(3) :485–491. p. 87.
- [216] Metzner, D., Lickschat, P., and Weißmantel, S. (2020). High-quality surface treatment using GHz burst mode with tunable ultrashort pulses. *Appl. Surf. Sci.*, 531(147270). p. 42.
- [217] Mijatović, Z., Djurović, S., Gavanski, L., Gajo, T., Favre, A., Morel, V., and Bultel, A. (2020). Plasma density determination by using hydrogen Balmer H $\alpha$  spectral line with improved accuracy. *Spectrochim. Acta B*, 166. pp. 59, 86 et 118.
- [218] Miziolek, A. W., Palleschi, V., and Schechter, I. (2006). *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press. p. 29.
- [219] Mohamed, W. T. Y. (2008). Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera. *Opt. Laser Technol.*, 40(1) :30–38. p. 90.
- [220] Morel, V. (2011). *Dynamique de la création d'un plasma d'aluminium induit par laser : Élaboration et validation d'un modèle collisionnel-radiatif*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, France. pp. 96, 138 et 142.
- [221] Morel, V., Bultel, A., Annaloro, J., Chambrelan, C., Edouard, G., and Grisolia, C. (2015). Dynamics of a femtosecond/picosecond laser-induced aluminum plasma out of thermodynamic equilibrium in a nitrogen background gas. *Spectrochim. Acta B*, 103-104 :112–123. pp. 177 et 237.
- [222] Morel, V., Bultel, A., Schneider, I., and Grisolia, C. (2017). State-to-state modeling of ultrashort laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta B*, 127 :7–19. pp. 77 et 237.
- [223] Morel, V., Pérs, B., Bultel, A., Hideur, A., and Grisolia, C. (2016). Picosecond LIBS diagnostics for Tokamak in situ plasma facing materials chemical analysis. *Phys. Scr.*, 2016(T167) :14016. pp. 54 et 55.
- [224] Motto-ros, V., Gardette, V., Sancey, L., Leprince, M., Genty, D., Roux, S., Busser, B., and Pelascini, F. (2020). LIBS-Based Imaging : Recent Advances and Future Directions. *Spectroscopy*, 35(2) :34–40. pp. 56 et 61.
- [225] Moureau, V., Domingo, P., and Vervisch, L. (2011). Design of a massively parallel CFD code for complex geometries. *CR Mécanique*, 339(2-3) :141–148. p. 258.
- [226] Murmann, H., Götsch, S., Röhr, H., Salzmann, H., and Steuer, K. H. (1992). The Thomson scattering systems of the ASDEX upgrade tokamak. *Rev. Sci. Instrum.*, 63(10) :4941–4943. p. 59.



- [227] Murphy, A. B. (2004). Thomson scattering diagnostics of thermal plasmas : Laser heating of electrons and the existence of local thermodynamic equilibrium. *Phys. Rev. E*, 69(016408). p. 59.
- [228] Müsing, A., Riedel, U., Warnatz, J., Herden, W., and Ridderbusch, H. (2007). Laser-induced breakdown in air and behind droplets : A detailed Monte-Carlo simulation. *Proc. Combust. Inst.*, 31(2) :3007–3014. p. 137.
- [229] Mustafa, H., Mezera, M., Matthews, D. T. A., and Römer, G. R. B. E. (2019). Effect of surface roughness on the ultrashort pulsed laser ablation fluence threshold of zinc and steel. *Appl. Surf. Sci.*, 488 :10–21. pp. 72 et 79.
- [230] Nishijima, D. and Doerner, R. P. (2015). Stark width measurements and Boltzmann plots of W I in nanosecond laser-induced plasmas. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 48(325201). pp. 89, 203 et 250.
- [231] Noël, S., Hermann, J., and Itina, T. (2007). Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals. *Appl. Surf. Sci.*, 253(15) :6310–6315. pp. 56 et 57.
- [232] Nyenhuis, F., Michalowski, A., and L’huillier, J. (2020). Surface treatment with GHz bursts. *Proc. SPIE*, 11268 :51 – 57. p. 41.
- [233] Oks, E. (2018). *Stark Broadening of Spectral Lines in Plasmas*. atoms. p. 59.
- [234] Oks, E. A. and Galdetskii, A. V. (1982). Quasi-static Stark profiles of hydrogen lines broadened by plasma turbulence. *Izvestiya Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni Krymskoj Astrofizicheskoj Observatorii*, 65 :59–71. p. 116.
- [235] Olesik, J. W. and Hieftje, G. M. (1985). Optical Imaging Spectrometers. *Anal. Chem.*, 57(11) :2049–2055. p. 55.
- [236] P. Quinet, V. Fivet, P. Palmeri, and Team, D. (2022). DatabasE on Sixth Row Elements, <https://hosting.umons.ac.be/html/agif/databases/desire.html>. DESIRE Database, Mons University, Belgium. pp. 123, 183, 251, 279, 280, 281 et 282.
- [237] Pajuste, E., Kizane, G., Vitins, A., Igaune, I., Avotina, L., Zarins, R., and JET contributors (2017). Structure, tritium depth profile and desorption from ‘plasma-facing’ beryllium materials of ITER-Like-Wall at JET. *Nucl. Mater. Energy*, 12 :642–647. p. 85.
- [238] Pakhal, H. R., Lucht, R. P., and Laurendeau, N. M. (2008). Spectral measurements of incipient plasma temperature and electron number density during laser ablation of aluminum in air. *Appl. Phys. B*, 90 :15–27. p. 135.
- [239] Parigger, C., Plemmons, D. H., Hornkohl, J. O., and Lewis, J. W. L. (1994). Spectroscopic temperature measurements in a decaying laser-induced plasma using the C2 Swan system. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 52(6) :707–711. p. 60.
- [240] Paris, P., Butikova, J., Laan, M., Aints, M., Hakola, A., Piip, K., Tufail, I., and Veis, P. (2017). Detection of deuterium retention by LIBS at different background pressures. *Phys. Scr.*, T170(014003). pp. 88 et 89.
- [241] Paris, P., Butikova, J., Laan, M., Hakola, A., Jögi, I., Likonen, J., Grigore, E., and Ruset, C. (2019). Comparison of LIBS results on ITER-relevant samples obtained by nanosecond and picosecond lasers. *Nucl. Mater. Energy*, 18 :1–5. pp. 87 et 88.
- [242] Paris, P., Jögi, I., Piip, K., Passoni, M., Dellasega, D., Grigore, E., Arnoldbik, W. M., and van der Meiden, H. (2021). In-situ LIBS and NRA deuterium retention study in porous W-O and compact W coatings loaded by Magnum-PSI. *Fusion Eng. Des.*, 168(112403). pp. 87, 88 et 90.
- [243] Park, C., Lee, H., Lee, T., and Kim, J. K. (1998). Multiphoton ionization of aluminum and copper planar target. *Appl. Phys. Lett.*, 52 :368–370. p. 137.
- [244] Peacock, N. J., Robinson, D. C., Forrest, M. J., Wilcock, P. D., and Sannikov, V. V. (1969). Measurement of the Electron Temperature by Thomson Scattering in Tokamak T3. *Nature*, 224 :488–490. p. 59.
- [245] Penzhorn, R.-D., Coad, J. P., Bekris, N., Doerr, L., Friedrich, M., and Pilz, W. (2001). Tritium in plasma facing components. *Fusion Eng. Des.*, 56-57 :105–116. p. 85.
- [246] Phuoc, T. X. (2000). Laser spark ignition : Experimental determination of laser-induced breakdown thresholds of combustion gases. *Opt. Commun.*, 175(4-6) :419–423. p. 133.
- [247] Piehler, T. N., DeLucia, F. C., Munson, C. A., Homan, B. E., Miziolek, A. W., and McNesby, K. L. (2005). Temporal evolution of the laser-induced breakdown spectroscopy spectrum of aluminum metal in different bath gases. *Appl. Opt.*, 44(18) :3654–3660. p. 77.

- [248] Piip, K., De Temmerman, G., van der Meiden, H. J., Lissovski, A., Karhunen, J., Aints, M., Hakola, A., Paris, P., Laan, M., Likonen, J., Jögi, I., Kozlova, J., and Mändar, H. (2015). LIBS analysis of tungsten coatings exposed to Magnum PSI ELM-like plasma. *J. Nucl. Mater.*, 463 :919–922. p. 87.
- [249] Piip, K., van der Meiden, H. J., Hämarik, L., Karhunen, J., Hakola, A., Laan, M., Paris, P., Aints, M., Likonen, J., Bystrov, K., Kozlova, J., Založnik, A., Kelemen, M., and Markelj, S. (2017). LIBS detection of erosion/deposition and deuterium retention resulting from exposure to Pilot-PSI plasmas. *J. Nucl. Mater.*, 489 :129–136. p. 88.
- [250] Popov, A. M., Colao, F., and Fantoni, R. (2009). Enhancement of LIBS signal by spatially confining the laser-induced plasma. *J. Anal. At. Spectrom.*, 24 :602–604. p. 274.
- [251] Popovas, A. and Jørgensen, U. G. (2016). Partition functions : I. Improved partition functions and thermodynamic quantities for normal, equilibrium, and ortho and para molecular hydrogen. *Astron. Astrophys.*, 595(A130). pp. 124 et 125.
- [252] Porter, W. C., Kopp, B., Dunlap, J. C., Widenhorn, R., and Bodegom, E. (2008). Dark current measurements in a CMOS imager. *Proc. SPIE 6816*, 6816 :98 – 105. p. 54.
- [253] Prenzel, R., Bornath, T., and Schlenges, M. (1996). Ionization and recombination rates of dense carbon plasmas. *Phys. Lett. A*, 223(6) :453–457. p. 105.
- [254] Preuss, S., Demchuk, A., and Stuke, M. (1995). Sub-picosecond UV laser ablation of metals. *Appl. Phys. A*, 61 :33–37. pp. 40, 72 et 77.
- [255] Pribula, M., Křištof, J., Suchoňová, M., Horňáčková, M., Plavčan, J., Hakola, A., and Veis, P. (2016). Use of the near vacuum UV spectral range for the analysis of W-based materials for fusion applications using LIBS. *Phys. Scr.*, T167(014045). p. 89.
- [256] Prochazka, D., Pořízka, P., Novotný, J., Hrdlička, A., Novotný, K., Šperka, P., and Kaiser, J. (2020). Triple-pulse LIBS : Laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement by combination of pre-ablation and re-heating laser pulses. *J. Anal. At. Spectrom.*, 35(2) :293–300. p. 91.
- [257] Rai, V. N. (2010). *Laser Induced Breakdown Spectroscopy and its Environmental Applications*. Number August. pp. 90 et 92.
- [258] Raimbault, J. L. (2012). *Introduction à la physique des Plasmas*. LPP Polytechnique. Cours de Master. p. 29.
- [259] Rapin, W., Bousquet, B., Lasue, J., Meslin, P. Y., Lacour, J. L., Fabre, C., Wiens, R. C., Frydenvang, J., Dehouck, E., Maurice, S., Gasnault, O., Forni, O., and Cousin, A. (2017). Roughness effects on the hydrogen signal in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta B*, 137 :13–22. p. 41.
- [260] Rat, V., André, P., Aubreton, J., Elchinger, M. F., Fauchais, P., and Lefort, A. (2001). A modified pseudo-equilibrium model competing with kinetic models to determine the composition of a two-temperature SF<sub>6</sub> atmosphere plasma. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34(14) :2191–2204. p. 101.
- [261] Rax, J. (2005). *Physique des plasmas Cours et application*. Dunod. p. 35.
- [262] Ribiere, M. (2008). *Spectroscopies d'émission et d'absorption appliquées à l'analyse de plasmas produits par impulsion laser*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, France. p. 69.
- [263] R.L. Kurucz and B. Bell (2022). Atomic Line Data (No. 23), <https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>. KURUCZ Database, Cambridge, Mass. : Smithsonian Astrophysical Observatory. pp. 122, 127, 187, 222, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292 et 293.
- [264] Rothman, L. S. (2021). History of the HITRAN Database. *Nat. Rev. Phys.*, 3 :302–304. p. 258.
- [265] Rusak, D. A., Castle, B. C., Smith, B. W., and Winefordner, J. D. (1997). Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 27(4) :257–290. p. 61.
- [266] Safi, A., Tavassoli, S. H., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Rezaei, F., and Tognoni, E. (2019). Determination of excitation temperature in laser-induced plasmas using columnar density Saha-Boltzmann plot. *J. Adv. Res.*, 18 :1–7. p. 60.
- [267] Sakka, T., Nakajima, T., and Ogata, Y. H. (2002). Spatial population distribution of laser ablation species determined by self-reversed emission line profile. *J. Appl. Phys.*, 92(5) :2296–2303. p. 135.
- [268] Sallé, B., Gobert, O., Meynadier, P., Perdrix, M., Petite, G., and Semerok, A. (1999). Femtosecond and picosecond laser microablation : Ablation efficiency and laser microplasma expansion. *Appl. Phys. A*, 69(Suppl 1) :S381–S383. p. 67.

- [269] Sánchez-Bajo, F. and Cumbreira, F. L. (1997). The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis. *J. Appl. Cryst.*, 30 :427–430. p. 114.
- [270] Sankhe, M. (2021). Rapport Global du Projet EXLIBRIS. Rapport. pp. 148, 149 et 155.
- [271] Schille, J., Schneider, L., Kraft, S., Hartwig, L., and Loeschner, U. (2016). Experimental study on double-pulse laser ablation of steel upon multiple parallel-polarized ultrashort-pulse irradiations. *Appl. Phys. A*, 122(644). p. 42.
- [272] Schreier, F. (2009). Comments on "A common misunderstanding about the Voigt line profile". *J. Atmos. Sci.*, 66(6) :1860–1864. p. 114.
- [273] Schwarz, E., Gross, S., Fischer, B., Muri, I., Tauer, J., Kofler, H., and Wintner, E. (2010). Laser-induced optical breakdown applied for laser spark ignition. *Laser Part. Beams*, 28(1) :109–119. p. 235.
- [274] Schwarz, E. and Reider, G. A. (2012). Laser-induced plasma by two-color excitation. *Appl. Phys. B*, 107 :23–30. p. 133.
- [275] Seaton, M. J. (1959). Radiative recombination of hydrogenic ions. *Mon. Notices Royal Astron. Soc.*, 119(2) :81–89. p. 98.
- [276] Semaltianos, N. G., Perrie, W., Cheng, J., French, P., Sharp, M., Dearden, G., and Watkins, K. G. (2010). Picosecond laser ablation of nickel-based superalloy C263. *Appl. Phys. A*, 98(2) :345–355. p. 40.
- [277] Semerok, A., Chaléard, C., Detalle, V., Lacour, J. L., Mauchien, P., Meynadier, P., Nouvellon, C., Sallé, B., Palianov, P., Perdrix, M., and Petite, G. (1999). Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses. *Appl. Surf. Sci.*, 138-139 :311–314. p. 67.
- [278] Semerok, A., L'Hermite, D., Weulersse, J.-M., Lacour, J.-L., Cheymol, G., Kempenaars, M., Bekris, N., and Grisolia, C. (2016). Laser induced breakdown spectroscopy application in joint European torus. *Spectrochim. Acta B*, 123 :121–128. p. 84.
- [279] Settles, G. S. and Hargather, M. J. (2017). A review of recent developments in schlieren and shadowgraph techniques. *Meas. Sci. Technol.*, 28(042001). p. 44.
- [280] Shabbir, S., Zhang, Y., Sun, C., Yue, Z., Xu, W., Zou, L., Chen, F., and Yu, J. (2021). Transfer learning improves the prediction performance of a LIBS model for metals with an irregular surface by effectively correcting the physical matrix effect. *J. Anal. At. Spectrom.*, 36(7) :1441–1454. p. 79.
- [281] Shaikh, N. M., Hafeez, S., and Baig, M. A. (2007). Comparison of zinc and cadmium plasma parameters produced by laser-ablation. *Spectrochim. Acta B*, 62(12) :1311–1320. p. 69.
- [282] Sharma, S., Bayer, B. C., Skakalova, V., Singh, G., and Periasamy, C. (2016). Structural, electrical, and UV detection properties of ZnO/Si heterojunction diodes. *IEEE Trans. Electron Devices*, 63(5) :1949–1956. p. 53.
- [283] Shaw, G., Bannister, M., Biewer, T. M., Martin, M. Z., Meyer, F., and Wirth, B. D. (2018). The detection of He in tungsten following ion implantation by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 427(part B) :695–703. p. 90.
- [284] Shimada, M., Cao, G., Hatano, Y., Oda, T., Oya, Y., Hara, M., and Calderoni, P. (2011). The deuterium depth profile in neutron-irradiated tungsten exposed to plasma. *Phys. Scr.*, T145(014051). p. 85.
- [285] Siddiqui, M. N., Gondal, M. A., and Nasr, M. M. (2009). Determination of trace metals using laser induced breakdown spectroscopy in insoluble organic materials obtained from pyrolysis of plastics waste. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 83 :141–145. p. 90.
- [286] Sirven, J.-b. (2006). *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasmas induits par laser (LIBS)*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, France. p. 69.
- [287] Sirven, J. B., Mauchien, P., and Sallé, B. (2008). Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment. *Spectrochim. Acta B*, 63(10) :1077–1084. p. 71.
- [288] Sizyuk, V. and Hassanein, A. (2022). New proposed ITER divertor design using carbon insert on tungsten to mitigate ELMs and secondary radiation effects on nearby components. *Sci. Rep.*, 12(4698). p. 82.
- [289] Skinner, C. H., Stotler, D. P., Adler, H., and Ramsey, A. T. (1995). Spectroscopic diagnostics of tritium recycling in TFTR. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(1) :646–648. p. 86.

- [290] Sobral, H. and Sanginés, R. (2014). Comparison of plasma parameters and line emissions of laser-induced plasmas of an aluminum target using single and orthogonal double nanosecond/picosecond pulses. *Spectrochim. Acta B*, 94-95 :1–6. pp. 91, 140 et 234.
- [291] Sobral, H., Villagrán-Muniz, M., Navarro-González, R., and Raga, A. C. (2000). Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma. *Appl. Phys. Lett.*, 77(20) :3158–3160. p. 47.
- [292] Spiro, A., Lowe, M., and Pasmanik, G. (2012). Drilling rate of five metals with picosecond laser pulses at 355, 532, and 1064 nm. *Appl. Phys. A*, 107(4) :801–808. pp. 67 et 252.
- [293] Stacey, W. M., Abdou, M. A., Montgomery, D. B., Rawls, J. M., Schmidt, J. A., Shannon, T. E., Thome, R., and Cranfill, B. F. (1982). U. S. FED-INTOR Activity and U. S. Contribution to the International Tokamak Reactor Phasc-2A Workshop. 1(82) :293. p. 82.
- [294] Stafe, M., Vladoiu, I., and Popescu, I. M. (2008). Impact of the laser wavelength and fluence on the ablation rate of aluminium. *Cent. Eur. J. Phys.*, 6 :327–331. pp. 72, 214 et 216.
- [295] Stancil, P. C. (1994). Partition functions and dissociation equilibrium constants for  $H_2^+$  and  $He^{2+}$ . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 51(4) :655–658. pp. 124 et 125.
- [296] Statistical Review of World Energy 2021 | 70th edition (2021). <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. p. 27.
- [297] Stauter, C., Gérard, P., Fontaine, J., and Engel, T. (1997). Laser ablation acoustical monitoring. *Appl. Surf. Sci.*, 109-110 :174–178. pp. 47 et 48.
- [298] Stavropoulos, P., Palagas, C., Angelopoulos, G. N., Papamantellos, D. N., and Couris, S. (2004). Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers. *Spectrochim. Acta B*, 59(12) :1885–1892. p. 62.
- [299] Sternberg, E. M. A., Rodrigues, N. A. S., and Amorim, J. (2016). Molybdenum electron impact width parameter measurement by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 122(21). p. 203.
- [300] Stewart, J. C. and Pyatt Jr, K. D. (1966). Lowering of ionization potentials in plasmas. 144 :1203–1211. p. 104.
- [301] Stuart, B. C., Feit, M. D., Herman, S., Rubenchik, A. M., Shore, B. W., and Perry, M. D. (1996). Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B*, 53 :1749–1761. p. 67.
- [302] Suchoňová, M., Veis, P., Karhunen, J., Paris, P., Pribula, M., Piip, K., Laan, M., Porosnicu, C., Lungu, C., and Hakola, A. (2017). Determination of deuterium depth profiles in fusion-relevant wall materials by nanosecond LIBS. *Nucl. Mater. Energy*, 12 :611–616. pp. 83, 88, 89 et 216.
- [303] Sun, C., Tian, Y., Gao, L., Niu, Y., Zhang, T., Li, H., Zhang, Y., Yue, Z., Delepine-Gilon, N., and Yu, J. (2019). Machine Learning Allows Calibration Models to Predict Trace Element Concentration in Soils with Generalized LIBS Spectra. *Sci. Rep.*, 9(11363). p. 63.
- [304] Sun, D., Ma, Y., Wang, Y., Su, M., Lu, Q., and Dong, C. (2018). Determination of the limits of detection for aluminum-based alloys by spatially resolved single- and double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Methods*, 10 :2595–2603. pp. 90 et 92.
- [305] Sun, H. (1998). Thin lens equation for a real laser beam with weak lens aperture truncation. *Opt. Eng.*, 37(11) :2906–2913. p. 131.
- [306] Sutherland, R. S. (1998). Accurate free-free Gaunt factors for astrophysical plasmas. *Mon. Notices Royal Astron. Soc.*, 300(2) :321–330. p. 111.
- [307] Talebian, E. and Talebian, M. (2013). A general review on the derivation of Clausius–Mossotti relation. *Optik*, 124(16) :2324–2326. p. 44.
- [308] Tankosić, D., Popović, L. Č., and Dimitrijević, M. S. (2001). Electron-impact stark broadening parameters for Ti II and Ti III spectral lines. *At. Data Nucl. Data Tables*, 77(2) :277–310. p. 128.
- [309] Tarvainen, T., Vauhkonen, M., Kolehmainen, V., and Kaipio, J. P. (2005). Hybrid radiative-transfer-diffusion model for optical tomography. *Appl. Opt.*, 44(6) :876–886. p. 109.
- [310] Tasić, A. Ž., Djordjević, B. D., and K., G. D. (1992). Use of mixing rules in predicting refractive indices and specific refractivities for some binary liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 37 :310–313. p. 44.

- [311] Taylor, G. I. (1950). The formation of a blast wave by a very intense explosion. - II. The atomic explosion of 1945. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 201 :175–186. p. 48.
- [312] Thiyagarajan, M., Williamson, K., and Kandi, A. R. (2012). Experimental investigation of 1064-nm IR laser-induced air plasma using optical laser shadowgraphy diagnostics. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 40(10) :2491–2500. p. 47.
- [313] Tian, Y., Wang, L., Xue, B., Chen, Q., and Li, Y. (2019). Laser focusing geometry effects on laser-induced plasma and laser-induced breakdown spectroscopy in bulk water. *J. Anal. At. Spectrom.*, 34 :118–126. p. 76.
- [314] Toegel, R., Hilgenfeldt, S., and Lohse, D. (2002). Suppressing Dissociation in Sonoluminescing Bubbles : The Effect of Excluded Volume. *Phys. Rev. Lett.*, 88(034301). p. 104.
- [315] Tognoni, E. and Cristoforetti, G. (2014). Basic mechanisms of signal enhancement in ns double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in a gas environment. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29(8) :1318–1338. p. 91.
- [316] Tognoni, E., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., and Palleschi, V. (2010). Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy : State of the art. *Spectrochim. Acta B*, 65(1) :1–14. p. 63.
- [317] Torrisi, L., Borrielli, A., and Margarone, D. (2007). Study on the ablation threshold induced by pulsed lasers at different wavelengths. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 255(2) :373–379. pp. 69, 70 et 72.
- [318] Torrisi, L., Caridi, F., and Giuffrida, L. (2010). Comparison of Pd plasmas produced at 532 nm and 1064 nm by a Nd :YAG laser ablation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 268(13) :2285–2291. p. 72.
- [319] Unsöld, A. (1948). Quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre., *Z. Astrophys.* 24 :306–309. p. 104.
- [320] Ushakov, N. and Liokumovich, L. (2014). Resolution limits of extrinsic Fabry-Perot interferometric displacement sensors utilizing wavelength scanning interrogation. *Appl. Opt.*, 53(23) :5092–5099. p. 50.
- [321] Vadillo, J. M. and Laserna, J. J. (2004). Laser-induced plasma spectrometry : truly a surface analytical tool. *Spectrochim. Acta B*, 59(2) :147–161. p. 72.
- [322] Valencia, J. J. and Quested, P. N. (2008). *Thermophysical Properties*, pages 468–481. ASM Handbook Vol. 15 : Casting. p. 83.
- [323] Van, H. and Peter, A. M. (2018). Recent development of the atomic line list, <https://www.pa.uky.edu/~peter/newpage/>. *Galaxies*, 6(2). pp. 122, 126, 192, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292 et 293.
- [324] van der Walt, S., Schönberger, J. L., Nunez-Iglesias, J., Boulogne, F., Warner, J. D., Yager, N., Gouillart, E., Yu, T., and the scikit-image contributors (2014). scikit-image : image processing in Python. *PeerJ*, 2(e453). p. 169.
- [325] Ventzek, P. L. G., Gilgenbach, R. M., Sell, J. A., and Heffelfinger, D. M. (1990). Schlieren measurements of the hydrodynamics of excimer laser ablation of polymers in atmospheric pressure gas. *J. Appl. Phys.*, 68 :965 – 968. p. 47.
- [326] Venugopalan, M. (1971). *Reactions under plasma conditions*. Wiley-Interscience. p. 111.
- [327] Villerius, V., Kooiker, H., Post, J., and Pei, Y. T. (2019). Ultrashort pulsed laser ablation of stainless steels. *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 138 :27–35. pp. 42 et 43.
- [328] Vogel, A., Apitz, I., Freidank, S., and Dijkink, R. (2006). Sensitive high-resolution white-light Schlieren technique with a large dynamic range for the investigation of ablation dynamics. *Opt. Lett.*, 31(12) :1812–1814. pp. 44 et 45.
- [329] Vogel, A., Nahen, K., Theisen, D., and Noack, J. (1996). Plasma formation in water by picosecond and nanosecond Nd :YAG laser pulses - Part I : Optical breakdown at threshold and superthreshold irradiance. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2(4) :847–859. p. 133.
- [330] Vogel, A. and Venugopalan, V. (2003). Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues. *Chem. Rev.*, 103(2) :577–644. p. 44.
- [331] von der Linde, D., Sokolowski-Tinten, K., and Bialkowski, J. (1997). Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Appl. Surf. Sci.*, 109-110 :1–10. p. 66.
- [332] Voronin, A. A. and Zheltikov, A. M. (2017). The generalized sellmeier equation for air. *Sci. Rep.*, 7(46111). p. 44.

- [333] Voronov, G. S. (1997). A practical formula for ionization rate coefficients of atoms and ions by electron impact :  $Z = 1 - 28$ . *At. Data Nucl. Data Tables*, 65(1) :1–35. p. 138.
- [334] Webb, M. R. and Hieftje, G. M. (2006). Improved monochromatic imaging spectrometer. *Appl. Spectrosc.*, 60(1) :57–60. p. 55.
- [335] Welch, A. J., Motamedi, M., Rastegar, S., LeCarpentier, G. L., and Jansen, D. (1991). Laser Thermal Ablation. *Photochem. Photobiol.*, 53(6) :815–823. p. 69.
- [336] Wells, R. (1999). Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 62(1) :29–48. p. 114.
- [337] Wertheim, G. K., Butler, M. A., West, K. W., and Buchanan, D. N. E. (1974). Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes. *Rev. Sci. Instrum.*, 45(11) :1369–1371. p. 114.
- [338] Wesson, J. (2004). *Tokamaks*. Oxford University Press. p. 81.
- [339] Whitley, J. B., Wilson, K. L., and Buchenauer, D. A. (1988). Metallic materials as plasma facing components - A review. *J. Nucl. Mater.*, 155-157(Part 1) :82–94. p. 82.
- [340] Wiese, W. L. and Fuhr, J. R. (2009). Accurate atomic transition probabilities for hydrogen, helium, and lithium. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 38(3) :565–719. pp. 86 et 222.
- [341] Wilbers, A. T. M., Kroesen, G. M. W., Timmermans, C. J., and Schram, D. C. (1991). The continuum emission of an arc plasma. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 45(1) :1–10. pp. 111 et 112.
- [342] Wilson, K. L., Causey, R. A., Hsu, W. L., Mills, B. E., Smith, M. F., and Whitley, J. B. (1990). Beryllium—a better tokamak plasma-facing material? *J. Vac. Sci. Technol.*, 8(3) :1750–1759. pp. 82 et 83.
- [343] Wilson, R. (1962). The spectroscopy on non-thermal plasmas. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2(4) :477–490. p. 75.
- [344] Windom, B. C. and Hahn, D. W. (2009). Laser ablation - Laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS) : A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response. *J. Anal. At. Spectrom.*, 24 :1665–1675. p. 79.
- [345] Wise, J. L. and Chhabildas, L. C. (1986). *Laser Interferometer Measurements of Refractive Index in Shock-Compressed Materials*, pages 441–454. Springer US. p. 44.
- [346] Wu, D., Sun, L., Liu, J., Yu, X., Hai, R., Feng, C., Wang, Z., and Ding, H. (2019). Dynamics of prompt electrons, ions, and neutrals of nanosecond laser ablation of tungsten investigated using optical emission. *Phys. Plasmas*, 26(1). pp. 57 et 58.
- [347] Wu, J., Qiu, Y., Li, X., Yu, H., Zhang, Z., and Qiu, A. (2020). Progress of laser-induced breakdown spectroscopy in nuclear industry applications. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 53(023001). p. 87.
- [348] Ya'akobi, B. (1970). Inverse bremsstrahlung in the field of the lithium atom. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 10(1) :61–63. p. 69.
- [349] Yalçın, S., Tsui, Y. Y., and Fedosejevs, R. (2004). Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :1295–1301. p. 76.
- [350] Yamamoto, K., Abe, T., and Takasu, S. I. (1991). Thermal diffusivity of crystalline and liquid silicon and an anomaly at melting. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(10R) :2423–2426. p. 219.
- [351] Yang, S. and Zhang, G. (2018). A review of interferometry for geometric measurement. *Meas. Sci. Technol.*, 29(10) :102001. p. 44.
- [352] Yang, Y., Hao, X., and Ren, L. (2020). Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy(CF-LIBS) by considering plasma temperature and electron density. *Optik*, 208(163702). p. 117.
- [353] Yaroshchuk, P., Morrison, R. J., Body, D., and Chadwick, B. L. (2005). Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS : The use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS. *Spectrochim. Acta B*, 60(11) :1482–1485. p. 92.
- [354] Yehia, S. A., Carpen, L. G., Stokker-Cheregi, F., Poroşnicu, C., Sătulu, V., Staicu, C., Butoi, B., Lungu, I., Viroto, F., Grisolia, C., and Dinescu, G. (2022). Laser ablation of a solid target in liquid medium for beryllium nanoparticles synthesis. *Nucl. Mater. Energy*, 31(101160). p. 72.

- [355] Yu, Y., Zhou, W., and Su, X. (2014). Detection of Cu in solution with double pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Opt. Commun.*, 333 :62–66. p. 92.
- [356] Zhang, B., He, M., Hang, W., and Huang, B. (2013). Minimizing matrix effect by femtosecond laser ablation and ionization in elemental determination. *Anal. Chem.*, 85(9) :4507–4511. p. 79.
- [357] Zhang, S., Wang, X., He, M., Jiang, Y., Zhang, B., Hang, W., and Huang, B. (2014). Laser-induced plasma temperature. *Spectrochim. Acta B*, 97 :13–33. p. 61.
- [358] Zhang, Z.-M., Chen, S., and Liang, Y.-Z. (2010). Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares. *Analyst*, 135 :1138–1146. p. 237.
- [359] Zhao, D., Wu, D., Oelmann, J., Brezinsek, S., Xiao, Q., Yi, R., Cai, L., and Ding, H. (2020). Highly depth-resolved characterization of fusion-related tungsten material based on picosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 35(12) :2867–2879. p. 89.
- [360] Zhmakin, A. (2021). Heat conduction beyond the fourier law. *Tech. Phys.*, 66 :1–22. p. 47.





## Résumé

La fusion thermonucléaire de D et T pour former  $^4\text{He}$  entraîne la rétention des réactifs et des produits dans les matériaux de parois du tokamak. Ce piégeage est majoritairement piloté par l'état de surface et la composition des couches d'érosion redéposées sur ces parois à base de W ou de Be. Il pose un problème central d'opérabilité (modification des propriétés mécaniques et thermiques des parois, impuretés du plasma D-T, diminution de son coefficient d'émission) et de sûreté nucléaire (radioactivité du tritium). L'inventaire de ces éléments piégés nécessite le développement de méthodes de caractérisation. La LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) est un diagnostic micro-destructif qui offre la possibilité de dresser des profils de concentration *in situ*. L'étude LIBS d'éléments légers en faibles quantités dans des matrices lourdes impose une compréhension fondamentale de l'interaction laser-matière, de la dynamique du plasma induit par laser et de sa signature radiative permettant le diagnostic. Les travaux numériques et expérimentaux reportés dans ce mémoire visent à apporter des éléments de réponse à ces problématiques fondamentales. Le développement d'un modèle généralisé de transfert radiatif basé sur une cinétique chimique a permis la reconstruction et l'interprétation des spectres d'émission expérimentaux à l'équilibre thermodynamique local (ETL). Expérimentalement, l'influence de l'atmosphère sur l'aérodynamique de plasmas de W et d'Al induits par impulsion laser picoseconde a été caractérisée par imagerie à gradient d'indice. L'émission de W, Al et Be par excitation laser picoseconde dans Ar a été étudiée expérimentalement et la détectabilité de H (considéré comme analogue à D ou T) dans ces métaux a été modélisée à l'ETL. Les capacités profilométriques ont été évaluées en régime nanoseconde sur un échantillon W-CuCrZr. La démonstration de faisabilité à travers la mise en œuvre d'un diagnostic laser fibré dans le tokamak WEST au CEA Cadarache a été effectuée avec succès. L'influence du profil de concentration en D dans une matrice d'Al (considéré comme substitut de Be) a été étudiée en régime nanoseconde en environnement contrôlé d'ultravide. L'observation et la quantification de T dans un échantillon Pd-Ti/T-Si ont été effectuées en régime nanoseconde dans Ar au CEA Saclay. L'ensemble de ces mesures soulignent l'importance d'opérer en régime ultracourt afin de gagner en résolution profilométrique et de limiter les effets thermiques non souhaités. Enfin, l'influence d'un double dépôt d'énergie laser sur la sensibilité du diagnostic a été évaluée. Il apparaît qu'une double excitation picoseconde contrôlée en temps et en espace est favorable pour une intégration future en tokamak.

**Mots clés :** plasma induit par laser, spectroscopie d'émission optique, LIBS, nanoseconde, picoseconde, transferts radiatifs, ETL, double impulsion, hydrogène, deutérium, tritium, tungstène, béryllium, aluminium.

## Abstract

The thermonuclear fusion of D and T to form  $^4\text{He}$  leads to the retention of reactants and products in the tokamak wall materials. This trapping is mainly driven by the surface state and composition of the erosion layers redeposited on these W or Be based walls. It poses a central problem of operability (modification of the mechanical and thermal properties of the walls, impurities in the D-T plasma, reduction in its emission coefficient) and nuclear safety (tritium radioactivity). The inventory of these trapped elements requires the development of characterisation methods. LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) is a micro-destructive diagnostic method that offers the possibility of drawing up concentration profiles *in situ*. The LIBS study of light elements in small quantities in heavy matrices requires a fundamental understanding of the laser-matter interaction, the laser-induced plasma dynamics and its radiative signature allowing the diagnostic. The numerical and experimental work reported in this thesis aims to provide some answers to these fundamental problems. The development of a generalized radiative transfer model based on chemical kinetics has allowed the reconstruction and interpretation of experimental emission spectra at local thermodynamic equilibrium (LTE). Experimentally, the influence of the atmosphere on the aerodynamics of picosecond laser pulse-induced W and Al plasmas has been characterised by gradient index imaging. The emission of W, Al and Be by picosecond laser excitation in Ar has been studied experimentally and the detectability of H (considered as analogous to D or T) in these metals has been modelled at LTE. The profilometric capabilities have been evaluated in the nanosecond regime on a W-CuCrZr sample. The feasibility demonstration through the implementation of a fibered laser diagnostic in the WEST tokamak at CEA Cadarache has been successfully completed. The influence of the D concentration profile in an Al (considered as Be surrogate) matrix has been studied in the nanosecond regime in a controlled ultra-high vacuum environment. The observation and quantification of T in a Pd-Ti/T-Si sample has been carried out in the nanosecond regime in Ar at CEA Saclay. All these measurements underline the importance of operating in the ultrashort regime in order to gain in profilometric resolution and to limit undesired thermal effects. Finally, the influence of a double laser energy deposit on the sensitivity of the diagnosis has been evaluated. It appears that a double picosecond excitation controlled in time and space is favourable for future integration in tokamaks.

**Keywords :** laser-induced plasma, optical emission spectroscopy, LIBS, nanosecond, picosecond, radiative transfer, LTE, double pulse, hydrogen, deuterium, tritium, tungsten, beryllium, aluminium.