

UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET SCIENCE DE LA MATIÈRE (ED 352)

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE

Spécialité : Physique

SPECTROSCOPIE DE PLASMA INDUIT PAR LASER POUR L'ANALYSE DES COMPOSANTS FACE AU PLASMA DE TOKAMAKS : ÉTUDE PARAMÉTRIQUE ET MESURES AUTOCALIBRÉES

par

Laurent MERCADIER

soutenue publiquement le 28 Septembre 2011

JURY

M. Ion Mihailescu	Professeur Université de Bucarest	<i>Rapporteur</i>
M. Philippe Martin	Directeur de Recherches CEA Saclay	<i>Rapporteur</i>
M. J. Hermann	Directeur de Recherches	<i>Directeur</i>
M. C. Grisolia	Directeur de Recherches CEA Cadarache	<i>Responsable CEA</i>
M. A. Semerok	Dr. Ingénieur CEA Saclay	<i>Co-directeur</i>
Mme S. Jovocevic	Professeur Université de Belgrade	<i>Examinatrice</i>
Mme. A. Calisti	Chargée de Recherche PIIM	<i>Examinatrice</i>
M. R. Pitts	Senior Science Officer ITER	<i>Examineur</i>
M. N. Konjevic	Professeur Université de Belgrade	<i>Membre invité</i>

Table des matières

Introduction	1
I Contexte et cadre théorique	5
1 Les Composants Face au Plasma d'un réacteur de fusion	7
1.1 Fusion pour l'énergie	8
1.2 Interactions plasma – paroi	10
1.2.1 Description des interactions	10
1.2.2 Problématique de la rétention du tritium	11
1.2.3 Choix du matériau constitutif des CFP	12
1.2.4 Les couches co-déposées sur les CFP	14
1.3 Méthodes pour l'inventaire tritium	16
1.4 Présentation de la LIBS	17
1.4.1 Principe	17
1.4.2 Avantages et inconvénients	19
1.4.3 Analyse quantitative	20
1.5 Intégration en tokamak	21
1.6 Conclusion	23
2 Propriétés d'un plasma induit par laser	25
2.1 Chauffage d'un matériau par irradiation laser	26
2.2 Grandeurs caractéristiques d'un plasma	28
2.3 Chauffage d'un plasma par impulsion laser	29
2.3.1 Processus élémentaires d'échange d'énergie	29
2.3.2 Mécanismes de chauffage	30
2.4 Expansion du panache d'ablation	33
2.5 Relations d'équilibre dans un plasma	34
2.5.1 Plasma en Équilibre Thermodynamique Complet	34
2.5.2 Plasma en Équilibre Thermodynamique Local	35
2.5.2.1 Définition	35
2.5.2.2 Critères de validité de l'ETL	35
2.5.3 Abaissement du potentiel d'ionisation	37
2.5.4 Calculs de compositions dans un plasma en ETL	38
2.5.4.1 Position du problème	38
2.5.4.2 Détermination de la composition du plasma sans réac- tions chimiques	39
2.5.4.3 Prise en compte des réactions chimiques	40
2.6 Radiation d'une source plasma	41
2.6.1 Transport du rayonnement	41

2.6.2	Élargissement des raies	43
2.6.2.1	Profils spectraux	43
2.6.2.2	Élargissement par effet Doppler	43
2.6.2.3	Élargissement par effet Stark	43
2.6.2.4	Élargissement par la fonction d'appareil	45
2.6.3	Auto-absorption des raies	45
2.6.3.1	Description	45
2.6.3.2	Conséquences sur le signal LIBS	47
2.7	Conclusion	47
II Description de l'expérience et outils mis en œuvre		49
3	Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse	51
3.1	Dispositif expérimental	52
3.1.1	Vue générale	52
3.1.2	Sources laser	53
3.1.2.1	Caractéristiques	53
3.1.2.2	Caractérisation du faisceau	55
3.1.2.3	Mise en forme du faisceau	57
3.1.3	Techniques d'acquisition de l'émission du plasma	58
3.1.3.1	Synchronisation	58
3.1.3.2	Imagerie rapide	60
3.1.3.3	Spectroscopie résolue en temps	60
3.1.3.4	Imagerie spectrale	62
3.1.4	Caractérisation de la géométrie des cratères	65
3.2	Méthodes d'analyse	66
3.2.1	Traitement des images spectrales	66
3.2.2	Mesure de la température du plasma	67
3.2.2.1	Rapport d'intensité de raies spectrales	68
3.2.2.2	Diagramme de Boltzmann	69
3.3	Calcul de la luminance spectrale d'un plasma en ETL	70
3.4	Conclusion	72
III Résultats et discussions		73
4	Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés du plasma	75
4.1	Quel type de plasma veut-on obtenir ?	76
4.1.1	Identification des éléments par LIBS	76
4.1.2	La raie Balmer- α	77
4.2	Pression du gaz environnant	80
4.2.1	Profondeur d'ablation	80
4.2.2	Expansion du panache d'ablation	81
4.2.3	Conséquences sur la composition et les propriétés du plasma	86
4.2.4	Conclusions sur l'influence de la pression	87
4.3	Durée d'impulsion	88
4.4	Fluence	90
4.5	Longueur d'onde	92
4.6	Exemple d'ajustement des paramètres expérimentaux	94

4.7	Conclusion	95
5	Analyses LIBS quantitatives	97
5.1	Remarques sur la précision des données spectroscopiques	98
5.2	Tuile en CFC	99
5.2.1	Choix des conditions expérimentales	99
5.2.2	Mesure de la profondeur d'ablation	100
5.2.3	Choix des raies analytiques	100
5.2.4	Analyse spatio-temporelle du panache d'ablation	103
5.2.4.1	Suivi des raies de Fe, Fe ⁺ , C et H	103
5.2.4.2	Coefficient d'émission radial	107
5.2.5	Modélisation des spectres intégrés spatialement	108
5.2.5.1	Acquisition des spectres	108
5.2.5.2	Mesure de la température et de la densité électronique	108
5.2.5.3	Mesure de la composition à partir de T_{ion}	110
5.2.5.4	Précision de la mesure	113
5.2.6	Étude du rapport isotopique hydrogène/deutérium	116
5.2.6.1	Intérêt de l'étude de la ségrégation du panache d'ablation	116
5.2.6.2	Étude du rapport isotopique résolu spatialement	117
5.2.6.3	Étude du rapport isotopique sur spectre intégré spatialement	123
5.2.6.4	Conclusions sur la détermination du rapport isotopique	124
5.3	Matériau à base de tungstène	125
5.4	Conclusion	127
6	Analyses LIBS résolues en profondeur	131
6.1	Description des échantillons	132
6.2	Dispositifs expérimentaux	133
6.3	Mesures de la profondeur d'ablation	134
6.3.1	Échantillon A	134
6.3.2	Échantillon B	135
6.4	Choix des raies analytiques	136
6.5	Analyse de l'échantillon A : W sur Mo sur Ti	137
6.6	Effet de la nature et la pression du gaz environnant	139
6.7	Analyse de l'échantillon B : W + C sur Ti	141
6.8	Analyse de l'échantillon W + D	142
6.9	Conclusion	144
	Conclusion générale	147
	Bibliographie	151
	Liste de publications	163
	Résumé	166

Introduction

Le contexte énergétique mondial actuel pousse les scientifiques à développer des sources d'énergie à la fois fiables, efficaces et respectueuses de l'environnement. La fusion nucléaire fait partie de ces nouvelles sources d'énergie et les recherches dans ce domaine ont beaucoup progressé durant les dernières décennies.

Lors du fonctionnement d'un réacteur de fusion nucléaire par confinement magnétique, le plasma de deutérium – tritium interagit avec les composants face au plasma. La nature des interactions dépend de l'énergie des particules incidentes, du matériau constitutif des Composants Face au Plasma (CFP) et des phénomènes d'instabilités du plasma. Ces interactions conduisent à la rétention de tritium par les parois, sous forme d'adsorption, d'implantation, de piégeage et diffusion en profondeur, ou de codéposition. Afin de garantir la sûreté nucléaire de l'installation, une quantité limite de 700 g de tritium dans ITER a été fixée par les autorités de sûreté. Ainsi, la connaissance de la répartition de la quantité de tritium au sein de la machine et notamment le profil en fonction de la profondeur dans le matériau constituent une nécessité au bon fonctionnement d'un tokamak.

Dans la présente étude, la spectroscopie de plasma induit par laser, ou *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS), est proposée pour mesurer la quantité de tritium piégée dans les CFP de tokamak. Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux techniques concurrentes. Elle permet notamment une analyse à distance et *in situ*, particulièrement adaptée à l'environnement hostile d'un tokamak. Les objectifs de ce travail de thèse sont :

- de déterminer les paramètres expérimentaux d'un système LIBS pour optimiser la mesure de la concentration d'hydrogène piégé dans les CFP de tokamaks, et
- de mettre au point une analyse quantitative fondée sur l'étude des spectres d'émission du plasma produit par laser.

La technique LIBS fournit facilement une information qualitative sur la composition élémentaire des matériaux, mais le passage du qualitatif au quantitatif reste

difficile et chaque application nécessite une étude dédiée. L'interaction laser-matière dépend de nombreux paramètres dont la détermination est nécessaire pour optimiser la mesure. L'analyse quantitative a été validée dans le cas de métaux, où les performances en termes de limite de détection sont de l'ordre de la dizaine de ppm [1], mais l'analyse d'un élément léger tel que l'hydrogène dans une matrice de masse atomique élevée reste à démontrer. Généralement, les mesures LIBS sont étalonnées à l'aide d'échantillons standards [2,3]. Or, ceux-ci ne sont pas disponibles pour notre application étant donnée la complexité des dépôts à analyser. Ainsi, une approche "autocalibrée", fondée sur la modélisation de l'émission du plasma produit par laser, est utilisée.

Le manuscrit est organisé en 6 chapitres :

Le **chapitre 1** est consacré à la présentation du contexte de l'étude et à la description de la rétention de l'hydrogène et du tritium en particulier dans les CFP de tokamaks. La présentation de la technique LIBS et des difficultés liées à la quantification des mesures est abordée.

Les processus mis en jeu dans l'interaction laser-matière en régime nanoseconde sont rappelés dans le **chapitre 2**. Après avoir abordé le chauffage d'un matériau par laser, l'expansion du panache est décrite ainsi que son interaction avec le laser. Les propriétés d'un plasma d'ablation laser et les caractéristiques de son rayonnement sont présentées.

Dans le **chapitre 3**, les dispositifs expérimentaux servant à l'analyse du plasma produit par laser sont présentés. Trois techniques expérimentales sont mises en œuvre pour caractériser l'expansion, l'émission et la répartition spatio-temporelle des espèces au sein du panache d'ablation. Les méthodes de traitement des images spectrales sont présentées, et le principe de la procédure autocalibrée servant à l'analyse des spectres expérimentaux est expliqué.

Dans le **chapitre 4**, les résultats d'une étude paramétrique permettant de produire un plasma dont les propriétés sont optimales pour la mesure de l'hydrogène et de ses isotopes sont présentés. Nous évaluons l'influence de la pression du gaz environnant, de la durée d'impulsion, de la longueur d'onde et de la fluence laser sur les propriétés du plasma.

Nous abordons la problématique de l'analyse quantitative dans le **chapitre 5**. La caractérisation spatio-temporelle de l'émission du plasma permet de déduire la dis-

tribution des espèces au sein du panache d'ablation. La modélisation des spectres expérimentaux par la procédure autocalibrée est utilisée pour déterminer la concentration relative d'hydrogène, tous isotopes confondus. L'évaluation de l'incertitude de la mesure est discutée. Nous étudions ensuite la différenciation hydrogène/deutérium pour mesurer l'abondance relative des isotopes. Enfin, la problématique des matériaux à base de tungstène est abordée.

La faisabilité de l'analyse LIBS résolue en profondeur est traitée dans le **chapitre 6**. Pour cela, des échantillons métalliques multicouches calibrés sont analysés par LIBS et les résultats sont comparés aux résultats de caractérisation par spectroscopie de décharge lumineuse.

Première partie

Contexte et cadre théorique

Chapitre 1

Les Composants Face au Plasma d'un réacteur de fusion

Sommaire

1.1	Fusion pour l'énergie	8
1.2	Interactions plasma – paroi	10
1.2.1	Description des interactions	10
1.2.2	Problématique de la rétention du tritium	11
1.2.3	Choix du matériau constitutif des CFP	12
1.2.4	Les couches co-déposées sur les CFP	14
1.3	Méthodes pour l'inventaire tritium	16
1.4	Présentation de la LIBS	17
1.4.1	Principe	17
1.4.2	Avantages et inconvénients	19
1.4.3	Analyse quantitative	20
1.5	Intégration en tokamak	21
1.6	Conclusion	23

Dans ce chapitre, nous décrivons le contexte de l'étude. La fusion nucléaire par confinement magnétique engendre des interactions plasma - paroi conduisant au dépôt de couches sur les Composants Face au Plasma (CFP). Le type de dépôt dépend des paramètres du plasma de fusion ainsi que des matériaux constitutifs des CFP. Les critères sur le choix de ces derniers sont présentés et les conséquences en termes de rétention du tritium sont abordées. Plusieurs méthodes d'inventaire tritium sont présentées, chacune d'entre elle possédant des inconvénients majeurs. Enfin, la technique de spectroscopie de plasma induit par laser et son application potentielle à la détermination de la concentration en tritium dans les CFP sont présentées.

1.1 Fusion pour l'énergie

Le contexte énergétique mondial actuel montre une augmentation sans répit de la demande énergétique, en particulier de la part de la Chine et des pays en voie de développement. L'agence internationale World Energy Outlook [4] qui étudie les tendances mondiales de production et consommation de l'énergie, dans son rapport annuel de 2010, prévoit une augmentation certaine de la demande globale d'énergie pour les prochaines décennies. Face à la raréfaction du pétrole et au réchauffement climatique, les scientifiques œuvrent pour la recherche et le développement de nouvelles sources d'énergies, à la fois inépuisables et respectueuses de l'environnement. Le développement des énergies renouvelables comme l'éolien ou le photovoltaïque progresse de façon considérable. Cependant, face à l'augmentation de la population et à la demande croissante d'énergie, l'efficacité énergétique de ces technologies ainsi que les discontinuités de production inhérentes à leur fonctionnement peuvent être questionnées. L'énergie de fission nucléaire, énergétiquement prouvée comme étant la plus efficace, pose des problèmes de sûreté et de gestion de déchets ; l'exemple récent de l'accident nucléaire causé par un tsunami à la centrale de Fukushima-Daiichi au Japon montre également les risques et les dangers liés à cette technologie. Dans ce contexte, l'énergie de fusion nucléaire, si elle arrive à se développer au stade de production industrielle, paraît adaptée pour répondre aux critères imposés par les contraintes d'environnement, de sécurité et d'efficacité énergétique.

La fusion nucléaire par confinement magnétique consiste à reproduire sur Terre la transformation de l'hydrogène en hélium qui a lieu au cœur du Soleil. Lors de la fusion d'un noyau de deutérium avec un noyau de tritium, une particule α est produite ainsi qu'un neutron. Le réarrangement des noyaux résulte en un abaissement de la masse totale et la libération de 17,6 MeV. En termes macroscopiques, 1 kg de ce carburant libèrerait 10^8 kWh ce qui correspondrait au fonctionnement journalier d'une centrale nucléaire de 1 GW [5]. De plus, le deutérium est présent naturellement sur Terre en quantité abondante. Le tritium, en revanche, est plus rare mais pourrait être régénéré lors de l'interaction du neutron issu de la réaction de fusion avec un noyau de lithium, élément très abondant sur notre planète.

La réaction de fusion utilisée est la suivante :



Ce n'est pas la réaction majoritaire au sein du Soleil mais c'est celle qui a la section efficace la plus élevée à la température la plus basse, et notamment autour de

10 keV (figure 1.1) : c'est dans cette gamme de températures que la fusion nucléaire sur Terre est envisagée. Pour que le bilan énergétique soit positif, les noyaux doivent

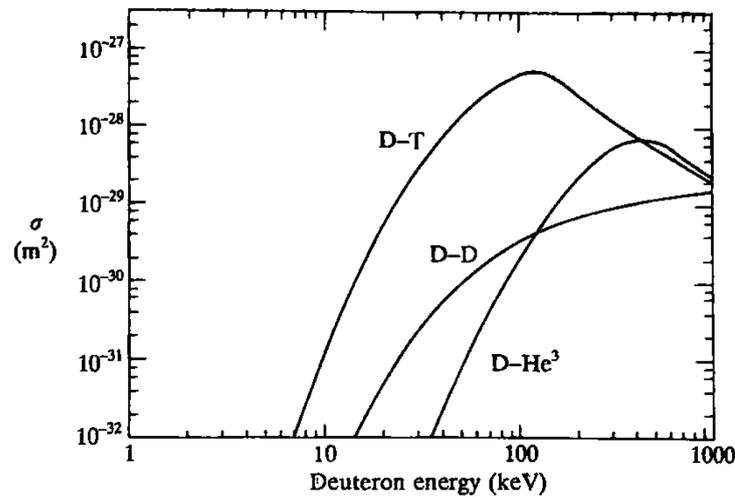


FIG. 1.1 – Sections efficaces de différentes réactions de fusion [5].

atteindre une énergie suffisante et être confinés dans une région propice à la réaction pendant une durée suffisante. Il faut donc que le produit de ce temps par la densité de particules réagissant soit le plus grand possible. Pour atteindre ces conditions, un moyen est de chauffer des atomes de deutérium et tritium de façon à créer un plasma totalement ionisé, et faire en sorte que les vitesses d'agitation thermique permettent de franchir la barrière coulombienne pour produire la réaction de fusion. Le confinement d'un tel plasma par une paroi matérielle n'étant pas possible au vu des énergies considérées, un confinement par champs magnétiques dans une machine de forme torique appelée tokamak est utilisé. Le champ magnétique principal est le champ toroïdal. Il est produit par des bobines extérieures entourant le tore. Sur Tore Supra, tokamak implanté sur le site de l'Institut de Recherche sur la Fusion par confinement Magnétique (IRFM) au CEA de Cadarache, ce champ est de 4,5 T. Il ne permet pas à lui seul de contrebalancer les forces de pression du plasma : un champ poloïdal supplémentaire est nécessaire. Les lignes de champ résultantes ont alors des trajectoires hélicoïdales. Pour un champ toroïdal donné, la pression de plasma pouvant être confiné de façon stable augmente avec l'intensité du champ poloïdal jusqu'à une valeur limite. Ainsi le champ poloïdal est environ d'un ordre de grandeur moins intense que le champ toroïdal [5].

Cependant, malgré les efforts de mise en forme du champ magnétique, de design de forme du tokamak, les instabilités de plasma viennent entraver le confinement et le plasma de bord interagit avec les parois. Ces interactions sont nombreuses et constituent un domaine de recherche à part entière dans la fusion nucléaire.

1.2 Interactions plasma – paroi

1.2.1 Description des interactions

Le confinement magnétique dans un Tokamak n'étant pas parfait, les interactions entre le plasma de fusion et les parois sont inévitables. La zone périphérique du plasma, appelée *Scrape-Off Layer* (SOL), est le lieu de nombreuses interactions des neutres et ions du plasma avec les parois constituant l'enceinte du Tokamak [6], les Composants Face au Plasma (CFP). Pour limiter les flux de chaleur et maintenir l'intégrité des CFP, deux géométries du tokamak sont possibles : la configuration limiteur ou la configuration divertor. Dans la première configuration, la dernière surface magnétique fermée s'appuie sur la surface du limiteur. Les flux du plasma de bord sont alors concentrés vers celui-ci au lieu d'être distribués sur l'ensemble des parois. Le divertor permet au contraire de guider les lignes magnétiques extérieures vers des régions éloignées du plasma de bord ce qui conduit à l'existence d'une zone spécifique dédiée aux interactions plasma – parois [7].

Dans les deux cas, d'importants flux de particules et de chaleur doivent être absorbés par les CFP. Le flux d'énergie transféré du plasma vers les parois est de quelques MW m^{-2} en régime stationnaire, et le flux de particules de D^+ est compris entre 10^{21} et $10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ dans les tokamaks actuels [8]. Les particules énergétiques du plasma sont projetées sur les CFP, provoquant une pulvérisation des atomes de la paroi (*sputtering*) qui peut être de nature physique ou chimique. La pulvérisation physique est l'arrachement direct des atomes de la paroi sous l'effet du bombardement ionique, alors que la pulvérisation chimique s'accompagne de réactions chimiques : les particules arrachées peuvent se trouver sous forme moléculaire. Dans le cas du carbone, la pulvérisation chimique est prépondérante à faible énergie en raison de la forte réactivité du radical C. Les particules ainsi éjectées entrent dans le plasma et sont immédiatement ionisées, ce qui conduit à une contamination de ce dernier. La matière arrachée des CFP est transportée dans la SOL puis redéposée : il y a érosion de la paroi et formation de couches déposées. L'érosion peut également être causée par processus chimiques dans le cas de PFC en carbone [9], où les particules pulvérisées sont sous forme d'hydrocarbures.

Cependant, la pulvérisation en régime stationnaire ne constitue pas la source principale de l'érosion globale du réacteur : celle-ci est beaucoup plus importante lors de fonctionnements anormaux du réacteur tel qu'une disruption ou une instabilité du plasma de bord, ELM (Edge Localized Mode) [10], où les flux transférés aux parois peuvent atteindre la dizaine de MW m^{-2} . Le flux du plasma vers les parois n'étant pas homogène sur l'ensemble du tokamak, il apparaît des zones d'érosion et des zones de

dépôt. En général, l'érosion a lieu dans les zones de fort flux alors que le dépôt a lieu dans les zones de faible flux.

1.2.2 Problématique de la rétention du tritium

Actuellement, la majeure partie des tokamaks fonctionne avec un plasma d'hydrogène et de deutérium. Seuls quelques réacteurs, comme JET, ont la possibilité d'utiliser du tritium. La plupart des études menées sur les interactions plasma – paroi concernent donc les plasmas H – D, mais la problématique peut être étendue au tritium, car ces interactions conduisent au piégeage d'une certaine quantité d'hydrogène tous isotopes confondus dans les CFP. La rétention du tritium constitue un problème majeur pour le fonctionnement d'ITER et des futurs réacteurs de fusion, en particulier pour le choix du matériau constitutif des CFP. En effet, le tritium, en plus d'être rare et cher, est radioactif β^- avec une période de 12,32 ans. Des normes de sécurité ont été mises en place afin de garantir l'intégrité du réacteur et limiter l'impact de la radioactivité du tritium lors de maintenance ou en cas d'incident. La quantité limite de tritium à ne pas dépasser dans l'enceinte d'ITER est fixée à 700 g [11]. La rétention de carburant piégé dans les CFP augmente au cours du temps d'utilisation de la machine. Il est toutefois possible d'observer un phénomène de saturation de la paroi en hydrogène, selon le mécanisme de rétention impliqué. En ce qui concerne les réacteurs à base de carbone, quatre mécanismes sont identifiés [12] :

- l'adsorption dans les porosités du carbone : des liaisons faibles se créent entre C et H ou D, il peut y avoir saturation en hydrogène lorsque les pores sont remplis.
- l'implantation : des liaisons fortes se créent entre C et H ou D, empêchant le relâchement du combustible sans intervention spécifique (chauffage, conditionnement...). La saturation en hydrogène apparaît.
- la diffusion en volume et le piégeage : des liaisons fortes se créent entre C et H ou D et il n'y a pas de saturation possible.
- la co-déposition [13] : le carbone pulvérisé se redépose en créant des liaisons chimiques fortes avec l'hydrogène issu du recyclage. Ce mécanisme consiste en la formation d'une couche, il n'y a donc pas de saturation en hydrogène possible.

Le taux de rétention total et les zones de rétention dépendent de l'importance relative de tous ces mécanismes. Par exemple, si l'adsorption et/ou l'implantation dominant, l'effet de saturation apparaîtra alors que ce n'est pas le cas si la diffusion en volume ou la co-déposition sont majoritaires. L'hydrogène piégé se trouvera plus abondamment dans les zones de fortes interactions (divertor notamment) si l'adsorption, l'implantation ou la diffusion en volume dominant, alors que les zones moins exposées au plasma seront plus sujettes à la co-déposition.

On distingue deux types de rétention, l'une à court terme et l'autre à long terme. La rétention à court terme a lieu lorsque les parois reçoivent un flux direct d'ions ou neutres, ce qui crée une implantation de surface (sur quelques nm) [14]. Les deux mécanismes intervenant dans la rétention à long terme sont l'implantation et la co-déposition.

1.2.3 Choix du matériau constitutif des CFP

Les matériaux envisagés pour les parois de tokamak sont le carbone, sous forme de composite à fibres de carbone ou Carbon Fibre Composite (CFC), le graphite, le tungstène et le béryllium. Plusieurs études sur la rétention de l'hydrogène par ces matériaux ont été menées. La figure 1.2 présente la quantité de rétention d'atomes de tritium dans les conditions d'opération d'ITER pour divers choix du matériau des CFP. Ces résultats, bien qu'extrapolations faites à partir d'expériences acquises sur les tokamaks actuels, montrent que le choix d'un tokamak "tout tungstène" serait optimal pour limiter la rétention du tritium. Cependant, un ensemble de critères sur

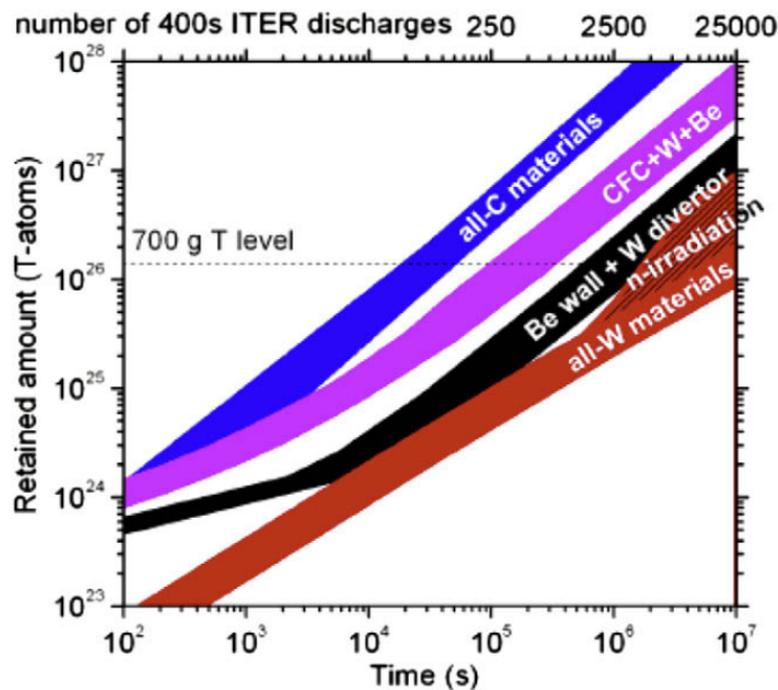


FIG. 1.2 – Inventaire tritium dans ITER pour différents types de CFP envisagées [14].

les propriétés des matériaux est nécessaire pour faire le bon choix. En effet, les CFP d'ITER sont directement exposés au plasma de fusion et couvrent une surface d'environ 850 m^2 . Outre le flux important de chaleur et de particules qu'ils doivent supporter, d'autres propriétés sont également requises lors du choix du matériau constitutif des CFP :

- résistance aux contraintes thermomécaniques imposées par l’environnement tokamak.
- température de fusion élevée.
- faible taux d’érosion.
- faible rétention de l’hydrogène.
- faible numéro atomique (Z) pour limiter la pollution du plasma par pulvérisation et la dilution du carburant en cas d’érosion. En effet, puisque la pression d’un plasma confiné par champ magnétique est limitée, les électrons arrachés à l’impureté vont induire une baisse de la densité de noyaux d’hydrogènes, et donc d’énergie de fusion disponible. Notons cependant que la pulvérisation chimique, pour des énergies incidentes inférieures à 30 keV, peut être élevée pour certains matériaux à faible Z et qu’il est préférable dans ce cas là d’augmenter le numéro atomique.
- faible taux d’activation et temps de décroissance radioactive court.

Le carbone, présent dans la plupart des tokamaks actuels (Tore Supra, JT-60, TEXTOR, AUG...) a été choisi pour l’ensemble des critères précédents, mais a le désavantage de favoriser la co-déposition [15]. De plus, son faible numéro atomique favorise son érosion et écourte sa durée de vie, ce qui n’est pas envisageable pour un réacteur de fusion [16].

Le tungstène, qui a été choisi pour une partie des CFP d’ITER, présente quant à lui l’avantage d’une faible rétention de l’hydrogène [17]. De plus, la co-déposition ne joue pas un rôle significatif en raison du faible taux d’érosion et d’absence de processus similaires à la formation d’hydrocarbures. Parmi les métaux au numéro atomique élevés, c’est celui qui a le temps de décroissance radioactive le plus court. Cependant, le désavantage principal du tungstène concerne les effets d’un numéro atomique élevé : lorsqu’il se retrouve dans le plasma confiné, il est ionisé et les électrons du plasma vont interagir avec lui, ce qui a pour conséquence une perte de l’énergie par rayonnement, en plus de la pollution du plasma.

Ainsi, le béryllium paraît le matériau le plus adapté pour le choix des parois d’ITER autres que le divertor. Il a les avantages d’un élément de faible numéro atomique, ce qui limite à la fois la dilution du carburant et les pertes d’énergie par rayonnement. De plus, les impuretés légères (oxygène, azote) se déposent facilement sur sa surface et forment un film très stable, qui augmente les performances du béryllium pur. La rétention de l’hydrogène est beaucoup plus faible que dans le cas du carbone et il est possible de "réparer" la paroi par traitement plasma entre les décharges (conditionnement). Cependant, sans la couche protectrice qui se forme au cours de la vie du plasma, le béryllium présente un fort taux de pulvérisation. Sa température de fusion est basse (1287°C) et le flux neutronique issu des réactions de

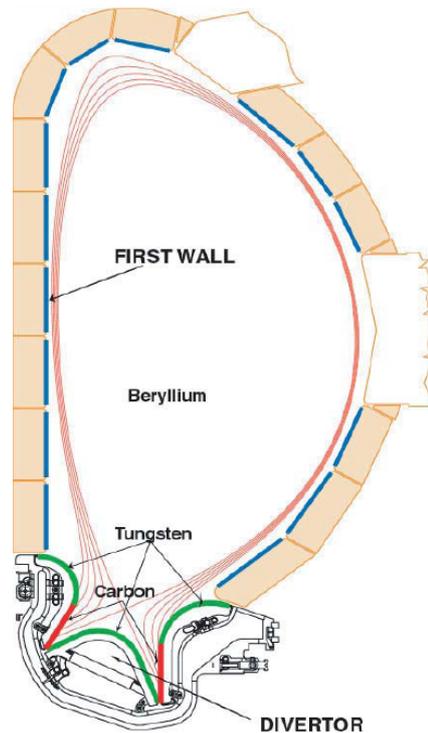


FIG. 1.3 – Design d'ITER [18]

fusion crée un déplacement par atome qui induit un durcissement et une fragilisation du matériau [19]. Le béryllium est toxique et très réactif avec la vapeur d'eau. Malgré ces quelques points négatifs, il sera le principal matériau constitutif d'ITER [20]. Le divertor sera constitué en tungstène et une partie sera provisoirement conçue en carbone, comme indiqué sur la figure 1.3.

1.2.4 Les couches co-déposées sur les CFP

Les dépôts issus de l'interaction plasma – paroi se trouvent généralement sous quatre formes :

- des couches déposées ou co-déposées. Elles sont souvent stratifiées car elles se forment au fur et à mesure des événements plasmas.
- des agrégats, présents dans les tokamaks comprenant des PFC en graphite. Ils sont formés à partir de particules primaires de tailles nanométriques.
- des flocons (ou *flakes*) que l'on retrouve également en grande quantité sur les surfaces des PFC. Lors de leur formation, les couches co-déposées accumulent d'importantes contraintes qui les fragilisent, réduisent leur adhérence et conduisent à la formation d'écailles. Soumises à un gradient thermique, elles seront facilement pulvérisées sous forme de flakes.
- des gouttelettes, issues d'une interaction violente entre un arc électrique et la paroi métallique (tungstène ou béryllium).

L'analyse et la caractérisation des couches déposées ou co-déposées sur les parois de tokamaks sont essentielles à la compréhension des mécanismes à l'origine de leur formation, de l'érosion et de la pulvérisation de surface. D'une manière générale, on cherche à connaître la composition, et en particulier la teneur en hydrogène, deutérium et tritium, l'épaisseur, la rugosité, les propriétés physiques comme la conductivité thermique ou l'absorptivité. Si ces paramètres peuvent être déterminés, alors la modélisation des couches et leur interaction avec le plasma est possible, ce qui ouvre la voie à de nombreuses études de simulation, nécessaires pour approfondir la science de l'interaction plasma – paroi. Plusieurs études [21–23] sur les tuiles en CFC de Tore Supra ont été menées de façon à analyser la composition et les propriétés chimiques des couches.

Par exemple, la campagne DITS (*Deuterium Inventory in Tore Supra*) [21] a permis de tester l'accord entre l'inventaire tritium mesuré à partir de techniques classiques et les mesures *post-mortem* par thermo-désorption et analyse par Nuclear Reaction Analysis, NRA (cf § 1.3).

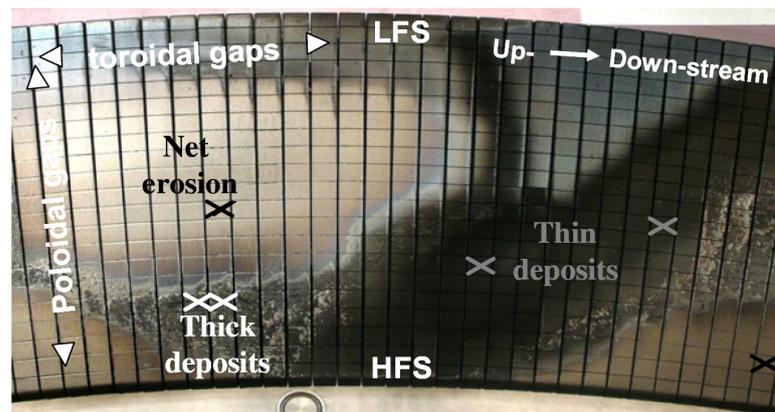


FIG. 1.4 – Photographie du limiteur de Tore Supra montrant les zones d'érosion, de dépôt épais et de dépôt fin [22]

Plusieurs tuiles représentatives des types de dépôts rencontrés sur le limiteur de Tore Supra ont été choisies. Comme indiqué sur la figure 1.4, trois zones d'interactions différentes sont distinguées : une zone d'érosion nette, une zone de dépôt épais et une zone de dépôt fin. La spectroscopie Raman a permis de montrer que l'abondance relative du deutérium dans les couches carbonées était de 20% environ dans les zones du limiteur où la température est restée inférieure à 500°C [23]. Les dépôts épais sont les plus chargés en deutérium.

Il faut noter que l'accumulation de ces dépôts fragilise la paroi et il devient plus facile pour le plasma de bord d'en éroder une partie. Au cours du fonctionnement d'un tokamak il sera donc nécessaire de nettoyer les CFP afin d'enlever les dépôts et

le tritium retenu. Pour ce faire, plusieurs études basées sur l'enlèvement par ablation laser ont été menées [24–26].

1.3 Méthodes pour l'inventaire tritium

Il est nécessaire d'évaluer la quantité de combustible retenue dans les CFP afin de satisfaire aux limites de sécurité fixées pour ITER. Deux méthodes complémentaires sont actuellement utilisées pour évaluer la rétention d'hydrogène : le bilan de matière gazeuse et l'analyse post-mortem.

Le bilan de matière gazeuse *in situ*, très largement utilisé en fusion nucléaire, fournit des informations sur la quantité d'hydrogène retenue en fonction du temps. Il s'agit d'une méthode globale fondée sur la différence entre le flux injecté et le flux éjecté du tokamak. Son intérêt principal réside dans le fait que l'on peut suivre l'évolution du taux de rétention au cours de l'utilisation de la machine, sur une campagne d'expériences.

A l'inverse, l'analyse post-mortem permet une étude plus précise du type de dépôts, mais s'effectue une fois la campagne d'expériences réalisée. Il s'agit d'extraire de la machine les CFP en vue d'études en laboratoire. Elle est utile pour déterminer sous quelle forme a lieu la rétention (implantation, dépôt de couches, poussières...) ainsi que les processus liés au piégeage du combustible. Ce type d'analyses se fait sur des CFP ayant été utilisés lors d'une campagne expérimentale de plusieurs mois, soit typiquement plusieurs heures accumulées de décharges avec des configurations magnétiques différentes. Comme l'a montré la campagne DITS, des écarts de 50% entre la quantité injectée et la quantité mesurée par ces techniques ont pu être observés. De plus, l'analyse post-mortem, ne peut se faire qu'en fin de vie de la paroi et ne peut donc renseigner sur l'inventaire tritium lors du fonctionnement de la machine, ce qui n'est pas envisageable pour le fonctionnement d'ITER.

Plusieurs techniques fondées sur l'analyse par faisceau d'ions (*Ion Beam Analysis*, IBA) peuvent être envisagées pour mesurer le tritium. Par exemple, la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) dont le principe est d'irradier la surface par un faisceau d'ions primaires. Les ions secondaires, arrachés par la collision avec le faisceau, sont ensuite séparés à l'aide d'un spectromètre de masse. Cette technique peut atteindre une très grande précision (qui varie selon l'élément à mesurer) mais doit être calibrée en fonction du matériau à analyser. De plus, elle ne permet qu'une analyse de l'extrême surface (l'analyse en profondeur est possible mais relativement lourde et longue à mettre en œuvre). Son utilisation en environnement tokamak peut sérieusement être questionnée : nécessité de maintenir un vide poussé, d'embarquer un

spectromètre de masse, etc... Le SIMS peut en revanche constituer une technique pertinente pour l'analyse post-mortem des parois de tokamaks [21]. Une autre technique d'IJA permettant la mesure *in situ* du tritium est l'analyse par réaction nucléaire (*Nuclear Reaction Analysis*, NRA) [27]. En effet, la NRA est très efficace pour la mesure d'éléments légers. Le principe est de bombarder la paroi avec un faisceau d'ions D^+ d'énergie environ 10 MeV et d'étudier le spectre énergétique des neutrons issus de la réaction de fusion avec le tritium piégé. En faisant varier le champ toroïdal appliqué, le faisceau d'ions est dévié et peut atteindre les différentes zones du tokamak, ce qui en fait une technique potentielle pour ITER. Il reste cependant des difficultés, comme la maîtrise de la fluence du faisceau incident et l'interprétation du spectre obtenu, car plusieurs réactions nucléaires sont en concurrence. De plus, les conditions d'intégration en tokamak sont très contraignantes. Enfin l'étude de l'émission de β^- par la paroi pourrait constituer une autre mesure de la teneur en tritium. Cependant, la faible énergie des particules émises est une difficulté de taille pour mettre au point cette technique.

La nécessité d'une technique rapide, *in situ*, pouvant donner une cartographie de la répartition de tritium dans la machine à un instant donné, est donc une réalité pour ITER. La spectroscopie de plasma induit par laser, ou *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS, pourrait palier aux défauts des techniques précédentes et remplir le cahier des charges pour le diagnostic d'inventaire tritium d'ITER.

1.4 Présentation de la LIBS

1.4.1 Principe

La technique LIBS [28] consiste à focaliser une impulsion laser énergétique sur un matériau. La durée peut varier de quelques femtosecondes à quelques microsecondes selon l'application, et l'énergie du microjoule à la centaine de millijoules. Si l'énergie par unité de surface, ou *fluence* F est supérieure au seuil d'ablation du matériau, celui-ci est vaporisé sous forme de plasma. Les atomes, ions et molécules ainsi extraits sont excités et subissent de nombreuses collisions et échanges radiatifs au sein du plasma. Ils se désexcitent en émettant des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de la transition énergétique entre les niveaux atomiques, ioniques ou moléculaires impliqués. Un système optique de collection de l'émission du plasma permet alors de mettre en œuvre la spectroscopie atomique d'émission (*Atomic Emission Spectroscopy*, AES). A partir du spectre, tout l'enjeu de la LIBS est de remonter à la concentration élémentaire relative du matériau. La température du plasma atteint généralement plusieurs milliers de Kelvins, et l'on peut distinguer deux types d'émission du plasma

au cours du temps :

- Un continuum de "lumière blanche" dont l'intensité varie peu avec la longueur d'onde, qui domine les premiers instants du plasma. Ce rayonnement, souvent dénommé *fond continu*, est causé par les recombinaisons radiatives et le freinage des électrons par Bremsstrahlung : au voisinage d'un ion, un électron libre va modifier sa trajectoire et céder une partie de son énergie sous forme d'un photon, sans se recombiner avec l'ion.
- Au fur et à mesure de son expansion dans le gaz ambiant, le plasma se refroidit et les transitions radiatives entre différents niveaux atomiques et ioniques deviennent visibles.

Il sera donc dans la plupart des cas nécessaire d'utiliser un système de détection synchronisé avec l'impulsion laser de façon à ne déclencher l'acquisition du spectre qu'après l'émission continue. La figure 1.5 illustre l'évolution temporelle de l'intensité du plasma et de l'émission des raies ioniques, atomiques et moléculaires. Le plasma étant en évolution permanente, la durée de l'acquisition va également influencer le spectre obtenu.

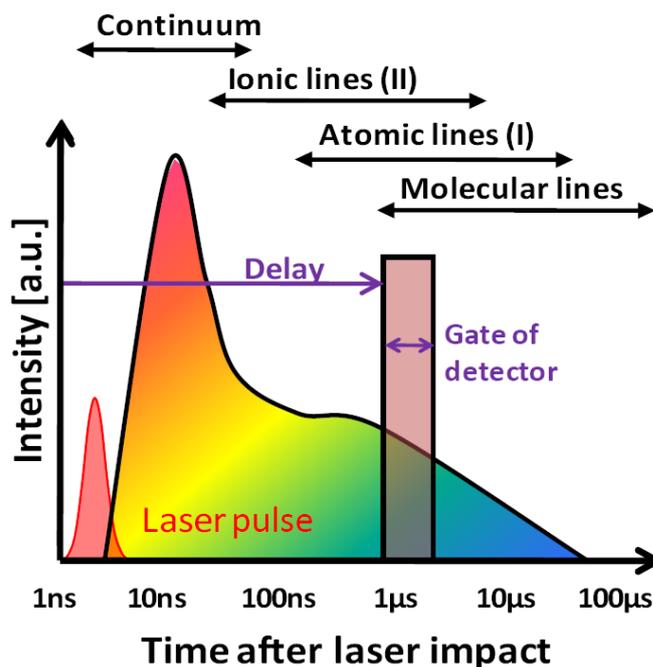


FIG. 1.5 – Représentation schématique de l'évolution temporelle de l'émission d'un plasma induit par laser [2]

Les paramètres expérimentaux permettant d'influencer le signal LIBS sont nombreux. Concernant la source laser, nous pouvons faire varier la durée d'impulsion, la longueur d'onde, la fluence, la polarisation et le mode de focalisation. Concernant le gaz ambiant, les paramètres ajustables sont sa nature ainsi que sa pression. Le système optique de collection joue également un rôle important.

1.4.2 Avantages et inconvénients

Les avantages de cette technique d'analyse de matériaux sont nombreux :

- *Polyvalence* : en adaptant les conditions expérimentales, l'analyse peut se faire sur des solides, des liquides ou des gaz.
- *Multiélémentaire* : étant donné que tous les éléments émettent des transitions radiatives, ceci ne dépend que du détecteur : plus la plage spectrale observée sera large, plus le nombre d'éléments observables sera grand.
- *in situ* : La mesure peut être effectuée sous air ambiant et ne nécessite pas de transporter l'échantillon au laboratoire.
- *Analyse directe* : la LIBS ne nécessite pas de préparation des échantillons.
- *Analyse à distance* : Le laser et le système de collection optique peuvent se situer à plusieurs mètres de l'échantillon.
- *Quasi non-destructive* : Les volumes d'ablation considérés varient entre quelques μm^3 et $10^4 \mu\text{m}^3$ suivant les conditions d'irradiation. L'endommagement reste donc très faible.
- *Rapidité* : Le phénomène d'interaction laser-matière dure quelques dizaines de microsecondes. L'acquisition d'un spectre est donc uniquement limitée par l'électronique de lecture du système de détection, qui reste en dessous de la seconde dans la plupart des cas. On peut donc considérer que l'acquisition se fait en temps réel.
- *Intégration et portabilité* : Étant donnés les efforts de miniaturisation des lasers et des systèmes de détection optique, les systèmes LIBS portables ou transportables sont actuellement en plein essor.

Les inconvénients de la LIBS sont les suivants :

- *Reproductibilité* : la génération du plasma (cf chapitre 2) est un processus stochastique qui dépend fortement des conditions d'irradiation mais également de l'état de surface du matériau. Les effets de matrice induisent des fluctuations sur l'intensité des raies qui rendent l'interprétation des spectres délicate. Dans le cas de mesure d'aérosols dans les gaz, des approches statistiques sont mises en œuvre pour sélectionner les spectres "utiles" à l'analyse.
- *Limite de détection* : Par rapport aux techniques analytiques existantes, la LIBS atteint des limites de détection encore bien supérieures [1], de l'ordre du ppm jusqu'à la centaine de ppm selon l'élément considéré.
- L'utilisation de lasers haute puissance peut endommager les optiques ou provoquer l'ionisation de l'air au contact des lentilles si la fluence est trop forte : l'intégration technologique dans un environnement particulier peut être difficile.

Selon l'application visée, ce sera tel ou tel atout de la technique qui va être mis en avant. Du point de vue de notre application, les deux atouts majeurs sont bien sûr la mesure *in situ* et à distance, permettant de faire des acquisitions en accédant aux parois sans intervention humaine dans l'enceinte de la machine.

1.4.3 Analyse quantitative

A l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle permettant de déterminer précisément l'état du panache d'ablation induit par un laser donné sur un matériau donné dans un environnement donné. L'ablation laser fait intervenir de nombreux phénomènes physiques, souvent hors équilibre, et les paramètres thermiques, les propriétés optiques et les diagrammes de phase des matériaux sont peu connus et difficilement mesurables dans ces conditions d'irradiation violente. Ainsi, en dépit des nombreux progrès qui ont été réalisés dans la compréhension de la dynamique d'expansion du plasma induit par laser [29], chaque application LIBS nécessite une étude particulière d'optimisation. Le but est de déterminer les paramètres d'irradiation ainsi que les conditions environnementales afin de créer un plasma LIBS dont les propriétés permettront une analyse optimale.

Comme dans la majorité des autres techniques de chimie analytique, la mesure quantitative de la concentration d'un élément par LIBS repose habituellement sur le tracé d'une courbe d'étalonnage. Il s'agit de représenter le signal pour plusieurs échantillons de concentrations différentes ayant été mesurées au préalable par une technique de référence. Dans notre cas, le signal correspond à l'intensité d'une ou plusieurs raies de l'élément considéré. Idéalement, lors du tracé d'une courbe d'étalonnage, les conditions de mesure sur les différents échantillons standards doivent être strictement identiques. En pratique, pour s'affranchir des fluctuations expérimentales, des techniques de normalisation des spectres sont généralement utilisées. On peut choisir de normaliser par rapport à une raie d'un élément de la matrice [30–32], par rapport au fond continu en moyennant sur une zone spectrale ne contenant pas de raies [30,33,34], par rapport à l'aire totale du spectre [35] ou encore par rapport à la température du plasma, au signal acoustique ou à la masse ablatée. La normalisation appliquée dépend du type d'échantillon analysé.

Cependant, la mesure quantitative par étalonnage a des limites qui peuvent rendre son application impossible dans certains cas. Premièrement, il faut être en possession d'échantillons standards calibrés dont la composition est similaire à celle du matériau analysé. Ce n'est pas forcément le cas lorsque l'on étudie des matériaux complexes comme les tissus biologiques [2, 36]. Deuxièmement, il faut réaliser la mesure dans

les conditions expérimentales identiques à celles qui ont servi à l'étalonnage. Enfin, l'auto-absorption (cf chapitre 2) des raies au sein du plasma va rendre la courbe d'étalonnage non linéaire, jusqu'au cas limite où l'intensité de la raie est indépendante de la concentration. Notons que dans le cas concernant notre étude, l'étalonnage est très difficile. Comme nous l'avons vu, les couches co-déposées sont créées dans des conditions extrêmes d'interaction plasma-paroi. Leurs propriétés physiques telles que la rugosité, la porosité, la capacité calorifique, ainsi que leurs propriétés optiques sont difficiles à déterminer. L'utilisation d'échantillons standards pour calibrer le système de mesures LIBS semble difficile à réaliser. L'ablation laser est un processus stochastique dont la reproductibilité tir à tir est faible, surtout lorsque la surface est rugueuse et non uniforme. Ainsi, la quantité de matière ablatée, la température du plasma et sa densité électronique varient selon la zone irradiée. Nous devons donc nous tourner vers une méthode qui s'affranchisse de ces fluctuations.

Bien que la plupart des techniques de chimométrie soient utilisées pour l'analyse qualitative (identification de matériaux principalement), certaines d'entre elles comme l'analyse PLS (Partial Least Squares) ou les réseaux de neurones fournissent des résultats quantitatifs. Dans le cas de l'analyse PLS, l'idée est de déterminer les régions du spectres ou les variations d'intensité sont corrélées avec les variations de concentration [37]. Nous ne nous y attarderons pas dans cette étude.

La dernière méthode pour obtenir des données quantitatives consiste à déterminer les concentrations relatives uniquement à partir du spectre expérimental. En utilisant un modèle capable de relier les intensités spectrales aux concentrations relatives, on peut s'affranchir de l'étalonnage. C'est vers cette technique, appelée LIBS *auto-calibrée* (*calibration-free*, CF-LIBS), que nous nous tournerons pour l'analyse des CFP de tokamak. Elle sera explicitée en détail dans le chapitre 3.

1.5 Intégration en tokamak

Il existe deux possibilités de mise en œuvre de la technique LIBS dans un tokamak. Dans les deux cas, étant données les conditions qui règnent à l'intérieur du tokamak (température 120°C, pression de l'ordre du Pa, activation élevé), on ne peut embarquer un laser, un spectromètre et des optiques de focalisation/collection. En revanche, le faisceau laser peut être amené au plus près de la paroi via une fibre optique, grâce à un système embarqué de type robot, et récupérer le signal émis via une autre fibre optique. L'autre possibilité est de pratiquer de la LIBS à distance, en focalisant le faisceau et récupérant le signal LIBS via un port plug du tokamak.

La première solution a été développée à l'IRFM (CEA Cadarache) sous le nom de projet LASK (Laser Ablation System Kit) [38]. Il s'agit d'un système embarqué servant au nettoyage des CFP par ablation laser ainsi qu'à leur analyse par LIBS. Ce système peut se monter sur le bras articulé AIA (Articulated Inspection Arm) qui peut se déplacer dans l'enceinte de Tore Supra. L'impulsion laser est guidée par fibre optique vers un système de lentille + scanner optique qui permet de la focaliser sur une région de $300 \times 300 \text{ mm}^2$. Le rayonnement émis par le plasma est alors collecté via une autre fibre optique et peut être analysé par un spectromètre, à l'extérieur de l'enceinte. Une caméra CCD permet de visionner la zone traitée et une autre, horizontale, permet de contrôler la position afin de réduire les risques de collision avec les parois. Un système de collection des poussières permet de récupérer les produits d'ablation afin de garantir un nettoyage optimum.

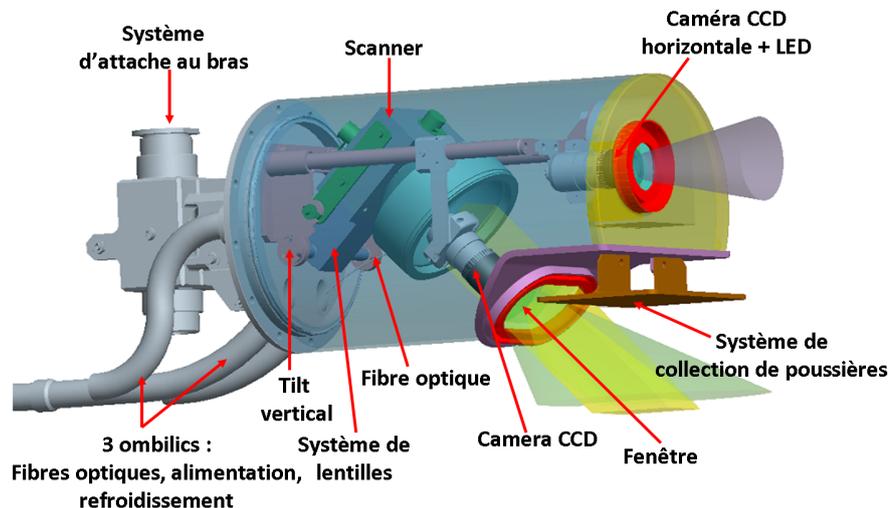


FIG. 1.6 – Vue 3D du LASK

L'intérêt est que ce robot peut être déployé en maintenant les conditions interdécharges. Il s'agit d'une maintenance mineure ne nécessitant pas la mise sous pression ou l'ouverture de l'enceinte comme dans le cas de maintenances majeures (changement de pièces, etc...). Il présente de plus de nombreux avantages, comme l'approche de zones difficiles d'accès ou la collection du signal LIBS faite de façon rapprochée. Cependant, le transport par fibre de l'impulsion laser et du signal LIBS (pour Tore Supra, les fibres sont de l'ordre de 20 m de long) conduit à de fortes atténuations, ce qui peut faire chuter les performances.

Concernant la deuxième solution, des tests ont été réalisés sur JET [39] en utilisant le laser à rubis servant habituellement pour un autre diagnostic. Le faisceau a été focalisé sur le divertor vertical interne et un système de collection dédié a permis d'enregistrer

le spectre à plusieurs mètres de distance. Pour mettre au point ce procédé, on peut envisager des miroirs rotatifs couplés à un scanner optique, le faisceau pouvant ainsi balayer une certaine zone du tokamak. Cependant, la collection des photons n'est pas optimisée étant donnée la très grande ouverture numérique du système de collection, conséquence de l'observation à grande distance. Ainsi, il faudra jouer sur plusieurs paramètres (cumul du nombre de tirs, augmentation de la fluence) pour augmenter l'intensité du signal.

1.6 Conclusion

Le confinement magnétique du plasma de fusion dans un tokamak ne peut pas être parfait. Les interactions plasma – paroi conduisent à la formation d'agrégats, de flakes, de gouttelettes et de couches déposées ou co-déposées. Les zones du tokamak sont affectées de façon différente en fonction de la géométrie et des matériaux constitutifs des CFP. L'hydrogène, dont une grande partie de tritium, est alors piégé dans les parois, ce qui peut poser des problèmes de sûreté nucléaire. Un diagnostic pour la cartographie du tritium au sein de la machine est donc nécessaire pour ITER.

La spectroscopie de plasma induit par laser, de par ses nombreux avantages, et en particulier l'analyse *in situ* et à distance dans un environnement hostile, est proposée pour mettre au point ce diagnostic. Elle devra répondre à un cahier des charges précis :

- Résolution spatiale permettant une cartographie de l'inventaire tritium sur les CFP.
- Rapidité : il s'agit de réaliser une cartographie de contrôle inter-décharges en limitant le temps d'intervention de la machine. Un robot d'inspection se déplaçant dans l'enceinte pourrait permettre de relever point par point la teneur en tritium.
- Résolution en profondeur : Comme nous l'avons vu, l'hydrogène est susceptible de diffuser vers le coeur des CFP. L'épaisseur typique des couches co-déposées est de l'ordre de 10 μm , la résolution doit donc être de l'ordre du μm .
- Précision : il s'agit d'un diagnostic de sûreté. L'objectif est de ne pas dépasser une quantité limite de 700 g de tritium dans ITER ; le niveau de précision demandé est donc bien inférieur à celui nécessaire pour évaluer des traces. Nous pouvons donc nous satisfaire d'une précision de quelques dizaines de % sur la quantité de tritium globale.

Au vu des difficultés liées à l'étalonnage de la technique dans notre cas précis, nous nous tournerons vers une approche autocalibrée basée sur un modèle reliant

l'intensité spectrale à la concentration relative des éléments constituant le matériau. L'analyse du spectre doit nous fournir la concentration relative du tritium dans le plasma. En faisant l'hypothèse d'une ablation stœchiométrique, *i.e.* la composition du plasma est identique à celle du matériau, nous pouvons remonter à la concentration relative dans le matériau. Enfin, la détermination du volume ablaté doit nous permettre d'obtenir la valeur absolue de tritium contenu dans la couche analysée.

Nous étudierons deux types de matériaux constitutifs des PFC. Le *Carbon Fibre Composite*, ou composite à fibres de carbone (CFC), issu de Tore Supra, et le tungstène dont sera pourvu le divertor d'ITER. Ces deux matériaux sont fondamentalement différents et réagiront de manière différente à l'impulsion laser.

Chapitre 2

Propriétés d'un plasma induit par laser

Sommaire

2.1	Chauffage d'un matériau par irradiation laser	26
2.2	Grandeurs caractéristiques d'un plasma	28
2.3	Chauffage d'un plasma par impulsion laser	29
2.3.1	Processus élémentaires d'échange d'énergie	29
2.3.2	Mécanismes de chauffage	30
2.4	Expansion du panache d'ablation	33
2.5	Relations d'équilibre dans un plasma	34
2.5.1	Plasma en Équilibre Thermodynamique Complet	34
2.5.2	Plasma en Équilibre Thermodynamique Local	35
2.5.3	Abaissement du potentiel d'ionisation	37
2.5.4	Calculs de compositions dans un plasma en ETL	38
2.6	Radiation d'une source plasma	41
2.6.1	Transport du rayonnement	41
2.6.2	Élargissement des raies	43
2.6.3	Auto-absorption des raies	45
2.7	Conclusion	47

Dans ce chapitre, nous définissons le cadre théorique de l'étude. Le chauffage d'un matériau solide par laser en régime nanoseconde est abordé. Si le seuil d'ablation est dépassé, la matière est vaporisée sous forme de plasma qui interagit avec la fin de l'impulsion laser. Les grandeurs caractéristiques d'un plasma ainsi que le chauffage du plasma par le laser sont présentés. Son expansion dans le gaz ambiant est abordée, et les relations d'équilibre qui régissent les distributions d'espèces au sein du plasma ainsi que son émission de rayonnement sont décrites.

Lorsqu'une impulsion laser est focalisée sur un matériau, l'énergie est absorbée ce qui conduit à une élévation de température, une vaporisation et la formation d'un plasma. L'interaction laser - matière dépend fortement de la durée d'impulsion laser. Dans cette étude, nous utiliserons exclusivement des sources de durée d'impulsion nanoseconde. La description de l'interaction est faite dans les conditions favorables à la LIBS : la fluence est choisie largement au-dessus du seuil d'ablation. On peut alors considérer que l'ablation laser est composée de quatre phases [40] :

1. une partie de l'énergie du faisceau laser est absorbée par le matériau.
2. Si l'élévation de température est suffisante, la matière est éjectée sous forme de particules ou de vapeur.
3. L'éjection de matière ionisée et excitée peut engendrer la formation d'un plasma qui va interagir avec l'impulsion laser. Ce plasma est qualifié de panache d'ablation.
4. Après l'impulsion laser, les espèces ionisées se recombinent, la matière se désexcite et se refroidit, formant des agrégats qui peuvent se redéposer à la surface.

Intéressons nous tout d'abord à la première phase de l'interaction de l'impulsion avec le matériau.

2.1 Chauffage d'un matériau par irradiation laser

En LIBS, l'ablation laser constitue la phase critique de l'expérience car elle conditionne la formation du plasma dont on analyse ensuite le rayonnement pour effectuer une mesure quantitative. Lorsqu'une impulsion laser est focalisée sur un matériau, l'énergie est transférée à ce dernier. Les échelles de temps de ce transfert d'énergie sont les suivantes [41] :

- 1 fs : absorption des photons par les électrons.
- 100 fs : thermalisation des électrons, temps nécessaire pour que les électrons obéissent à une statistique d'équilibre thermique (Fermi - Dirac).
- 1 ps : refroidissement des électrons et transfert d'énergie vers le réseau.
- 10 ps : diffusion thermique dans le matériau, temps nécessaire pour que les phonons obéissent à une statistique d'équilibre (Bose - Einstein).
- 100 ps : vaporisation et début de l'ablation du matériau.

Notons que ces phénomènes interviennent dans un temps inférieur à la nanoseconde. Nous pouvons donc considérer que l'énergie d'une impulsion nanoseconde est convertie instantanément en énergie thermique par couplage électrons - réseau. Suivant le type de matériau et les conditions expérimentales, les mécanismes d'ablation

seront différents. On fait la distinction entre une ablation *photothermique* et une ablation *photochimique* [42]. Dans le premier cas, l'énergie des photons est faible devant l'énergie de cohésion du matériau et le chauffage peut être considéré comme surfacique. Le transfert de chaleur se fait par conduction et lorsque la densité de puissance thermique est suffisante, le matériau entre en fusion et se vaporise. Dans le second cas, chaque photon est suffisamment énergétique pour casser les liaisons inter-atomiques ; le matériau peut passer directement de la phase solide à la phase gazeuse, sans suivre un schéma classique de transfert de chaleur.

On définit deux grandeurs caractéristiques d'absorption et de conduction thermique :

1. La profondeur d'absorption $L_{abs} = 1/\alpha$ où α est le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde laser en m^{-1} .
2. La longueur de diffusion thermique $L_D = \sqrt{\chi\tau_{las}}$, où χ est le coefficient de diffusion thermique donné par $\chi = \kappa/\rho_v C_p$.

Lorsque $L_D \gg L_{abs}$, on peut considérer que le dépôt d'énergie se fait en surface alors qu'il est volumique lorsque $L_D \ll L_{abs}$.

Une approche simple pour modéliser le phénomène consiste à résoudre l'équation de la chaleur. Si le diamètre du faisceau est très supérieur à la profondeur d'absorption du laser, alors le flux de chaleur peut être considéré unidimensionnel avec une bonne approximation. Pour un matériau de conductivité thermique κ , de capacité calorifique massique C_p et de masse volumique ρ , on a :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p(z, T) T(z, t)) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa(T) \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right) + S_{laser}(x, y, z, t) \quad (2.1)$$

Le terme source S_{laser} désigne le dépôt d'énergie du faisceau laser dans le milieu au cours du temps. Dans le cas où l'absorption suit une loi de Beer-Lambert, on a :

$$S_{laser}(x, y, z, t) = (1 - R) I_0(x, y, t) \alpha e^{-\alpha z} \quad (2.2)$$

avec I_0 le profil spatial et temporel de l'impulsion qui se propage suivant l'axe z . Si l'on considère une distribution spatiale de faisceau homogène (ce qui est le cas dans certaines parties de notre étude), on a $I_0(x, y, t) = I_0(t)$.

Cette approche simplifiée est uniquement valable si les pertes de chaleur par convection et par radiation ainsi que la vaporisation sont négligées. Étant donné que nous travaillons bien au-dessus du seuil d'ablation, ce modèle ne peut pas rendre compte des phénomènes observés. Une fois que la matière est vaporisée, elle peut former un plasma et interagir avec le faisceau. Nous allons nous intéresser par la suite à

ce plasma et son chauffage par l'impulsion.

2.2 Grandeurs caractéristiques d'un plasma

Un plasma est un gaz ionisé constitué de particules neutres et chargées positivement et négativement. Il est caractérisé par son degré d'ionisation $\frac{n_e}{n_0+n_e}$ où n_e désigne la densité électronique et n_0 la densité des neutres. Il est globalement neutre, mais des écarts locaux à la neutralité peuvent être observés sur une distance caractéristique appelée *longueur de Debye* et donnée par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}} , \quad (2.3)$$

où ϵ_0 désigne la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire. Le potentiel de Coulomb ayant une longue portée par rapport aux potentiels d'interactions à courte distance, la somme des interactions lointaines est statistiquement non négligeable devant les interactions proches : un électron interagit à chaque instant avec un grand nombre d'ions et d'électrons. La longueur de Debye est ainsi la distance au delà de laquelle une perturbation du potentiel est écrantée par les charges avoisinantes. Cette distance caractérise également la profondeur de pénétration d'un champ électromagnétique extérieur. Dans un plasma d'ablation laser, de densité électronique typique $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et de température 10000 K, la longueur de Debye est de 22 nm.

Afin de rendre compte du nombre de collisions par unité de temps, on introduit la notion de *fréquence de collision effective* ν_{eff} qui permet d'obtenir une moyenne de l'ensemble des fréquences de collision dans le plasma.

Lorsqu'un champ électromagnétique perturbe le plasma, il engendre un écart à la neutralité locale qui force les électrons à rétablir cette neutralité. La *pulsation plasma* caractéristique des oscillations engendrées est donnée par :

$$\omega_p = \frac{\nu_e}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} , \quad (2.4)$$

où ν_e et m_e désignent respectivement la vitesse thermique et la masse électronique. Pour un plasma de densité électronique 10^{17} cm^{-3} , la pulsation plasma correspondante est de $1,8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Les champs électromagnétiques de pulsation $\omega < \omega_p$ ne peuvent pas se propager dans le plasma. Considérant une impulsion laser de pulsation ω_L , on définit la *densité électronique critique* comme celle qui égalise la pulsation

plasma avec la pulsation laser ($\omega_p = \omega_L$), soit :

$$n_{crit} = \frac{m_e \epsilon_0}{e^2} \omega_L^2 \quad (2.5)$$

Pour une longueur d'onde de 1064 nm, la densité critique est de $9,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Pour 532 nm (respectivement 266 nm), elle est de $3,9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (respectivement $1,6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

Lorsque la densité électronique atteint la densité critique, le plasma devient fortement absorbant et réfléchissant. En effet, l'indice optique du plasma s'écrit selon le modèle de Drude [43] :

$$n_0 = \sqrt{1 - \frac{n_e}{n_{crit}}} \quad , \quad (2.6)$$

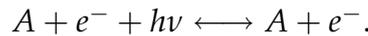
si bien qu'il devient complexe lorsque $n_e > n_{crit}$, ce qui se traduit par un terme d'absorption dans l'expression de la propagation du champ électromagnétique.

2.3 Chauffage d'un plasma par impulsion laser

2.3.1 Processus élémentaires d'échange d'énergie

Les principaux processus collisionnels et radiatifs rencontrés dans les plasma produits par ablation laser sont les suivants :

- émission par Bremsstrahlung et absorption par Bremsstrahlung inverse (transitions libre-libre) :



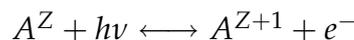
L'espèce A peut être un atome ou un ion. Ce mécanisme d'absorption est l'un des plus efficaces pour le chauffage du plasma (voir § 2.3.2).

- ionisation par impact d'électron et recombinaison à trois corps :



Lors de la recombinaison à trois corps, deux électrons libres passent simultanément au voisinage d'un ion et l'un d'eux se recombine en cédant son excès d'énergie à l'autre.

- photoionisation et recombinaison radiative :



- excitation et désexcitation collisionnelle : un électron libre entrant en collision avec un atome induit une transition de ce dernier dans un état plus élevé lors de l'excitation et moins élevé lors de la désexcitation.



– émission spontanée et absorption :

$$A^* \longleftrightarrow A + h\nu$$

– émission stimulée :

$$A^* + h\nu \longrightarrow A + h\nu + h\nu$$

2.3.2 Mécanismes de chauffage

L'absorption de l'énergie laser dans le panache d'ablation se fait par les électrons selon deux mécanismes : l'effet Bremsstrahlung Inverse (BI) et l'ionisation multiphotonique. Lorsque l'énergie des photons est nettement inférieure aux énergies du plasma (par exemple les énergies d'ionisation des espèces atomiques), le rayonnement laser est absorbé uniquement par BI. Le taux de gain d'énergie d'un électron par effet BI est donnée par [44] :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{m_e \omega_L^2} v_{eff} \frac{\omega_L^2}{\omega_L^2 + v_{eff}^2} . \quad (2.7)$$

Ici, \mathcal{E}^2 représente la valeur efficace du champ électrique du laser. L'équation 2.7 est valable pour tout type de collisions. Le gain d'énergie d'un électron est donc directement proportionnel à l'intensité I_{las} du laser. Au début de la création du panache d'ablation, le BI électron – neutre est dominant et une fois que suffisamment d'ions sont créés, le BI électron – ion intervient. Du fait de la longue portée de l'interaction coulombienne, le chauffage par BI électron – ion est bien plus efficace que le chauffage par BI électron – neutre.

Les travaux de Spitzer [45] ont conduit à une expression de la fréquence de collision électron – ion :

$$\nu_{ei} = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2\pi} e^4 Z^2 N_i \ln \Lambda}{(kT_e)^{3/2} \sqrt{m_e}} . \quad (2.8)$$

Dans cette équation, Z et N_i désignent respectivement la charge moyenne et la densité des ions, et $\ln \Lambda$ est le logarithme de Coulomb. En combinant les équations 2.7 et 2.8, on obtient le coefficient d'absorption par BI electron – ion en unités cgs [46] :

$$\alpha_{BI}^{ei} = 3,69 \times 10^8 \frac{Z^3 N_i^2}{\sqrt{T_e} \nu_L^3} \left(1 - e^{-h\nu_L/k_B T_e}\right) , \quad (2.9)$$

où $\nu_L = \omega_L/2\pi$ est la fréquence de l'impulsion laser. L'effet BI est donc beaucoup plus efficace avec une impulsion IR qu'avec une impulsion UV [46]. Ceci nous orientera sur le choix de la longueur d'onde laser dans notre application.

Dans le cas où le nombre de photons par unité de surface est grand, il est possible que l'absorption successive de plusieurs photons par un même atome, sans qu'il ait le temps de se désexciter, conduise à son ionisation. Une estimation de la probabilité d'absorption multiphotonique a été proposée par Morgan [47] :

$$\alpha_k = \frac{\sigma_{ph}^N}{\nu^{N-1} (N-1)!} \Phi^N . \quad (2.10)$$

Ici, N désigne le nombre de photons nécessaires à l'ionisation, ν la fréquence laser, σ_{ph} la section efficace de photoionisation et Φ le flux de photons incidents.

L'absorption multiphotonique est d'autant plus efficace que l'intensité du laser (donc la densité de photons) est grande et que la longueur d'onde est courte. Par exemple, le potentiel d'ionisation de l'hydrogène est de 13,6 eV. Les photons de longueur d'onde 1064 nm (respectivement 266 nm) ont une énergie de 1,16 eV (respectivement 4,66 eV). Pour ioniser l'atome d'hydrogène, il faut donc absorber 12 photons contre 4 photons pour l'UV.

L'ionisation du plasma se fait par BI et ionisation multiphotonique, mais le BI est prépondérant en régime nanoseconde étant données les intensités laser considérées. Un électron libre est accéléré par BI electron - neutre jusqu'à ce que son énergie cinétique soit suffisante pour engendrer une ionisation, libérant ainsi un autre électron qui va à son tour gagner de l'énergie par BI. Ce claquage, ou *avalanche électronique*, conduit à la formation du plasma. De façon à caractériser le claquage, on définit le seuil de vaporisation du matériau, I_{vap} , le seuil de claquage dans la vapeur, I_{vap}^* et le seuil de claquage dans le gaz I_{gaz}^* . Dans un gaz, le seuil de claquage est donné par [48] :

$$I_{las} \geq \frac{m c \Delta_{ion}}{4\pi e^2 \ln 2} \frac{\omega^2 + \nu_{eff}^2}{\nu_{eff}} \left(\begin{array}{cccc} (i) & (ii) & (iii) & (iv) \\ \frac{43}{\tau_{las}} \ln 2 + \frac{D}{\Lambda^2} + \frac{2m}{M} \frac{\langle \epsilon \rangle}{\Delta_{ion}} \nu_{eff} + \gamma_{ci} \nu_{eff} \end{array} \right) . \quad (2.11)$$

Dans cette équation, le terme (i) représente le gain d'énergie nécessaire pour produire l'avalanche électronique par BI. Le terme (ii) représente les pertes par diffusion électronique hors du volume focal. D est le coefficient de diffusion électronique et Λ est la longueur caractéristique du volume focal. Les termes (iii) et (iv) représentent respectivement les pertes par collisions élastiques et inélastiques, où $\langle \epsilon \rangle$ est l'énergie moyenne des électrons.

Lorsque le nombre de collisions augmente, le terme $\nu_{eff} \omega_L^2 (\omega_L^2 + \nu_{eff}^2)^{-1}$ de l'équation 2.7 passe par un maximum puis diminue. Le nombre de collisions variant consi-

dérablement avec la pression du gaz environnant, il existe alors une pression optimum pour laquelle le chauffage du plasma par BI est maximisé. Ainsi, le seuil de claquage dans un gaz passe par un minimum en fonction de la pression, lorsque le chauffage par BI est maximal. C'est ce que l'on peut observer sur la figure 2.1 où le seuil de claquage dans trois gaz est donné en fonction de la pression.

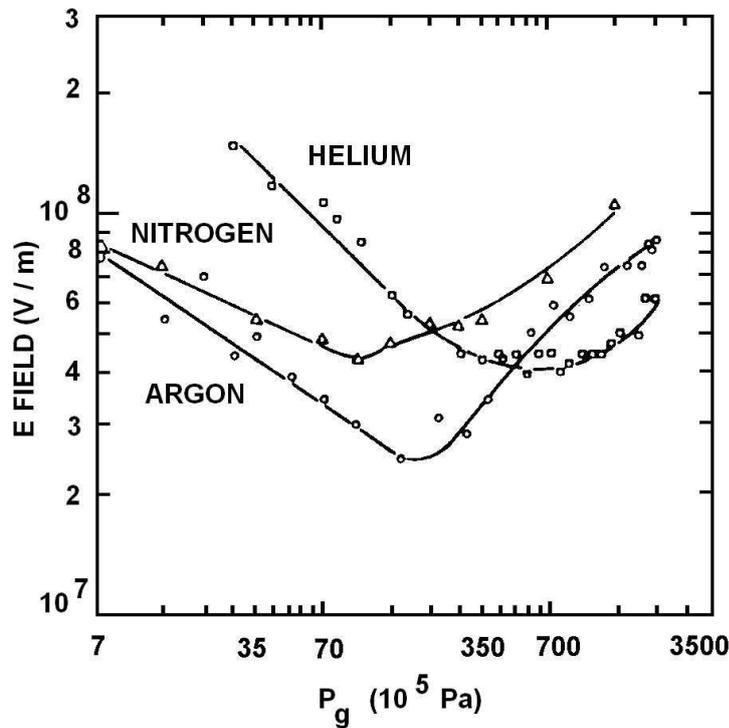


FIG. 2.1 – Seuil de claquage en fonction de la pression du gaz pour une irradiation par laser rubis de longueur d'onde 694 nm et de durée d'impulsion 50 ns [49]. Le seuil est exprimé en termes de valeur maximum du champ électrique.

De nombreuses études [50–52] ont montré que le seuil de claquage dans un gaz est très nettement diminué lorsque celui-ci a lieu devant une cible solide. Ceci est principalement dû à la présence d'électrons libres générés lors de l'ablation du solide qui permettent de produire une avalanche électronique plus rapide et efficace. De plus, les pertes par diffusion hors du volume focal peuvent être négligées car le volume de gaz pré-ionisé par l'onde de choc devient grand. Ainsi, on obtient une expression simple du seuil de claquage dans un gaz pré-ionisé :

$$I_{gas}^* \left[\text{MW cm}^{-2} \right] = 2 \times 10^3 \frac{\Delta_{ion} \text{ [eV]}}{\lambda^2 \text{ [\mu m}^2\text{]} M \text{ [amu]}} . \quad (2.12)$$

De plus, la présence de défauts sur la surface influence fortement les seuils d'ablation et de claquage. Considérons un matériau de seuil de vaporisation I_{vap} dans un gaz de seuil de claquage I_{gaz}^* tel que $I_{vap} > I_{gaz}^*$. Il est possible d'observer un claquage

même pour $I_{las} < I_{vap}$ [51, 52]. En effet, le seuil de vaporisation des défauts peut être bien inférieur au seuil de vaporisation du matériau, ce qui fait que l'intensité laser est suffisante pour vaporiser les défauts, générant des électrons pouvant induire le claquage dans le gaz [53].

2.4 Expansion du panache d'ablation

L'expansion d'un plasma produit par laser est un domaine de recherche très riche et très complexe qui a donné lieu à de nombreux travaux [29, 54]. La vapeur excitée interagit avec le gaz ambiant de trois façons :

- La surpression induite par l'ablation violente génère une onde de choc qui se propage dans le gaz environnant.
- Le plasma transfère son énergie au gaz environnant par conduction thermique.
- Le plasma transfère son énergie au gaz environnant par transferts radiatifs.

En fonction des conditions d'irradiation et du gaz environnant, l'importance de chacun des mécanismes varie. Si $I_{las} > I_{gaz}^*$, la matière ablatée est chauffée rapidement et la surpression créée induit une onde d'absorption soutenue par le laser (*Laser-Supported Absorption Wave, LSAW*) dont on distingue trois modes de propagation [55] :

1. **onde de combustion** : Le chauffage rapide du plasma initial entraîne une surpression qui donne naissance à l'onde de choc. Les transferts d'énergie ont lieu par diffusion et conduction thermique couche par couche. Dès qu'une couche atteint la température et la densité suffisante, elle absorbe la radiation laser et se transforme en plasma.
2. **onde de détonation** : Si l'intensité laser est suffisante, la vitesse de propagation du plasma est égale à la vitesse du front de choc. La zone d'absorption laser suit directement l'onde de choc dans le gaz froid.
3. **onde de radiation** : Ce mode de propagation apparaît pour de très fortes intensités. Le plasma est chauffé et sa forte émission dans l'UV chauffe le gaz froid situé au voisinage. Le gaz chauffé devient à son tour absorbant vis à vis du laser et se transforme en plasma.

Des modèles d'expansion du panache d'ablation laser [56–59] ont été développés afin de tenir compte de la formation de l'onde de choc et de ses conséquences sur l'évolution de la taille du plasma. Nous aurons l'occasion de comparer certains de ces modèles à nos résultats expérimentaux.

2.5 Relations d'équilibre dans un plasma

2.5.1 Plasma en Équilibre Thermodynamique Complet

Un plasma est dit à l'*Équilibre Thermodynamique Complet* (ETC) si tous les processus d'échange d'énergie entre ses différents constituants sont contrebalancés par leurs processus inverses. Le plasma à l'ETC obéit alors au principe de micro-réversibilité et est caractérisé de façon complète par sa température T et sa densité. Les quatre lois suivantes constituent un système fermé permettant la description complète du plasma en ETC.

La loi de Planck donne la luminance spectrale du corps noir en fonction de la température :

$$B_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1} \quad (2.13)$$

La loi de Maxwell-Boltzmann donne la fonction de répartition des vitesses des particules de masse m dans le gaz :

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2.14)$$

La loi de Boltzmann prédit la statistique de peuplement des niveaux d'énergie d'une espèce : pour un niveau d'énergie E_n , à une température T uniforme, le rapport entre la densité du niveau n , notée N_n , et la densité totale $N = \sum_i N_i$ est :

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n e^{-\chi_n/k_B T}}{U(T)} \quad (2.15)$$

où $\chi_n = E_n - E_0$ avec E_0 l'énergie du niveau du fondamental. g_n désigne le degré de dégénérescence du niveau et $U(T)$ est la fonction de partition $U(T) = \sum_n g_n e^{-\chi_n/k_B T}$. La fonction de partition caractérise le nombre de niveaux électroniques susceptibles d'être occupés à une température donnée. Si elle est grande, cela signifie que l'électron a de nombreuses possibilités de se positionner énergétiquement dans le système atomique, ionique ou moléculaire, ce qui favorise l'établissement de l'équilibre. Une espèce à faible fonction de partition, comme l'hydrogène pour $T = 10000$ K, sera en revanche difficile à exciter et les niveaux supérieurs seront plus difficiles à peupler.

La loi de Saha décrit la répartition des différents états d'ionisation successifs d'un élément. Elle permet de calculer la composition chimique d'un gaz et en particulier le

degré d'ionisation d'un milieu en équilibre thermodynamique. Elle est donnée par :

$$\frac{N_{z+1}n_e}{N_z} = 2 \frac{U_{z+1}(T)}{U_z(T)} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-\Delta_z/k_B T} \quad (2.16)$$

où N_z désigne la densité de l'élément de degré d'ionisation z ($z = 1, 2, 3, \dots$) et Δ_z le potentiel d'ionisation de l'état z à l'état $z + 1$.

2.5.2 Plasma en Équilibre Thermodynamique Local

2.5.2.1 Définition

En réalité, un plasma de laboratoire n'est jamais en ETC du fait de sa limitation géométrique et des pertes par radiations à sa frontière. Il n'y a plus équilibre de rayonnement, ce qui affecte inévitablement les équilibres impliquant les électrons, les ions et les atomes. Cependant, si les processus radiatifs (absorption d'un photon, émission spontanée ou recombinaison radiative) sont négligeables devant les processus collisionnels dans le plasma, c'est-à-dire que l'excitation et la désexcitation des atomes sont majoritairement provoquées par les collisions électrons-atomes, alors le plasma peut être en *Équilibre Thermodynamique Local (ETL)*. En effet, ce sont ces collisions qui contrôlent les populations des niveaux d'énergie des espèces. Dans ce cas, les lois de Maxwell-Boltzmann, Boltzmann et Saha sont valables et le plasma peut être totalement décrit en ajoutant au système d'équations les lois de quasi-neutralité et de conservation de la masse.

2.5.2.2 Critères de validité de l'ETL

Plasma homogène et stationnaire

Pour un plasma homogène et stationnaire, un critère portant sur la densité électronique permet d'assurer que les processus collisionnels sont dominants devant les processus radiatifs. Plusieurs travaux ont été menés [60–62] et sont résumés dans la référence [63]. Le critère de McWhirter s'exprime par la relation :

$$n_e(\text{cm}^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E_{mn})^3 \quad (2.17)$$

où T est la température exprimée en Kelvin et ΔE_{mn} l'écart d'énergie entre le niveau m et le niveau n exprimé en eV. Pour assurer l'existence de l'ETL, il faut prendre en compte le plus large écart d'énergie entre niveaux adjacents d'une espèce. Si deux couples de niveaux adjacents mn et np sont en équilibre, alors le couple mp l'est aussi. En règle générale, l'écart d'énergie entre niveaux adjacents diminue lorsque le nombre quantique des niveaux augmente, de sorte qu'il est souvent suffisant de considérer la

première transition résonante, impliquant le niveau fondamental et le premier niveau excité.

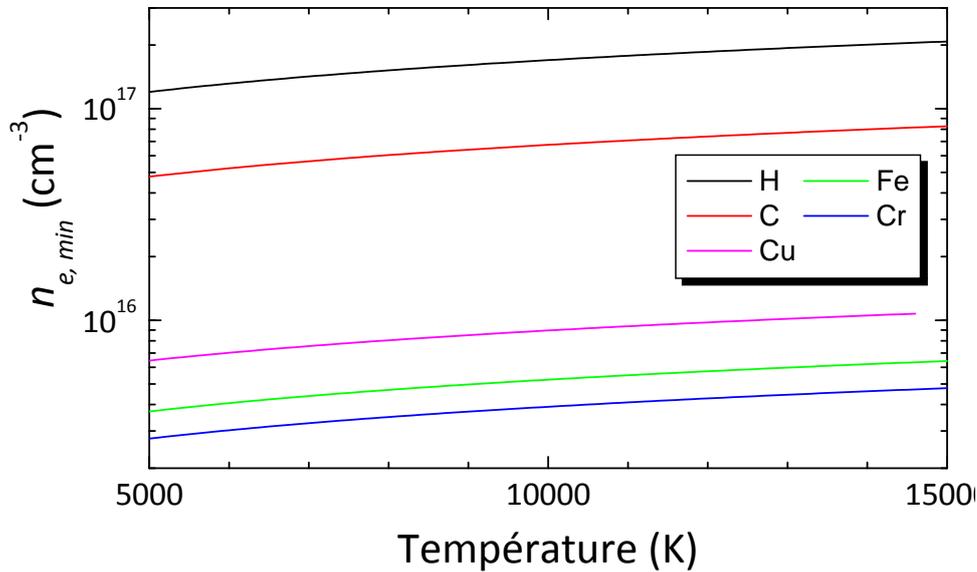


FIG. 2.2 – Densité minimale requise pour satisfaire le critère de McWhirter pour différents atomes.

Le calcul de la densité minimale nécessaire à l'établissement de l'ETL selon le critère de McWhirter est présenté sur la figure 2.2. On peut noter que ce critère dépend fortement de l'élément considéré : pour le fer et le chrome (et les espèces métalliques en général), une densité électronique de 10^{16} cm^{-3} est largement suffisante pour assurer l'ETL. En revanche, pour le carbone et l'hydrogène, la densité électronique doit atteindre plus de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Plasma homogène et transitoire

Le plasma induit par laser est, par essence, non stationnaire et évolue rapidement dans le temps (sa durée de vie typique est de quelques μs à quelques dizaines de μs dans des conditions de mesures classiques). Or, le critère énoncé ci-dessus est une condition nécessaire mais pas suffisante : il faut s'assurer que l'ETL a le temps de s'établir. En d'autres termes, il faut que les temps de variation des grandeurs caractéristiques (température, densité électronique) soient grands devant le temps de relaxation thermodynamique τ_{rel} , c'est-à-dire le temps au bout duquel la répartition des niveaux d'énergie suit la statistique de Boltzmann.

Les travaux de Drawin et Griem [61,62] permettent d'estimer le temps de relaxation thermodynamique. Parmi tous les processus impliquant l'état fondamental, l'ex-

citation collisionnelle du niveau fondamental l vers le premier niveau excité u des séries de résonance est le plus long et, dans une première approximation, correspond à τ_{rel} :

$$\tau_{rel} \approx \frac{6,3 \times 10^4}{n_e f_{lu} \langle \bar{g} \rangle} \Delta E_{ul} (k_B T)^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta E_{ul}}{k_B T}\right) . \quad (2.18)$$

Ici, f_{lu} est la force d'oscillateur d'absorption de la transition de l'état l vers l'état u , $\langle \bar{g} \rangle$ un facteur de Gaunt effectif déterminé de façon empirique [63] et ΔE_{ul} l'écart d'énergie entre les niveaux l et u en eV. Les valeurs de τ_{rel} sont listées dans le tableau 2.1 pour certains atomes dans des conditions typiques de plasma induit par laser. Ici aussi, le temps de relaxation dépend fortement de l'élément considéré et, de manière générale, est plus grand lorsqu'il s'agit d'éléments organiques (C, H, O, N).

TAB. 2.1 – Temps de relaxation thermodynamique pour $n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $k_B T = 1 \text{ eV}$.

Atome	τ_{rel} (s)
Cu	1,9 ns
O	80 μs
H	60 μs

Nous pouvons noter que le temps de relaxation pour l'hydrogène est plus long que la durée de vie typique d'un plasma d'ablation laser. Cela ne signifie pas pour autant que l'ETL n'a pas le temps de s'établir : il faut comparer ce temps avec les temps caractéristiques de variation de température et de densité électronique durant l'acquisition de la mesure. Dans plusieurs travaux cités dans la référence [63], ces temps sont de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} s.

2.5.3 Abaissement du potentiel d'ionisation

Considérons un ion isolé dans un plasma. Du fait de sa charge, il attire les particules chargées de signe opposé. L'effet d'écran induit par ces dernières entraînera une diminution de l'énergie d'ionisation : l'énergie nécessaire pour arracher un électron à cet ion sera donc moins importante que s'il n'était pas entouré de particules chargées.

Deux théories développées respectivement par Unsöld [64] et par Debye et Hückel [65] permettent de tenir compte de l'abaissement du potentiel dans un plasma. Dans la première, on considère que lorsqu'un atome est suffisamment excité, un ion situé à une distance moyenne de ce dernier va ioniser l'atome par interaction coulombienne. Pour une espèce de degré d'ionisation z , l'abaissement du potentiel d'ionisation de

cet atome est alors donné par :

$$\Delta E_z = 6,9 \times 10^{-7} z^{3/2} n_e^{1/3} \text{ eV.} \quad (2.19)$$

La théorie de Debye et Hückel a été résumée par Griem [66] et l'abaissement du potentiel d'ionisation s'écrit :

$$\Delta E_z = \frac{(z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda_D} = 2,95 \times 10^{-8} z \sqrt{\frac{n_e(\text{cm}^{-3})}{T(\text{K})}} \text{ eV} . \quad (2.20)$$

Pour un plasma de température 10000 K et de densité électronique 10^{17} cm^{-3} , les théories d'Unsöld et de Debye-Huckel donnent un abaissement de 0,32 eV et 0,09 eV respectivement. Certaines études expérimentales [67] ont montré que l'abaissement du potentiel était en meilleur accord avec la théorie de Debye-Huckel; c'est celle-ci que nous prendrons en compte dans notre étude. Les interactions coulombiennes décalent l'équilibre d'ionisation vers les degrés d'ionisation plus élevés. Cette réduction de l'énergie d'ionisation doit être prise en compte dans le calcul de la fonction de partition et dans l'équation de Saha. La fonction de partition se réécrit :

$$U_z(T) = \sum_{i=0}^n g_i e^{-\chi_i/k_B T} \text{ avec } n \text{ le plus grand possible et tel que } \chi_n < \Delta_z - \Delta E_z \quad (2.21)$$

L'équation 2.16 devient :

$$\frac{N_{z+1}n_e}{N_z} = 2 \frac{U_{z+1}(T)}{U_z(T)} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(\Delta_z - \Delta E_z)/k_B T} \quad (2.22)$$

2.5.4 Calculs de compositions dans un plasma en ETL

2.5.4.1 Position du problème

Dans un plasma en ETL constitué de n éléments à une température T , avec une densité totale N_{TOT} et une densité électronique n_e , on cherche à connaître les densités de population de niveaux atomiques et ioniques de chaque élément en tenant compte des molécules homonucléaires et hétéronucléaires composées de deux atomes. La densité totale du plasma s'écrit :

$$N_{TOT} = \sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{z=0}^{m_i} N_i^z + 2 \sum_{z=0}^1 N_{i_2}^z \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \sum_{z=0}^1 N_{ij}^z \quad (2.23)$$

avec N_i^z la densité de l'espèce i ionisée z fois et m_i le degré d'ionisation maximum de l'espèce i . $N_{i_2}^z$ représente la densité de la molécule diatomique homonucléaire i_2 ionisée z fois.

Les inconnues sont donc :

- N_i^z avec $i \in [1; \mathbf{n}]$ et $z \in [0; m_i]$, soit $\mathbf{n} + \sum_{i=1}^{\mathbf{n}} m_i$ inconnues
- $N_{i_2}^z$ avec $i \in [1; \mathbf{n}]$ et $z \in [0; 1]$, soit $2\mathbf{n}$ inconnues
- N_{ij}^z avec $i \in [1; \mathbf{n}]$, $j \in [1; \mathbf{n}]$, $j \neq i$ et $z \in [0; 1]$, soit $\frac{\mathbf{n}!}{2(\mathbf{n}-2)!} = \frac{1}{2}\mathbf{n}(\mathbf{n}-1)$ inconnues

Les relations disponibles pour la résolution sont :

- la loi de Saha pour chaque espèce (éq. 2.16), soit $\sum_{i=1}^{\mathbf{n}} m_i + \mathbf{n}$ équations
- la loi d'action des masses (éq. 2.26), soit $\mathbf{n} + \frac{1}{2}\mathbf{n}(\mathbf{n}-1)$ équations
- l'expression des densités de chaque élément (éq. 2.23), soit \mathbf{n} équations

Le système est donc fermé et admet une solution.

2.5.4.2 Détermination de la composition du plasma sans réactions chimiques

Sans tenir compte des réactions chimiques avec les autres éléments, la densité $N_i^\#$ de l'élément i s'écrit :

$$N_i^\# = \sum_{z=0}^{m_i} N_i^z + 2 \sum_{z=0}^1 N_{i_2}^z \quad (2.24)$$

Cela revient à négliger le troisième terme de l'équation 2.23. Pour une température T , une densité électronique n_e et une densité d'espèce $N_i^\#$ données, le calcul de la répartition de la densité des niveaux se fait comme suit :

L'équation de Saha fournit une relation de récurrence entre les densités de population des niveaux :

$$N_i^{z+1} = N_i^z S^{z+1}(n_e, T) = N_i^0 \prod_{k=1}^{z+1} S^k(n_e, T) , \quad (2.25)$$

avec

$$S^{k+1}(n_e, T) = 2 \frac{U_{k+1}(T)}{U_k(T)} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(\Delta_z - \Delta E_z)/k_B T} \frac{1}{n_e} .$$

La loi d'action des masses pour l'équilibre chimique s'écrit :

$$\frac{N_i^0 N_j^0}{N_{ij}^0} = \frac{U_i^0(T) U_j^0(T)}{U_{ij}^0(T)} \left(\frac{2\pi \mu k_B T}{h^2} \right)^{(3/2)} e^{-\frac{D_0}{k_B T}} \quad (2.26)$$

avec D_0 le potentiel de dissociation de la molécule ij dans son état fondamental et $U_i^0(T)$, $U_j^0(T)$ et $U_{ij}^0(T)$ les fonctions de partition correspondantes. Appliquée aux molécules homonucléaires, cette relation donne :

$$N_i^{02} = N_{i_2}^0 \frac{U_i^0(T)^2}{U_{i_2}^0(T)} \left(\frac{\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{D_0}{k_B T}} = N_{i_2}^0 S_{eq}(T) \quad (2.27)$$

On utilise la loi de Saha pour calculer la répartition des densités de molécules neutres et ionisées, on a alors :

$$N_{i_2}^1 = N_{i_2}^0 S^1(n_e, T) \quad (2.28)$$

L'équation 2.24 se réécrit :

$$\underbrace{\left(1 + \sum_{z=1}^{m_i} \prod_{k=1}^z S^k(n_e, T) \right)}_{\beta} (N_i^0) + 2 \underbrace{\frac{1 + S^1(n_e, T)}{S_{eq}(T)}}_{\alpha} (N_i^0)^2 = N_i^{\#} \quad (2.29)$$

Le discriminant de cette équation du 2nd degré est toujours positif ainsi que le coefficient β . Par conséquent, la seule solution physique acceptable ($N_i^0 \geq 0$) est :

$$N_i^0 = \frac{\sqrt{\beta^2 + 4\alpha N_i^{\#}} - \beta}{2\alpha}$$

Les N_i^z avec $z \in [1; m_i]$ se déduisent de l'équation 2.25 et les $N_{i_2}^z$ avec $z \in [0; 1]$ se déduisent des équations 2.27 et 2.28 respectivement. A partir de la température, de la densité électronique et des concentrations relatives de chaque élément dans le plasma, nous avons déterminé de façon complète le peuplement des différents niveaux énergétiques des atomes, des molécules et des ions.

2.5.4.3 Prise en compte des réactions chimiques

La densité de l'élément i dans le plasma s'écrit alors :

$$N_i = N_i^{\#} + \sum_{j=1, j \neq i}^{\mathbf{n}} \sum_{z=0}^1 N_{ij}^z \quad (2.30)$$

En utilisant les équations 2.26, 2.28 et 2.29, ceci conduit à un système de \mathbf{n} équations à \mathbf{n} inconnues (les N_i^0 avec $i \in [1; \mathbf{n}]$) du second ordre. Il se résout en utilisant un algorithme de calcul convergeant vers la solution à trouver.

On suppose au départ que $N_i^{\#} = N_i$. L'équation 2.29 permet de trouver N_i^0 pour $i \in [1; \mathbf{n}]$. Ceci combiné à l'équation 2.26 permet de calculer le dernier terme de l'équation 2.30. On calcule alors une nouvelle densité N_i^* de l'élément i qui ne tient pas compte des molécules hétéronucléaires en retranchant à la densité N_i la contribution

de ces dernières :

$$N_i^* = N_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n \sum_{z=0}^1 N_{ij}^z$$

Finalement, on compare $N_i^\#$ et N_i^* et si l'écart entre les deux est trop grand pour au moins un élément (par exemple, si $|1 - N_i^*/N_i^\#| > 10^{-2}$), on réitère le calcul en attribuant à $N_i^\#$ la valeur moyenne entre $N_i^\#$ et N_i^* . Ce calcul nous permet de prendre en compte les réactions chimiques au sein du plasma, comme par exemple la formation de CN lors du contact d'un panache d'ablation de carbone avec l'air ambiant.

2.6 Radiation d'une source plasma

2.6.1 Transport du rayonnement

Considérons un plasma de symétrie d'axe x et de section unitaire. Ce plasma est traversé par un rayonnement de luminance spectrale $I_\lambda(x)$ ($\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-1}$). Soit ϵ le coefficient d'émission spectrale ($\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-1}$) et α (m^{-1}) le coefficient d'absorption du plasma. Sur une tranche de plasma de longueur dx , la variation d'intensité $dI_\lambda(x)$ est égale à l'intensité créée par émission $\epsilon(\lambda, x)dx$ moins l'intensité absorbée $\alpha(\lambda, x)I_\lambda(x)dx$. Considérant que l'indice optique est égal à 1, l'équation de transfert du rayonnement s'écrit :

$$\frac{dI_\lambda(x)}{dx} = -\alpha(\lambda, x)I_\lambda(x) + \epsilon(\lambda, x) \quad (2.31)$$

La solution générale à l'équation 2.31 s'écrit :

$$I_\lambda(x_0) = \int_0^{x_0} \epsilon(\lambda, x) \exp\left(\int_0^{x_0} \alpha(\lambda, x) dx\right) dx \quad (2.32)$$

Dans un plasma en ETL, si l'on considère une raie d'émission faisant intervenir les niveaux d'énergie haut u et bas l et de longueur d'onde λ_{ul} , il est possible d'exprimer ϵ et α en fonction de la température et du profil de la raie normalisé $P(\lambda)$:

$$\epsilon(\lambda) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ul}} A_{ul} N_u P(\lambda) \quad (2.33)$$

$$\alpha(\lambda) = \pi r_e \lambda^2 f_{lu} N_l P(\lambda) \left[1 - e^{(-hc/\lambda k_B T)}\right] \quad (2.34)$$

avec f_{lu} la force d'oscillateur d'absorption de la raie, r_e le rayon classique de l'électron donnée par $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$ et N_u (respectivement N_l) la densité de population du niveau d'énergie u (respectivement l). Le profil normalisé est tel que $\int P(\lambda) d\lambda = 1$ et prend en compte les différents élargissements de la raie que nous aborderons au § 2.6.2.

Le coefficient d'émission d'une raie (en $W m^{-3} sr^{-1}$) est donné par l'intégrale de $\epsilon(\lambda)$ sur la largeur spectrale de la raie :

$$\epsilon_{ul} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ul}} A_{ul} N_u \quad (2.35)$$

L'épaisseur optique du plasma entre les coordonnées 0 et x_0 est donnée par :

$$\tau_{opt}(\lambda) = \int_0^{x_0} -\alpha(\lambda, x) dx \quad (2.36)$$

Cette grandeur sans dimension quantifie le phénomène d'absorption dans le plasma.

Si $\tau_{opt} \ll 1$, le plasma est *optiquement mince* ce qui signifie que tout photon émis quitte le plasma sans être réabsorbé. Si on considère de plus que le plasma est homogène, le coefficient d'émission est indépendant de x . Dans ce cas, si le plasma est en ETL, l'équation 2.32 se simplifie :

$$I_\lambda(x_0) = \epsilon(\lambda)x_0 \quad (W m^{-2} sr^{-1} m^{-1}) \quad (2.37)$$

La densité de population est alors liée de façon linéaire à l'intensité de la raie. En effet, si L représente la longueur du plasma dans la direction d'observation, en intégrant spectralement l'équation 2.37, on obtient l'intensité de la raie :

$$I_{ul}(L) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ul}} A_{ul} N_u L \quad (W m^{-2} sr^{-1}) \quad (2.38)$$

En combinant cette dernière équation avec l'équation 2.15, on trouve :

$$N = \frac{4\pi\lambda_{ul}}{hc} \frac{U(T)e^{(\chi_u/k_B T)}}{g_u A_{ul} L} I_{ul} \quad (2.39)$$

Lorsque $\tau_{opt} \gg 1$, le plasma est dit *optiquement épais*. Le rayonnement émis par une tranche du plasma peut être réabsorbé par les tranches voisines, modifiant ainsi la luminance spectrale du plasma global. Si ce dernier est en ETL et homogène, alors la luminance spectrale s'écrit :

$$I_\lambda(x_0) = B_\lambda(T) \left(1 - e^{-\alpha(\lambda)L}\right) \quad (2.40)$$

Enfin, si l'on considère que le rayonnement traverse deux milieux de longueurs respectives L_1 et L_2 , supposés homogènes, de coefficients d'absorption α_1 et α_2 et de températures T_1 et T_2 , la luminance spectrale devient :

$$I_\lambda(L_1, L_2) = B_\lambda(T_1) \left(1 - e^{-\alpha_1(\lambda)L_1}\right) e^{-\alpha_2(\lambda)L_2} + B_\lambda(T_2) \left(1 - e^{-\alpha_2(\lambda)L_2}\right) \quad (2.41)$$

2.6.2 Élargissement des raies

2.6.2.1 Profils spectraux

Une transition atomique n'est jamais observée sous forme d'un pic de Dirac centré sur la longueur d'onde correspondant à la différence des niveaux énergétiques impliqués. Elle est élargie par plusieurs processus qui sont de nature physique (élargissement naturel, élargissement par effet Doppler, par effet Stark) ou expérimentale (élargissement par fonction d'appareil). Suivant le type d'élargissement, le profil spectral d'une raie peut être modélisé par une fonction de Gauss, fonction de Lorentz ou la convolution des deux : le profil de Voigt. Pour une raie spectrale centrée sur la longueur d'onde λ_0 et de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$, le profil de Gauss normalisé s'écrit :

$$P_G(\lambda) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\sigma\sqrt{2}}\right)^2} \quad \text{avec } \sigma = \frac{\Delta\lambda}{2\sqrt{2\ln 2}} . \quad (2.42)$$

Pour la même raie, le profil de Lorentz s'écrit :

$$P_L(\lambda) = \frac{\Delta\lambda/2}{\pi((\Delta\lambda/2)^2 + (\lambda - \lambda_0 - d)^2)} \quad (2.43)$$

Ici, d désigne le déplacement (*shift*).

Le profil de Voigt s'écrit alors :

$$P_V(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} P_G(\lambda') P_L(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (2.44)$$

Notons que l'élargissement naturel est négligeable [67] et ne sera donc pas abordé.

2.6.2.2 Élargissement par effet Doppler

Dans un plasma en ETL, les espèces suivent une distribution maxwellienne des vitesses donnée par l'équation 2.14. Ainsi, pour un observateur donné, la pulsation de la radiation émise par l'ion ou l'atome est décalée selon l'effet Doppler. Le plasma étant isotrope, cela conduit à un élargissement gaussien symétrique de l'intensité spectrale de la raie. Pour une raie centrée en λ_0 émise par une particule de masse M , la largeur à mi-hauteur est donnée par :

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \frac{\sqrt{8k_B T \ln 2}}{Mc^2} . \quad (2.45)$$

2.6.2.3 Élargissement par effet Stark

Dans un plasma, les niveaux électroniques d'un atome ou d'un ion sont perturbés par les champs électriques avoisinants. Ainsi, lors d'une transition radiative entre

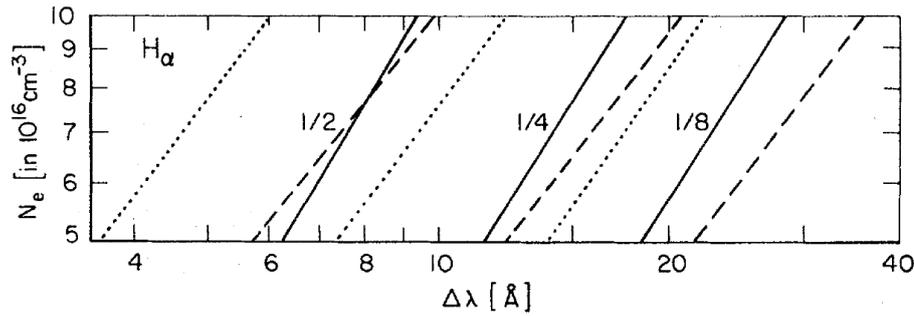


FIG. 2.3 – $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{8}$ de largeur de la raie H_α selon les modèles W (trait plein), KG (discontinus) et VCS (pointillés) [73].

deux niveaux électroniques, la longueur d'onde associée est légèrement modifiée, ce qui, à l'échelle macroscopique se traduit par un élargissement et/ou un déplacement de la raie. Cet effet est appelé effet Stark et a été découvert en 1913. De nombreuses études de l'élargissement Stark ont été menées depuis le début du XX^{ème} siècle, visant principalement à corrélérer les propriétés du plasma comme la température et la densité électronique avec les paramètres Stark (élargissement et déplacement). Ces travaux ont été synthétisés dans des tables de données spectroscopiques [68–72].

Les perturbations des niveaux énergétiques sont d'autant plus grandes que la densité des perturbateurs est grande. Pour des éléments non hydrogénoïdes, l'hypothèse de linéarité entre la densité électronique et la largeur de la raie est souvent utilisée. De façon générale, lorsque la température augmente, la section efficace des collisions de l'atome avec les perturbateurs diminue, de sorte que l'élargissement Stark correspondant diminue. L'influence de la température est cependant inférieure à celle de la densité électronique, ce qui fait que dans la gamme de température typique des plasma LIBS (5000 K – 20000 K), elle peut parfois être négligée. Dans les tables citées ci-dessus, les conditions expérimentales de mesure des coefficients Stark ainsi qu'une estimation de l'erreur sont données.

Le cas de l'hydrogène, et en particulier de la raie d'hydrogène Balmer- α fait également l'objet de nombreuses études [73–75]. Les résultats de calculs théoriques suivant trois modèles différents sont présentés sur la figure 2.3. Dans un souci de simplification, on peut considérer que la théorie standard est valable pour la raie H_α lorsque la densité électronique varie de 10^{16} à 10^{18} cm^{-3} . Nous utilisons la formule proposée par Wiese [76] :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2,5 \times 10^{-9} \alpha_{1/2} n_e^{2/3} , \quad (2.46)$$

où $\alpha_{1/2}$ est un paramètre tabulé en fonction de la température et de la densité électronique dans la référence [77].

Pour les autres éléments, nous utilisons une dépendance linéaire entre w et n_e . A partir de l'élargissement w^{ref} donné dans la littérature pour la densité n_e^{ref} , on a, pour un élargissement w :

$$n_e = n_e^{ref} \left(\frac{w}{w^{ref}} \right) \quad (2.47)$$

La connaissance des paramètres Stark est essentielle pour le développement de la procédure auto-calibrée que nous utiliserons. Les incertitudes associées aux différents coefficients permettent de connaître la précision de notre analyse.

2.6.2.4 Élargissement par la fonction d'appareil

Le principe d'un appareil de spectroscopie est de disperser le signal optique de façon à obtenir un spectre, soit la répartition de l'énergie en fonction de la longueur d'onde. Lorsqu'une onde monochromatique est analysée par le spectromètre, la largeur de la raie mesurée est non négligeable. L'élargissement dépend de la largeur de la fente d'entrée et également des phénomènes de diffraction. La réponse impulsionnelle d'un spectromètre est souvent modélisée par une fonction Gaussienne. L'intensité mesurée par le spectromètre est donc la convolution de l'intensité émise par le plasma et la fonction d'appareil. Nous reviendrons sur les détails du fonctionnement d'un spectromètre au chapitre 3.

Un exemple de détermination de la densité électronique à partir d'un spectre expérimental est présenté sur la figure 2.4. Le spectre est obtenu à partir d'un plasma produit par laser sur une tuile en CFC de Tore Supra. La longueur d'onde laser est de 266 nm, la durée d'impulsion est de 5 ns et la fluence est de 100 J cm^{-2} , sous 500 mbar d'argon. Le spectre simulé est obtenu à partir des données spectroscopiques des transitions électroniques de H_α et du calcul de la luminance spectrale d'un plasma en ETL (cf. § 3.3). Le profil obtenu est convolué avec une gaussienne pour simuler la largeur d'appareil (50 pm), bien que, dans le cas présent, l'élargissement Stark soit dominant et le profil s'apparente à un profil lorentzien.

2.6.3 Auto-absorption des raies

2.6.3.1 Description

Lorsque l'épaisseur optique d'une transition n'est plus négligeable (typiquement $\tau_{opt} > 1$), les photons émis par un élément d'angle solide correspondant à l'angle solide du détecteur ont une forte probabilité d'être réabsorbés par le plasma avant d'atteindre ce détecteur. L'intensité observée est donc donnée par la relation 2.40. La probabilité de réabsorption dépend de quatre paramètres [67] :

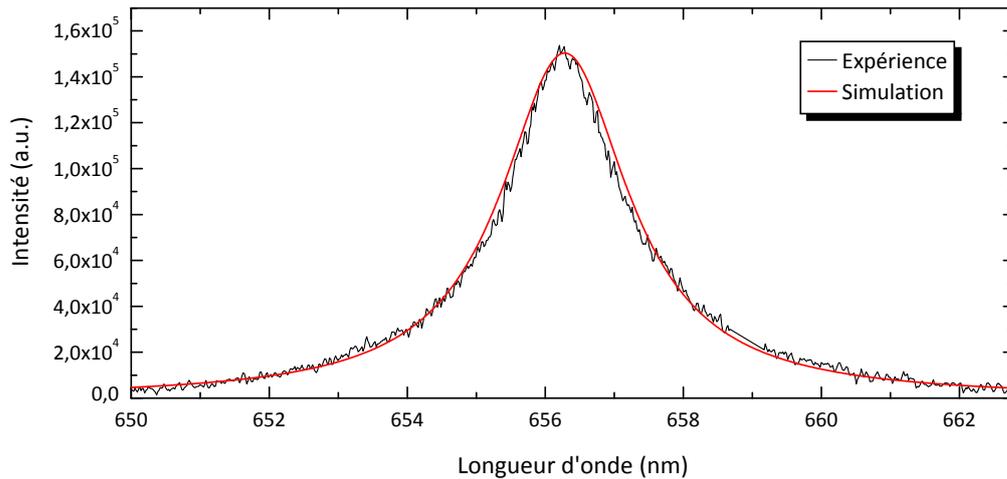


FIG. 2.4 – Exemple de mesure de la densité électronique à partir de l'élargissement de la raie H_{α} . Le spectre simulé s'ajuste sur le spectre expérimental pour $n_e = (4,6 \pm 0,9) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

- La température T du plasma. Plus la température est basse, plus le niveau fondamental est peuplé en accord avec la statistique de Boltzmann. Ainsi, la réabsorption est plus favorable à basse température pour les raies de résonance. L'augmentation de la température limite donc l'effet d'auto-absorption.
- La densité. Plus le plasma est dense, plus la probabilité de réabsorption des photons émis est grande.
- La taille caractéristique du plasma. Lorsque le plasma est de grande taille, la probabilité pour un photon de rencontrer un atome non excité est plus grande.
- La force d'oscillateur de la raie. Plus le temps de désexcitation spontanée est court, plus le nombre d'atomes dans l'état désexcité est grand et plus la probabilité de réabsorption est grande. Les raies les plus intenses sont donc les plus sujettes à l'auto-absorption.

L'auto-absorption a pour conséquence la diminution de l'intensité d'émission de la raie, mais également l'aplatissement de la forme spectrale. En effet, pour une transition de longueur d'onde λ_{ul} , le coefficient d'absorption est maximal lorsque λ tend vers λ_{ul} . Ainsi, les photons de longueur d'onde proche de λ_{ul} ont une probabilité plus grande d'être réabsorbés, ce qui fait que l'intensité au centre est plus fortement diminuée qu'aux bords de la raie ; ceci conduit à un aplatissement de la forme spectrale. La force d'oscillateur d'absorption étant d'autant plus intense que la raie est fine, les raies de résonance sont les plus touchées par l'auto-absorption.

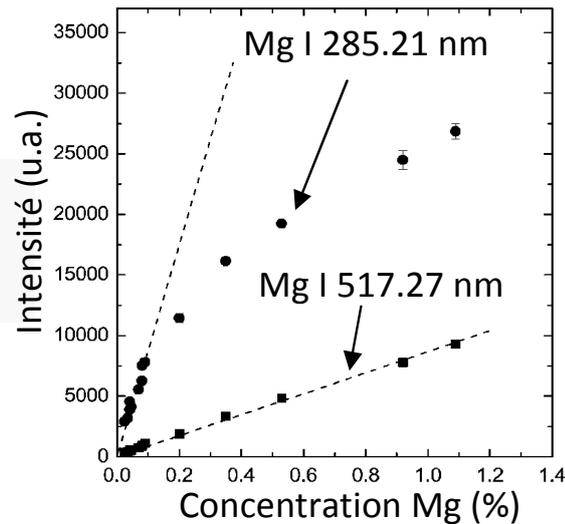


FIG. 2.5 – Courbes d'étalonnage du magnésium.

2.6.3.2 Conséquences sur le signal LIBS

Nous avons vu que si le plasma est optiquement mince, l'intensité de la raie est directement liée à la densité de l'espèce, ce qui fait de la technique LIBS une puissante méthode d'analyse quantitative. Cependant, en présence d'auto-absorption, la relation de linéarité entre l'intensité de la raie et la densité de l'espèce (éq. 2.38) n'est plus valable. Lors d'une analyse LIBS avec étalonnage, des échantillons calibrés dont la composition est connue sont utilisés. Pour l'élément d'intérêt, l'intensité d'une de ses raies d'émission en fonction de sa concentration est mesurée. La droite que l'on obtiendrait avec un plasma optiquement mince s'éloigne d'une variation linéaire, diminuant ainsi la précision de la mesure. Le cas extrême est celui où l'intensité devient indépendante de la concentration. Un exemple de courbes d'étalonnages est donné sur la figure 2.5, où l'on peut noter qu'une raie de magnésium est optiquement mince et l'autre est auto-absorbée.

2.7 Conclusion

Lorsqu'une impulsion laser est focalisée sur un matériau, celui-ci est chauffé et vaporisé sous forme de plasma. Lors de l'interaction de l'impulsion laser avec le plasma, ce dernier est principalement chauffé par effet BI. Il peut constituer un écran et diminuer le couplage entre l'impulsion laser et le matériau. L'ablation sera donc différente selon la longueur d'onde et l'intensité laser utilisées. Suivant les conditions du gaz environnant, une onde d'absorption soutenue par le laser peut être générée, modifiant également les caractéristiques d'expansion du panache. Une fois généré, le plasma peut être en ETL à condition d'avoir une densité électronique suffisamment élevée et

si ses propriétés varient lentement devant le temps de relaxation thermodynamique. Son émission est alors décrite par les lois d'équilibre, ce qui permet de faire le lien avec la composition du plasma, via l'étude du transport du rayonnement.

Dans notre application, nous voulons déterminer la concentration d'hydrogène relative dans le plasma créé par ablation laser des couches déposées sur les CFP de Tokamaks. Cela signifie que nous devons maîtriser les conditions de génération du plasma et déterminer celles qui sont les plus avantageuses pour la détection de l'hydrogène. A partir des connaissances théoriques développées dans ce chapitre, nous pouvons orienter notre étude en répondant aux questions suivantes : comment obtenir une densité électronique satisfaisant le critère de Mc Whirter pour l'hydrogène ? Quelle est la température idéale du plasma pour observer au mieux les raies d'hydrogène et de ses isotopes ? Comment, à partir des lois d'équilibre et du transport du rayonnement, détermine-t-on la concentration relative des éléments du plasma ? Quelle est l'influence des paramètres expérimentaux sur la profondeur d'ablation et quelle résolution en profondeur peut-on obtenir ?

Deuxième partie

Description de l'expérience et outils mis en œuvre

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse

Sommaire

3.1 Dispositif expérimental	52
3.1.1 Vue générale	52
3.1.2 Sources laser	53
3.1.3 Techniques d'acquisition de l'émission du plasma	58
3.1.4 Caractérisation de la géométrie des cratères	65
3.2 Méthodes d'analyse	66
3.2.1 Traitement des images spectrales	66
3.2.2 Mesure de la température du plasma	67
3.3 Calcul de la luminance spectrale d'un plasma en ETL	70
3.4 Conclusion	72

Les outils expérimentaux utilisés lors d'analyse par spectroscopie de plasma induit par laser sont présentés. Une vue d'ensemble du banc expérimental permet de comprendre l'agencement des différents blocs, puis une étude détaillée des blocs "sources" et "techniques d'acquisition de l'émission du plasma" vient préciser le but et le fonctionnement de ces derniers. L'étalonnage des différents appareils, ainsi que les traitements effectués sur les données brutes sont présentés. Finalement, une méthode d'analyse des spectres expérimentaux est explicitée afin de quantifier la mesure LIBS.

3.1 Dispositif expérimental

3.1.1 Vue générale

Le dispositif expérimental utilisé tout au long de l'étude est constitué d'une source laser, d'une optique focalisante, d'une chambre d'interaction dans laquelle se trouve un échantillon et de trois dispositifs d'observation. Il est schématisé sur la figure 3.1, où les dispositifs d'observation sont représentés par des couleurs différentes.

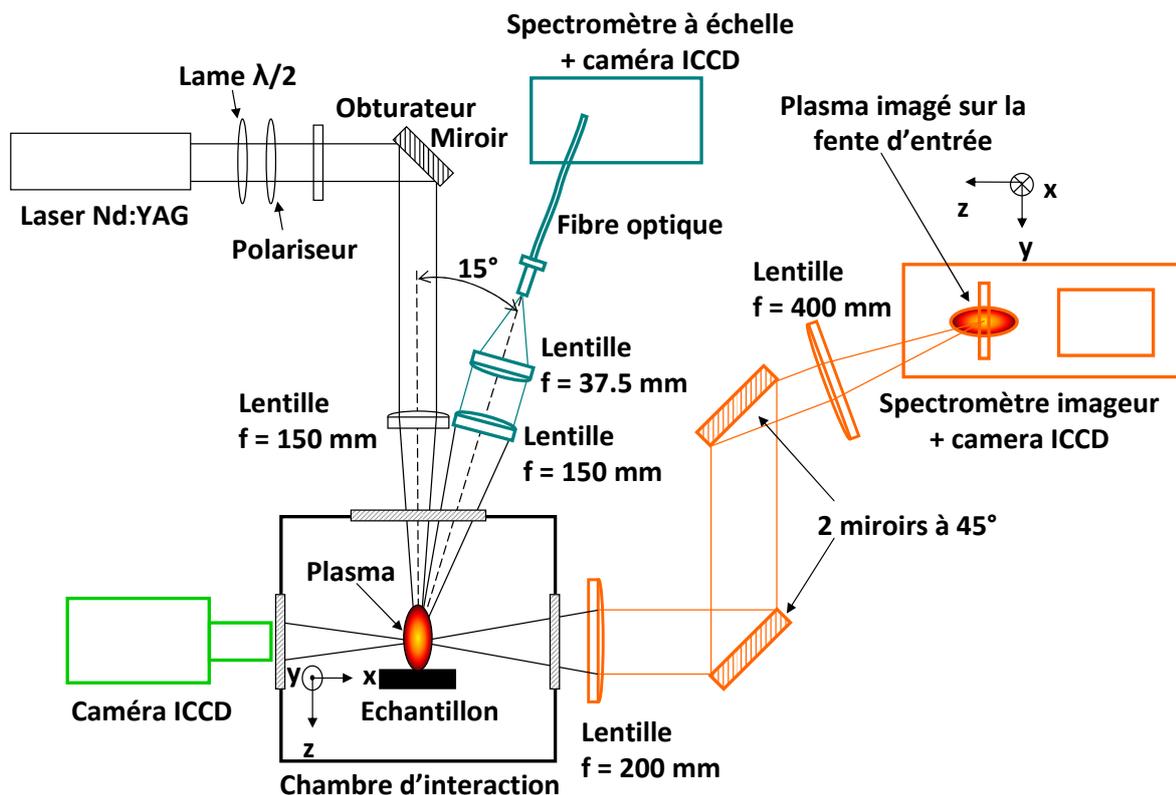


FIG. 3.1 – Schéma du montage expérimental

L'impulsion laser est sélectionnée via un obturateur mécanique. Elle passe à travers une lame demi-onde qui oriente la polarisation selon une direction, puis à travers un polariseur qui ne laisse passer que la polarisation P. Ainsi, l'énergie de l'impulsion laser est réglée par ajustement de la rotation de la lame demi-onde. L'impulsion laser est réfléchiée par un jeu de miroirs (représenté par un seul miroir sur le schéma 3.1) puis passe à travers la lentille de focalisation L_f , de distance focale $f = 150$ mm. Elle est focalisée dans la chambre d'interaction au niveau de l'échantillon en passant par le hublot situé sur le couvercle. Celui-ci est positionné sur un système de trois axes motorisés. Chaque axe a une course de 25 mm et se déplace à une vitesse de $1,25 \text{ mm s}^{-1}$. L'ensemble est commandé et contrôlé par un logiciel dédié.

L'atmosphère régnant dans la chambre d'interaction est contrôlée : une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire sont utilisées pour mettre la chambre sous vide secondaire (10^{-6} mbar), et une arrivée de gaz (argon ou hélium) permet de régler la pression de travail. Une jauge de Penning mesure la pression dans la gamme 10^{-6} à 10^{-2} mbar et une jauge à membrane mesure la pression de 10^{-2} mbar jusqu'à la pression atmosphérique. La chambre est munie de trois hublots en silice fondue transparents aux radiations UV. Le hublot placé sur le couvercle sert au passage de l'impulsion laser ainsi qu'à la capture de l'émission plasma vers un spectromètre à échelle. Le hublot de gauche sert à la visualisation du plasma par caméra rapide. Le hublot de droite sert à la visualisation du plasma par imagerie spectrale. Ces trois techniques sont décrites dans les paragraphes qui suivent la description du laser (§ 3.1.3.2, § 3.1.3.3 et § 3.1.3.4). Afin de ne pas endommager les hublots, on ne travaille jamais en surpression.

3.1.2 Sources laser

3.1.2.1 Caractéristiques

Les lasers utilisés dans cette étude sont des lasers pulsés Nd :YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) ainsi qu'un laser fibré dopé à l'Ytterbium. Parmi les lasers Nd :YAG, nous disposons d'un Quantel, modèle Brio et de deux Quantel, modèles Brillant arrangés en configuration *double pulse*. Nous avons utilisé le laser Brio et un des lasers Brillant durant cette étude.

Les deux grandeurs caractérisant l'aspect énergétique de l'impulsion sont l'intensité I_{las} , c'est-à-dire la puissance par unité de surface en $W\ cm^{-2}$ et la fluence F_{las} ou énergie par unité de surface en $J\ cm^{-2}$. Les faisceaux utilisés obéissent à l'optique gaussienne. Le faisceau gaussien monomode TEM_{00} est caractérisé par l'intensité optique suivante :

$$I(r, z) = I_0(z) e^{\frac{-2r^2}{w^2(z)}} \quad (3.1)$$

où $r^2 = x^2 + y^2$ et $w(z)$ est une mesure de la décroissance de l'amplitude du champ avec la distance à l'axe optique z . La fluence d'un faisceau gaussien, en raison de la non-uniformité de la répartition d'énergie, fait appel à des définitions arbitraires selon le diamètre du faisceau que l'on considère. Elle est définie par la relation suivante :

$$F_{las} = \frac{E_{las}}{\pi w_0^2}. \quad (3.2)$$

Le choix du waist de référence w_0 va influencer la valeur de la fluence. Généralement, on considère la fluence à $1/e$ (respectivement $1/e^2$) où le rayon considéré est celui

pour lequel l'intensité au centre de la gaussienne est divisée par e (respectivement e^2). Tout au long de notre étude, lorsque nous utiliserons des faisceaux gaussiens, la fluence sera exprimée pour un rayon mesuré à $1/e^2$.

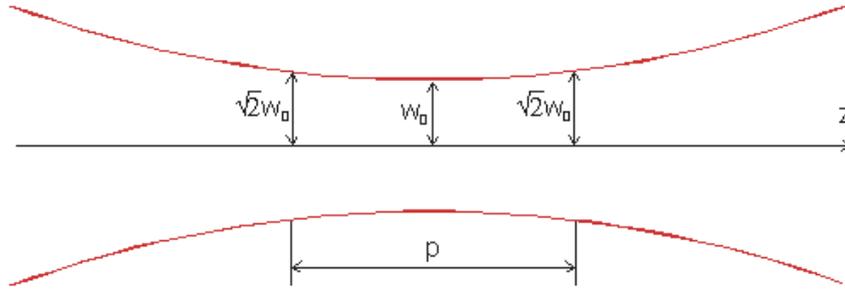


FIG. 3.2 – Zone de Rayleigh et profondeur de champ d'un faisceau gaussien

Pour caractériser la focalisation du faisceau, on définit la longueur de Rayleigh $Z_R = \pi w_0^2 / \lambda$ comme la zone où la surface du faisceau est comprise entre une et deux fois sa valeur au point focal. On utilise parfois également la profondeur de champ $p = 2Z_R$ comme indiqué sur la figure 3.2. La longueur de Rayleigh définit une distance arbitraire sur laquelle le faisceau garde une taille relativement constante.

Un faisceau gaussien n'est jamais parfaitement monomode et sa divergence est souvent non nulle. Le facteur de qualité M^2 caractérise l'écart à un faisceau gaussien monomode TEM_{00} . Il est lié au demi-angle de divergence θ par :

$$\theta = M^2 \frac{\lambda}{\pi w_0} \quad (3.3)$$

$M^2 = 1$ lorsque le faisceau est parfait et $M^2 > 1$ lorsque le faisceau présente des imperfections. Ce facteur est très pratique pour caractériser la qualité du faisceau et il suffit de remplacer la longueur d'onde par le produit λM^2 dans les formules d'optique gaussienne pour tenir compte des imperfections.

Lorsqu'on focalise un laser à l'aide d'une lentille de focale f , il est possible d'estimer la taille du waist connaissant le rayon R avant focalisation, ou en fonction de la divergence :

$$w_0 = \frac{\lambda M^2 f}{\pi R} = \theta f \quad (3.4)$$

Les lasers Nd :YAG ont été utilisés à plusieurs longueurs d'onde : à partir de la longueur d'onde fondamentale ($\lambda_{las} = 1064$ nm), il est possible de générer des harmoniques d'ordre supérieur. Un cristal doubleur ainsi qu'un cristal quadrupleur permettent de générer les longueurs d'onde 532 et 266 nm.

Les caractéristiques des trois lasers utilisés sont répertoriées dans le tableau 3.1.

TAB. 3.1 – Caractéristiques des lasers utilisés.

Fabricant, modèle	Quantel, Brio	Quantel, Brillant	IPG, YLP-1/120/120/20
Cristal	Nd :YAG	Nd :YAG	Ytterbium
Taux de répétition	20 Hz	10 Hz	20 à 80 kHz
Durée d'impulsion (FWHM)	4 ns	5 ns	200 ns
Longueur d'onde	1064, 532 nm	1064, 532, 266 nm	1064 nm
Énergie max. par impulsion	90 mJ	320 mJ	1 mJ
Stabilité RMS	1064 nm : 1%	1064 nm : 1%	1%
	532 nm : 2%	532 nm : 2%	
		266 nm : 5%	
M^2	2,0	> 2	1,8
Divergence (mrad)	$0,10 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,02$

3.1.2.2 Caractérisation du faisceau

La répartition spatiale de l'énergie du faisceau a une très grande influence sur le processus d'ablation laser. Une expérience de caractérisation du faisceau focalisé par une lentille de focale 150 mm a été menée de façon à connaître précisément la valeur de la fluence dans la zone de Rayleigh. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 3.3. Le laser utilisé est le Nd :YAG Brillant muni du quadrupleur de fréquence ($\lambda_{las} = 266$ nm).

Une lame de prélèvement est positionnée après la lentille de focalisation de façon à n'utiliser qu'une partie de l'énergie disponible. Sa face arrière présente un angle de 30° avec la face avant, ce qui fait que les réflexions sur les deux faces ne sont pas colinéaires et peuvent être séparées. Le diaphragme sert à bloquer la réflexion face arrière. Le faisceau réfléchi traverse ensuite la lentille de focalisation et arrive sur le détecteur. Celui-ci est muni d'une caméra et d'un convertisseur de longueur d'onde. La caméra utilisée (Spiricon) n'étant pas sensible à l'UV, le convertisseur est placé juste devant celle-ci.

Le détecteur est placé le long de l'axe optique en aval de la lentille de focalisation. L'énergie est réglée à $11 \mu\text{J} \pm 1 \mu\text{J}$ au point focal afin de garder une fluence inférieure au seuil d'endommagement du convertisseur. Lors du balayage de la caméra le long de l'axe optique, l'énergie est augmentée afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. A 3 mm de part et d'autre du point focal, une énergie de $15 \mu\text{J} \pm 1 \mu\text{J}$ est nécessaire pour obtenir un bon contraste.

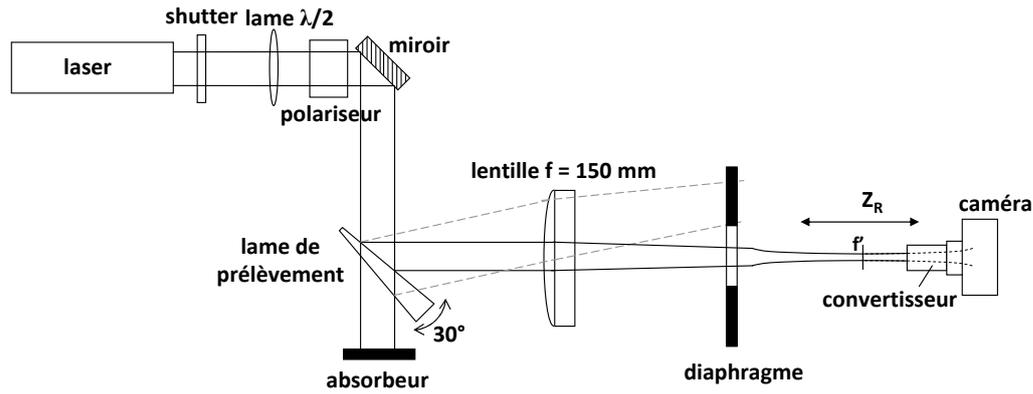


FIG. 3.3 – Schéma expérimental de caractérisation du faisceau focalisé.

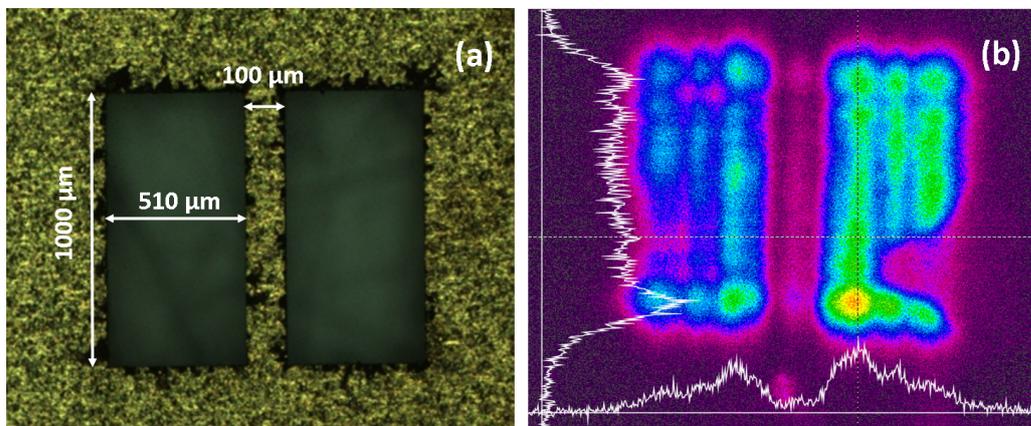


FIG. 3.4 – Étalonnage de la caméra de caractérisation du faisceau. (a) Photographie de la mire utilisée (grossissement $\times 20$). (b) Image obtenue par la caméra.

Pour étalonner la caméra, nous avons besoin de connaître le grandissement induit par le convertisseur. Pour cela, nous plaçons une mire sur le trajet optique (deux trous de forme rectangulaire de dimensions connues) et enregistrons le signal sur la caméra une fois la mise au point effectuée. La mire utilisée ainsi que le signal obtenu sont présentés sur la figure 3.4. Elle est constituée de deux fentes de forme rectangulaire ($1000 \times 510 \mu\text{m}^2$) espacées de $100 \mu\text{m}$. Sur la caméra, la longueur des fentes est de $1370 \mu\text{m}$; le grandissement induit par le convertisseur est donc $\gamma = 1,37$.

Le waist au point focal mesuré expérimentalement est de $w_{0,exp}^x = 47 \mu\text{m}$ sur l'axe x et $w_{0,exp}^y = 50 \mu\text{m}$ sur l'axe y . La longueur de Rayleigh expérimentale est $Z_{R,exp} = 2 \text{ mm}$. Le faisceau non focalisé fait 6 mm de diamètre, ce qui fait un waist théorique (éq 3.4) de $4,2 \mu\text{m}$. La longueur de Rayleigh théorique est de alors de $0,2 \text{ mm}$. Un ordre de grandeur sépare la valeur théorique et la valeur expérimentale. Ceci s'explique par la mauvaise qualité du faisceau de M^2 élevé.

Nous pouvons à présent utiliser le laser en mode "focalisé", c'est-à-dire avec le

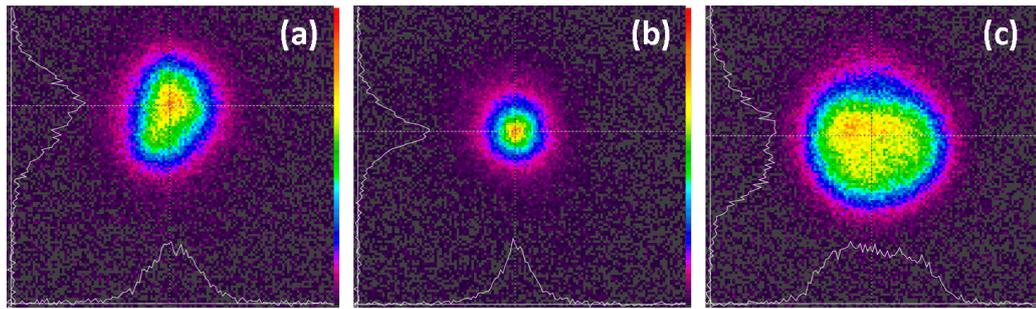


FIG. 3.5 – Répartition spatiale de l'énergie relative du faisceau (a) 2 mm en amont du point focal, (b) au point focal et (c) 2 mm en aval du point focal.

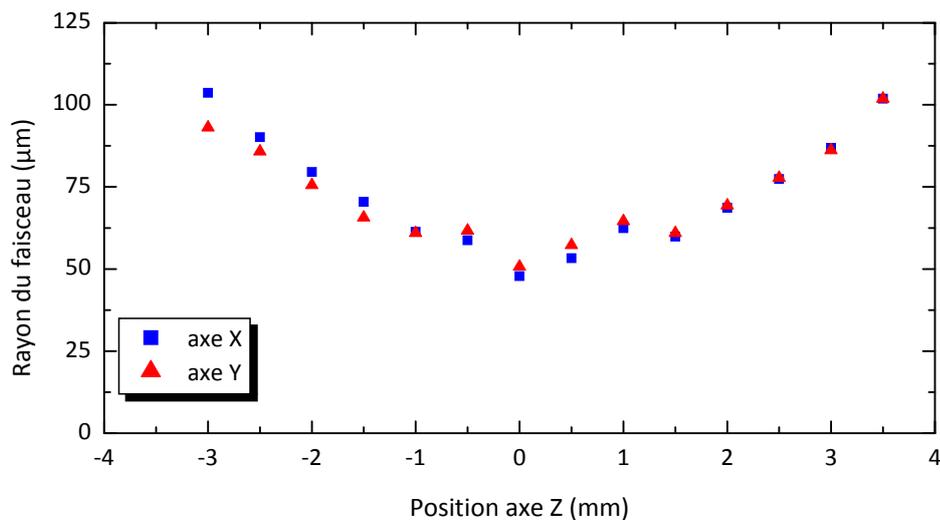


FIG. 3.6 – Diamètre du faisceau en fonction de la position par rapport au point focal.

point focal situé au niveau de la surface de l'échantillon, ou "défocalisé", c'est-à-dire en plaçant le point focal derrière la surface de l'échantillon. En restant dans la zone de Rayleigh, on s'assure que le front d'onde n'est pas trop perturbé et que la focalisation suivant les axes x et y est sensiblement la même. La configuration où le point focal se situe au-dessus de la surface ne présente pas d'intérêt étant donné qu'il y a risque de claquage dans le gaz avant d'atteindre l'échantillon.

3.1.2.3 Mise en forme du faisceau

Dans certains cas, on cherche à travailler avec un faisceau dont la distribution d'intensité est homogène. Ce type de profil est appelé *top hat* (haut-de-forme). Afin de réaliser un profil homogène à partir d'un faisceau gaussien, on utilise un diaphragme ou un masque de taille inférieure au diamètre du faisceau que l'on place au centre de l'axe optique, là où les variations d'intensité du laser sont négligeables. La lentille de focalisation image alors ce diaphragme sur la surface de l'échantillon de façon à engendrer un dépôt d'énergie uniforme sur cette dernière. Cette technique présente

l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais il se peut que l'énergie maximale en sortie du diaphragme soit très atténuée. Dans notre étude, nous avons réalisé un masque carré de 2 mm de côté. Le schéma du montage est présenté sur la figure 3.7

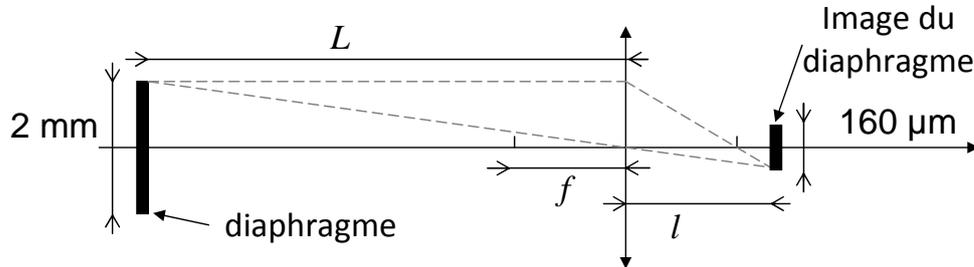


FIG. 3.7 – Schéma du montage réalisé pour la mise en forme de faisceau

Notons L la distance entre le diaphragme et la lentille de longueur focale f . Le grandissement du montage est $\gamma = f/(L - f)$. Le point image est situé à une distance $l = Lf/(L - f)$ en aval de la lentille. Puisque $l > f$, le faisceau passe par le point focal avant d'imager le diaphragme. Afin d'obtenir une taille de cratère comparable à celle du faisceau gaussien, tout en prenant en compte les contraintes géométriques liées à l'installation, nous avons placé le diaphragme à une distance $L = 2$ m de la lentille de focalisation. Ainsi, $\gamma' = 1/\gamma = 12,3$. L'image est un carré de $160 \mu\text{m}$ de côté situé à $12,2$ mm du point focal.

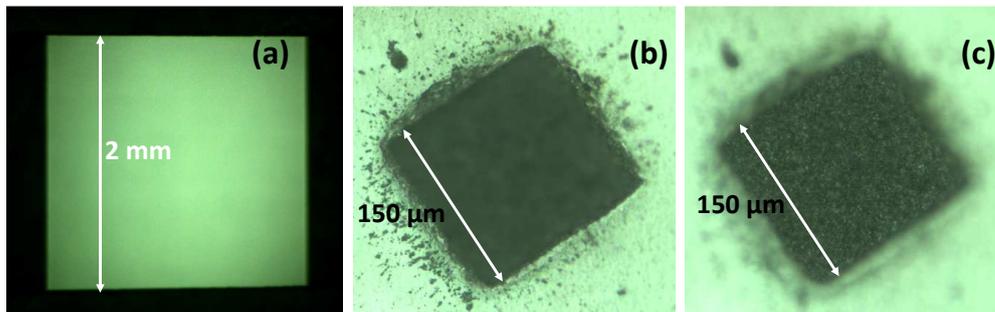


FIG. 3.8 – Cliché de microscope optique de : (a) Diaphragme carré, (b) Cratère induit sur une cible polymère (focus sur la surface) et (c) même cratère que (b) (focus sur le fond). Paramètres expérimentaux : $F_{las} = 20 \text{ J cm}^{-2}$, $\lambda_{las} = 266 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$, air ambiant.

3.1.3 Techniques d'acquisition de l'émission du plasma

3.1.3.1 Synchronisation

Nous avons vu au chapitre 1 que la technique LIBS dans la plupart des cas nécessite une résolution temporelle de l'acquisition du signal. L'utilisation de caméras CCD

intensifiées (*Intensified Charge-Coupled Device, ICCD*) donne accès à la commande du déclenchement de la caméra, au contrôle de la durée d'acquisition et au temps d'intégration ou temps de mesure. Le temps τ_d est le délai entre le début de l'impulsion laser et le déclenchement de l'intensificateur de la caméra.

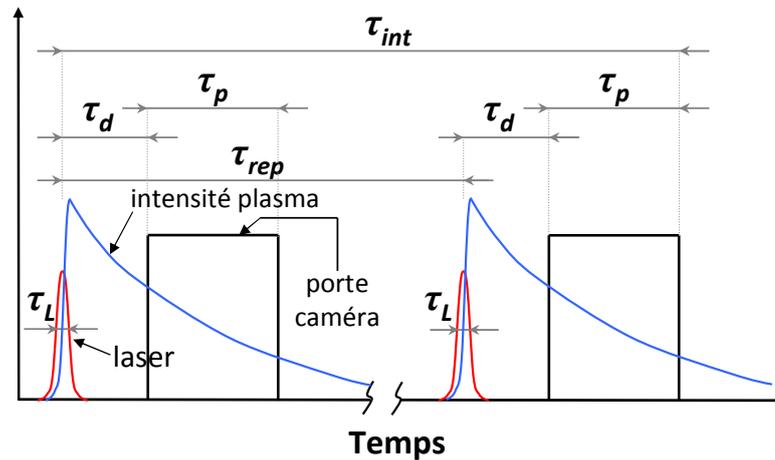


FIG. 3.9 – Notations temporelles utilisées lors de la synchronisation de l'impulsion laser avec les différentes caméras.

La porte d'intégration du signal, notée τ_p est le temps pendant lequel l'accumulation du signal a lieu. Il est possible, pour augmenter le rapport signal sur bruit, de cumuler plusieurs acquisitions sur la matrice CCD pendant le temps d'intégration τ_{int} . Par exemple, pour cumuler l'enregistrement de n évènements d'ablation, on choisit un temps d'intégration tel que $\tau_{int} = n\tau_{rep}$. La figure 3.9 schématise le cas d'un enregistrement de 2 évènements d'ablation avec la caméra intensifiée. Pour fixer les idées, les ordres de grandeur des différentes durées liées à la synchronisation sont présentés dans la table 3.2.

TAB. 3.2 – Ordre de grandeur des durées impliquées dans la synchronisation du laser avec le détecteur ICCD.

Symbole	Durée
τ_L	1 – 10 ns
τ_{rep}	5 – 10 ms
τ_d	0 – 10 μ s
τ_p	5 ns – 10 μ s
τ_{int}	5 ns – 10 s

3.1.3.2 Imagerie rapide

Les expériences d'imagerie rapide consistent à capturer l'émission du plasma à l'aide d'une caméra CCD intensifiée. Le capteur de la caméra utilisée (Princeton, modèle 747) fait 1024×1024 pixels. Un objectif macro de grandissement $\times 10$ est utilisé. Pour procéder au réglage du focus et à l'étalonnage spatial, un réglet placé au niveau du point d'interaction laser – cible est photographié par la caméra. L'espacement entre deux traits successifs permet de calibrer l'échelle horizontale et verticale de la caméra. La résolution obtenue est, selon le montage utilisé, comprise entre 80 et 100 pixels par mm. L'acquisition est synchronisée avec le laser comme décrit dans le § 3.1.3.1. Le montage dédié à l'imagerie rapide est schématisé en vert sur la figure 3.1.

3.1.3.3 Spectroscopie résolue en temps

Ce montage consiste à imager le plasma sur l'entrée d'une fibre optique reliée à un spectromètre à échelle. Pour cela, une lentille de focale 150 mm est placée de façon à ce que son foyer objet soit confondu avec le point d'interaction laser – échantillon. Une deuxième lentille de focale 37,5 mm est placée dans le même axe et son foyer image est confondu avec le trou d'entrée de la fibre optique, comme indiqué sur la figure 3.1. L'axe d'observation fait un angle de 15° avec l'axe de focalisation du laser. Le grandissement de ce système est de $1/4$. Les lentilles sont en CaF_2 ce qui permet d'obtenir une bonne transmission dans l'UV et limite les aberrations chromatiques par rapport à du MgF_2 . Le cœur de la fibre optique a un diamètre de $600 \mu\text{m}$ et une longueur de 2 m, si bien que l'on peut observer une zone circulaire sur la surface de 2,4 mm de diamètre.

La fibre optique est connectée à l'entrée du spectromètre à échelle (Aryelle Butterfly de LTB) de dimensions $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Le principe du spectromètre à échelle est de diffracter la lumière selon deux directions perpendiculaires. Un premier prisme disperse à des ordres très élevés et un deuxième réseau d'axe perpendiculaire à l'axe de diffraction du prisme sépare le rayonnement dans l'autre direction. Ainsi, on peut atteindre une résolution spectrale très élevée sur une large gamme de longueurs d'onde. L'inconvénient majeur est que la sensibilité est réduite du fait de l'utilisation d'ordres de diffraction élevés, l'intensité chutant avec le carré de l'ordre considéré.

Le spectromètre dont nous disposons est muni de deux entrées en fonction de la longueur d'onde : gamme proche UV, soit 189 nm à 328 nm, et gamme visible, soit 292 nm à 878 nm.

L'étalonnage du spectromètre à échelle se fait en deux étapes : étalonnage spectral suivi d'un étalonnage en intensité. L'étalonnage spectral permet de faire correspondre

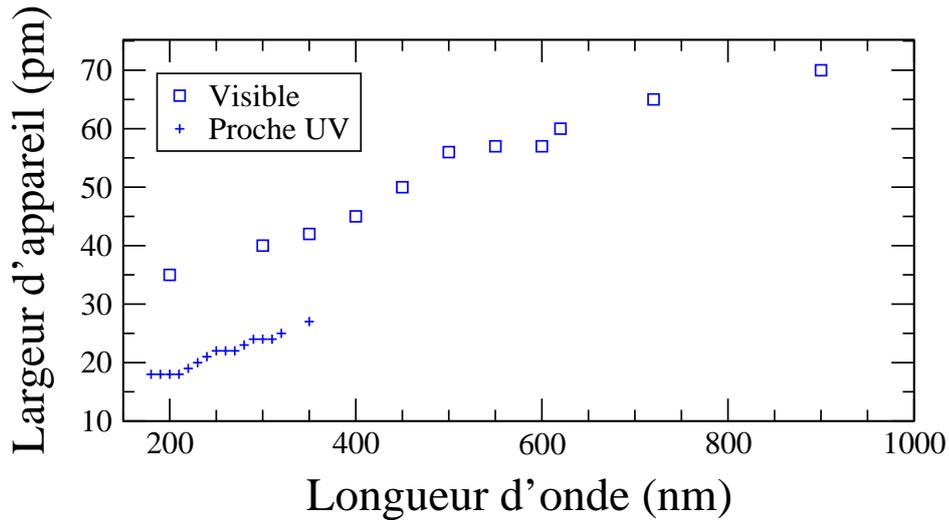


FIG. 3.10 – Largueur d'appareil du spectromètre à échelle pour les deux gammes spectrales.

les pixels de la caméra à la longueur d'onde. Il se fait de façon automatique à l'aide du logiciel *Sophi for Aryelle* en utilisant une lampe à mercure dont les raies sont plus fines que la largeur d'appareil. La résolution spectrale est fonction croissante de la longueur d'onde comme l'indique la figure 3.10. Pour une longueur d'onde donnée, la largeur d'appareil est calculée par interpolation linéaire des deux points de mesure voisins. Le pouvoir de résolution du spectromètre, défini par le rapport de la longueur d'onde par la largeur d'appareil à cette longueur d'onde est de $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 1,0 \times 10^4$.

Pour réaliser l'étalonnage en intensité, c'est-à-dire être capable de comparer l'intensité relative de deux raies, il faut connaître la réponse optique de l'appareil. On utilise pour cela des lampes calibrées dont l'émissivité en fonction de la longueur d'onde est tabulée. La luminance spectrale de ces lampes est donnée par :

$$U_{\lambda}^L(T) = U_{\lambda}(T)\epsilon^L(\lambda, T) \quad (3.5)$$

où $U_{\lambda}(T)$ est la luminance du corps noir (éq. 2.13) et $\epsilon^L(\lambda, T)$ l'émissivité spectrale de la lampe. Lorsqu'on irradie le spectromètre avec cette dernière, l'intensité mesurée $I_{mes}(\lambda)$ s'écrit :

$$I_{mes}(\lambda) = f_{ap}(\lambda)U_{\lambda}(T)\epsilon^L(\lambda, T) . \quad (3.6)$$

Ceci nous permet de déduire la fonction d'appareil f_{ap} en fonction de la longueur d'onde. Étant donné que nous disposons de deux plages spectrales, nous avons utilisé une lampe à deutérium pour la gamme 189 - 328 nm et cette même lampe ainsi qu'une lampe à tungstène pour la gamme 292 - 878 nm. La fonction d'appareil de la gamme proche UV est raccordée à celle de la gamme visible en ajustant la partie en commun (278 - 328 nm). La fonction d'appareil globale est finalement normalisée. Elle

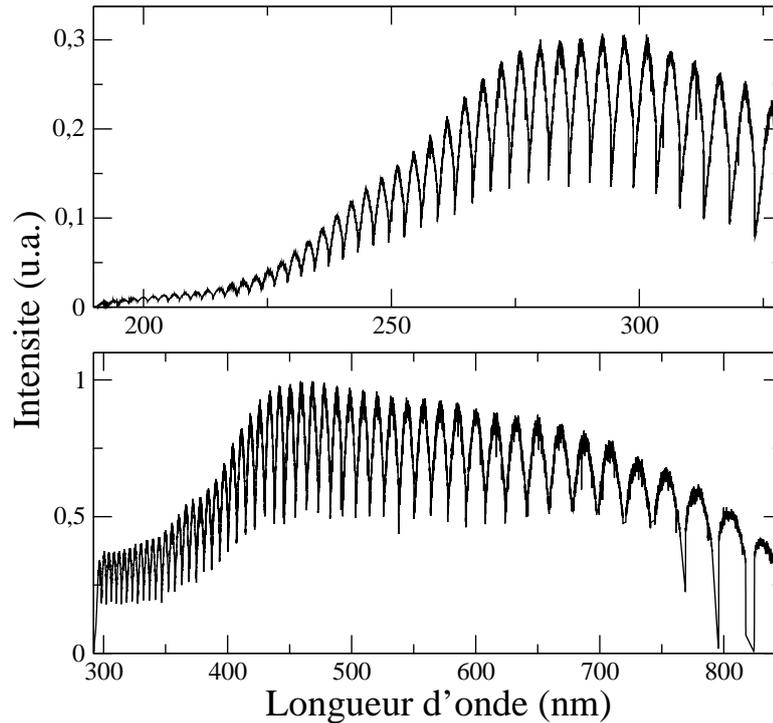


FIG. 3.11 – Fonction d'appareil du spectromètre à échelle pour les deux gammes spectrales.

est présentée sur la figure 3.11.

Notons que nous avons procédé à un étalonnage relatif de l'appareil. Un étalonnage absolu, qui permettrait de connaître la sensibilité de la détection en fonction du nombre de photons incidents, n'était pas judicieux ici car il nécessite de parfaitement maîtriser la géométrie des optiques de collection. Or, le transport par fibre optique introduit des pertes difficiles à déterminer et la géométrie du spectromètre n'est pas parfaitement connue. De plus, les études menées par la suite ne nécessitent pas d'étalonnage absolu.

3.1.3.4 Imagerie spectrale

Le troisième et dernier système d'observation du panache d'ablation est un montage de spectroscopie d'émission optique résolue spatialement et temporellement. Le principe est d'analyser l'émission optique d'une tranche du plasma parallèle à la surface de l'échantillon.

Pour ce faire, un système de deux lentilles de focales $f_1 = 200$ mm et $f_2 = 400$ mm forme l'image du plasma sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Jobin-Yvon, modèle FHR1000). Les lentilles sont en MgF_2 afin d'être utilisables dans l'UV jusqu'à 150 nm et le grandissement du système est égal à 2. Deux miroirs à 45° sont inter-

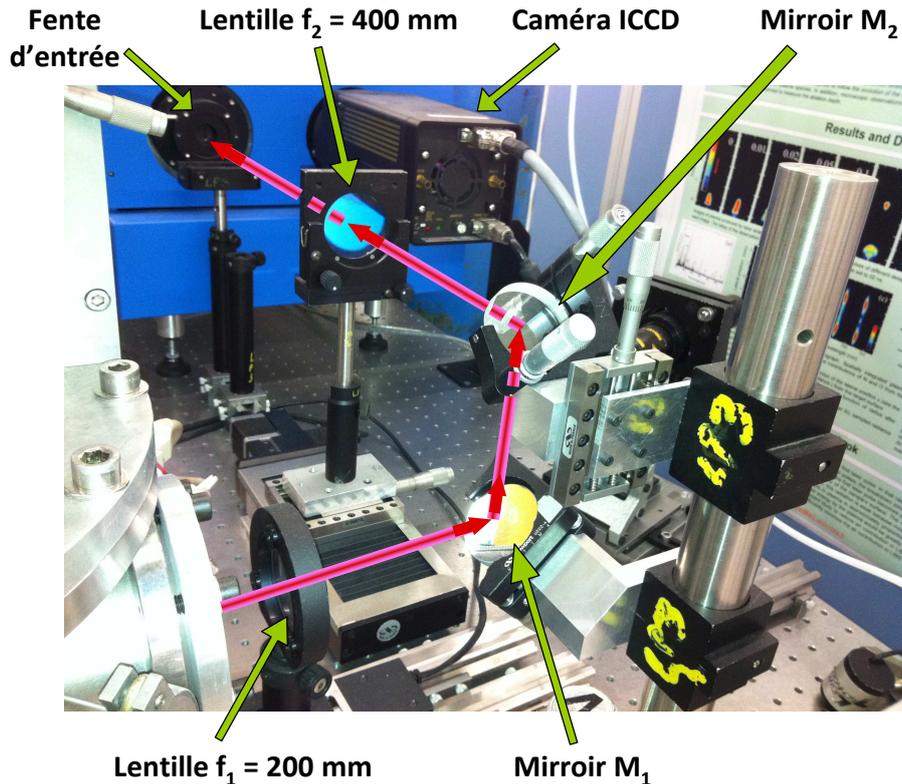


FIG. 3.12 – Photographie du montage d'imagerie spectrale.

calés entre les lentilles de façon à tourner l'image de 90° dans le sens anti-horaire et ainsi imager la tranche horizontale du plasma sur la fente verticale du spectromètre. La géométrie du montage est représentée sur la photographie 3.12. Le spectromètre dispose de deux réseaux et est intégralement piloté par un logiciel dédié. Un premier réseau de $1800 \text{ traits mm}^{-1}$ est utilisable pour la gamme spectrale $500 - 850 \text{ nm}$. Le deuxième réseau, de $2400 \text{ traits mm}^{-1}$ est utilisable pour la gamme $150 - 500 \text{ nm}$. Le spectromètre est muni d'une focale de 1 m . Un premier miroir sert à collimater le rayonnement de la fente d'entrée vers le réseau. Celui-ci renvoie le signal vers un miroir qui focalise l'image vers le trou de sortie. Une caméra ICCD est placée dans le plan focal du trou de sortie afin d'enregistrer le signal. En abscisse, on a donc l'information spectrale concernant la tranche de plasma que l'on observe, et, en ordonnée, l'information spatiale sur l'extension latérale (axe y) de cette tranche.

La distance focale varie avec la longueur d'onde. Ainsi, lorsque l'on sélectionne une zone spectrale en tournant le réseau du spectromètre, il faut adapter les positions des deux lentilles f_1 et f_2 de façon à ce que l'image du plasma à la longueur d'onde sélectionnée se positionne bien sur la fente d'entrée du spectromètre. Les deux lentilles sont donc positionnées sur des axes motorisés qui permettent d'ajuster automatiquement leurs positions.

Étant donné que le réseau agit comme convertisseur entre domaine spatial et domaine spectral, la largeur de la fente d'entrée est directement liée à la résolution spectrale du spectromètre. Comme pour le spectromètre à échelle, nous avons mesuré la largeur d'appareil à l'aide d'une lampe à mercure ayant des raies bien plus fines spectralement que la résolution du spectromètre. Les résultats sont présentés sur la figure 3.13. La caméra comprend 1024×1024 pixels de $13 \mu\text{m}$ de côté. Le réseau comportant $2400 \text{ traits mm}^{-1}$ permet d'atteindre une résolution spectrale plus élevée, mais la plage spectrale observable sur la caméra sera alors réduite par rapport au deuxième réseau. Même si ces grandeurs évoluent avec la longueur d'onde, nous observons typiquement une zone spectrale de 5 nm (respectivement $6,5 \text{ nm}$) avec le réseau de $2400 \text{ traits mm}^{-1}$ (respectivement $1800 \text{ traits mm}^{-1}$).

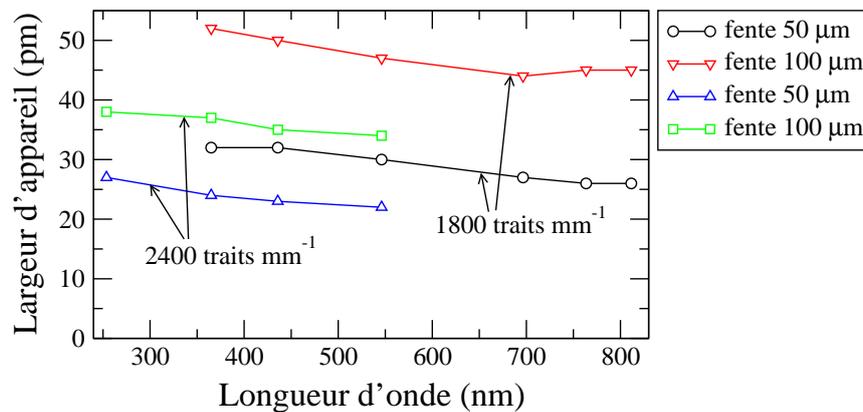


FIG. 3.13 – Largeur d'appareil du spectromètre imageur pour les deux réseaux et deux ouvertures de la fente d'entrée.

Notons que l'intensité du signal croît avec l'ouverture de la fente d'entrée, de sorte qu'un compromis est à déterminer entre une résolution spectrale acceptable et un signal optique suffisamment intense. Pour la totalité de nos expériences, une fente d'entrée de $100 \mu\text{m}$, correspondant à une tranche de plasma de $50 \mu\text{m}$ d'après le grandissement du système de lentilles, a été utilisée. Cette largeur s'est avérée être la valeur optimale pour garantir la résolution spatiale nécessaire aux études spectroscopiques ainsi qu'une intensité de signal satisfaisante. Le pouvoir de résolution du spectromètre avec le réseau à $1800 \text{ traits mm}^{-1}$ est de $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 1,4 \times 10^4$. Il est de $1,0 \times 10^4$ avec le réseau de $2400 \text{ traits mm}^{-1}$.

L'étalonnage spatial de l'appareil suivant l'axe y , c'est-à-dire l'axe de l'expansion latérale du plasma, se fait à l'aide d'une mire de dimensions connues. On irradie la mire par une lampe à mercure dont on observe la raie Hg I $546,1 \text{ nm}$. La mire est

constituée de rectangles de $200\ \mu\text{m}$ de petit côté, espacés de $200\ \mu\text{m}$. Les pixels de la caméra font $13\ \mu\text{m}$ de côté. Lorsqu'on image une tranche horizontale de la mire de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur comme illustré sur la figure 3.14, on déduit alors la résolution spatiale de la caméra : $145\ \text{pixels}\ \text{mm}^{-1}$.

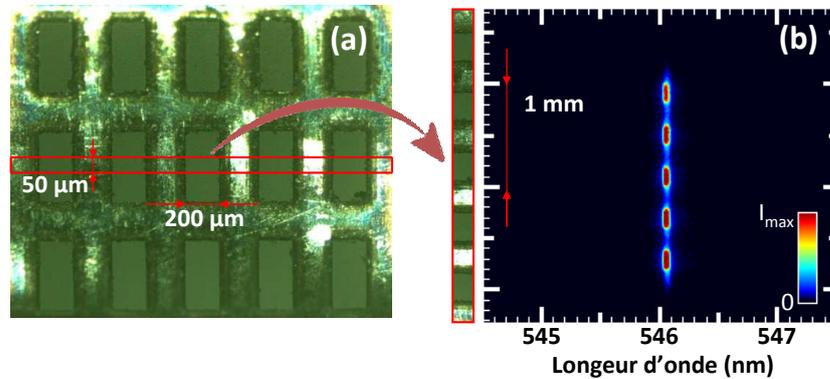


FIG. 3.14 – (a) Mire utilisée pour l'étalonnage spatial de la caméra. (b) Intensité en fonction de la position et de la longueur d'onde pour la tranche de mire du (a) éclairée par une lampe à mercure.

Enfin, la hauteur d'observation est sélectionnée en faisant varier simultanément la position de l'échantillon et de la lentille de focalisation suivant l'axe du faisceau laser. Ces deux éléments étant montés sur des axes motorisés, l'ajustement de la hauteur se fait automatiquement via le logiciel dédié au pilotage de l'expérience.

3.1.4 Caractérisation de la géométrie des cratères

Afin de mesurer la taille des cratères produits par ablation laser, nous utilisons un microscope optique (Zeiss, modèle AxioTech) ayant les grossissements $\times 5$, $\times 20$, $\times 50$ et $\times 100$. La résolution spatiale en surface est donc de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$. L'ajustement de l'axe vertical se fait à l'aide d'une vis micrométrique dont la précision est de $\pm 2\ \mu\text{m}$. Cependant, l'ajustement étant simplement visuel, la précision est réduite et l'erreur est de $\pm 5\ \mu\text{m}$. Un exemple de mesure de diamètre et profondeur de cratère est présenté sur la figure 3.15 où l'on ajuste le focus du microscope premièrement sur la surface de l'échantillon (a) puis au centre du cratère (b). Le cratère est produit ici par application de 20 impulsions laser Nd :YAG de longueur d'onde $266\ \text{nm}$ et de durée $5\ \text{ns}$ avec une fluence de $20\ \text{J}\ \text{cm}^{-2}$.

Un profilomètre optique (Phase Shift Technology, modèle MicroXAM-100) a également été utilisé pour la caractérisation en trois dimensions de cratères produits par laser. La comparaison entre les deux techniques de mesure a révélé un bon accord, de l'ordre de 10%, sur la détermination de la profondeur des cratères. Ceci valide donc

l'utilisation moins fastidieuse du microscope optique, dont nous nous servons dans la majorité des cas.

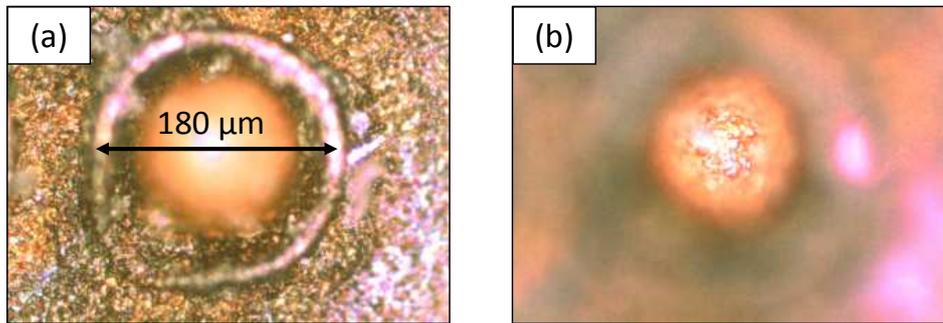


FIG. 3.15 – Mesure de la taille et de la profondeur d'un cratère créé par ablation laser d'un échantillon de cuivre par microscopie optique. (a) Ajustement du focus sur la surface de l'échantillon et (b) ajustement du focus au fond du cratère. La profondeur du cratère mesurée est de $(43 \pm 5) \mu\text{m}$.

3.2 Méthodes d'analyse

3.2.1 Traitement des images spectrales

Les images acquises par le spectromètre imageur représentent la luminance spectrale en un point y d'une tranche du plasma intégrée suivant l'axe d'observation x (voir la figure 3.16 pour le système de coordonnées utilisées).

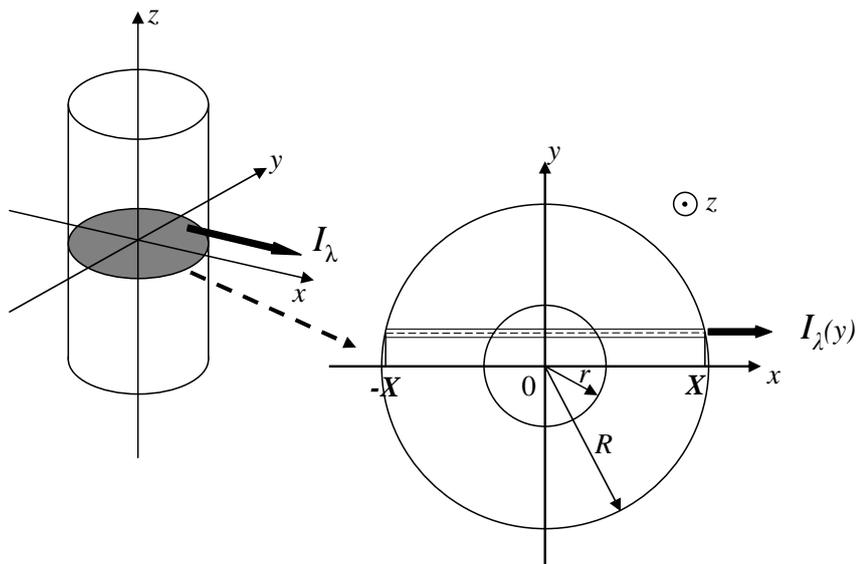


FIG. 3.16 – Système de coordonnées utilisé pour l'inversion d'Abel

En supposant une symétrie cylindrique, la luminance spectrale s'écrit comme la transformation d'Abel du coefficient d'émission. On peut alors remonter à ce dernier

en fonction du rayon du plasma en appliquant sur chaque image la transformation inverse d'Abel. L'intensité intégrée suivant l'axe d'observation x est donnée par :

$$I(y) = \int_{-X}^X \epsilon(\sqrt{x^2 + y^2}) dx \quad (3.7)$$

Puisque $r^2 = x^2 + y^2$, on a $dx = r dr / \sqrt{r^2 - y^2}$. De plus, étant donnée la symétrie cylindrique, le coefficient d'émission $\epsilon(r)$ est une fonction paire. On peut donc écrire :

$$I(y) = 2 \int_y^R \frac{\epsilon(r) r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}}, \quad (3.8)$$

qui est la transformation d'Abel de la fonction ϵ . L'inversion d'Abel s'écrit alors :

$$\epsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (3.9)$$

L'inversion d'Abel faisant intervenir la dérivée de l'intensité, il faut s'assurer que l'image n'est pas trop bruitée ou qu'elle ne présente pas de trop fortes discontinuités. Elle est donc préparée par un traitement visant à lisser l'intensité. Chaque pixel de l'image lissée est calculé en prenant la moyenne pondérée des pixels voisins. La pondération s'effectue en fonction du rayon de lissage : on attribue plus de poids aux pixels les plus proches et un poids nul aux pixels situés au-delà du rayon de lissage. Dans notre cas, le rayon de lissage est de 4 pixels. Cela permet de moyennner les valeurs d'intensité tout en n'influençant que très peu la forme des images. La largeur spectrale (coordonnée x) et l'extension spatiale (coordonnée y) sont notamment conservées par ce lissage, ce qui n'est pas le cas lorsque le rayon est plus grand.

Ensuite, l'image est symétrisée par rapport à l'axe de symétrie du plasma en prenant pour chaque nouveau pixel la moyenne des deux pixels symétriques. Finalement, on procède à un échantillonnage des vecteurs $I_\lambda(y)$ avant de calculer la transformation d'Abel. Un exemple de l'inversion d'Abel est présenté sur la figure 3.17. Il s'agit d'une image spectrale obtenue lors de l'ablation d'une tuile de Tore Supra sous 500 mbar d'argon par laser Nd :YAG de longueur d'onde 266 nm, de durée d'impulsion 5 ns et de fluence 50 J cm^{-2} . La hauteur d'observation est de 0,5 mm au-dessus de la surface.

3.2.2 Mesure de la température du plasma

En supposant le plasma homogène, en ETL et optiquement mince, il est possible d'utiliser l'intensité des raies spectrales pour déterminer la température.

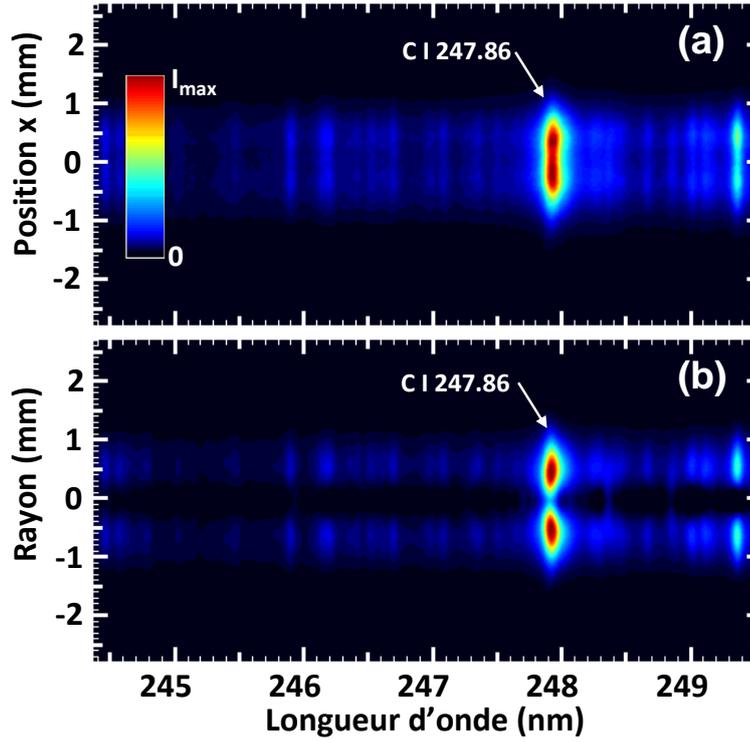


FIG. 3.17 – Exemple d'inversion d'Abel d'une image spectrale. (a) Intensité suivant l'axe x et (b) émissivité obtenue après inversion d'Abel.

3.2.2.1 Rapport d'intensité de raies spectrales

Le plasma vérifie la loi de Boltzmann (éq. 2.15) et l'intensité d'une raie est donnée par l'équation 2.38. Pour mesurer la température, on peut utiliser le rapport d'intensités de deux raies d'une même espèce et d'indices respectifs 1 et 2. On obtient alors :

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k_B \ln \left(\frac{I_1 \lambda_1 A_2 g_2}{I_2 \lambda_2 A_1 g_1} \right)} \quad (3.10)$$

L'erreur relative sur la mesure de T est :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{|E_2 - E_1|} \left[\frac{\Delta I_1}{I_1} + \frac{\Delta I_2}{I_2} + \frac{\Delta A_1}{A_1} + \frac{\Delta A_2}{A_2} \right] \quad (3.11)$$

Pour améliorer la précision, il faut utiliser des raies dont les niveaux supérieurs sont caractérisés par un écart en énergie suffisamment grand. La mesure de température peut également faire intervenir un rapport d'intensités entre raies ioniques et atomiques, via la loi de Saha, mais cela présuppose de connaître avec précision la densité électronique.

3.2.2.2 Diagramme de Boltzmann

Lorsqu'on introduit la loi de Boltzmann (éq. 2.15) dans l'expression du coefficient d'émission d'une raie (éq. 2.35), on obtient sous forme logarithmique :

$$\ln \left(\frac{\epsilon_{ul} \lambda_{ul}}{A_{ul} g_u} \right) = \frac{-1}{k_B T} \chi_u + \ln \left(\frac{hcN}{4\pi U(T)} \right) \quad (3.12)$$

A partir de plusieurs raies d'une même espèce, on peut construire un graphe ayant pour ordonnée le membre de gauche de l'équation 3.12, et pour abscisse l'énergie du niveau supérieur χ_u . La droite obtenue aura pour coefficient directeur $-1/k_B T$ et donnera directement la valeur de la température. Le graphe obtenu est appelé *diagramme de Boltzmann*. Puisque le coefficient d'émission est lié à l'intensité mesurée par l'équation 2.38, cette technique est très intéressante d'un point de vue expérimental [78]. Un exemple de diagramme de Boltzmann est présenté sur la figure 3.18.

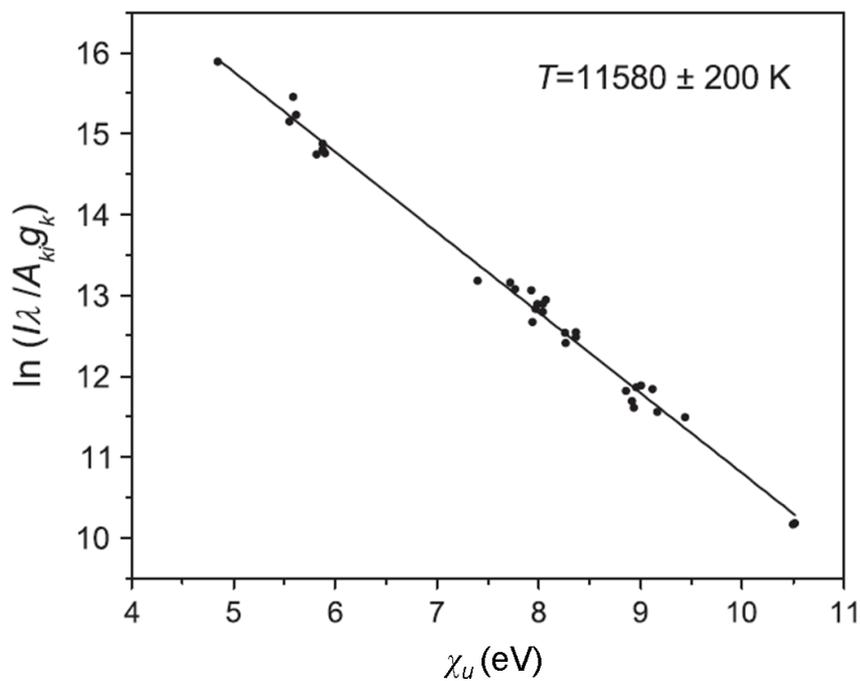


FIG. 3.18 – Diagramme de Boltzmann obtenu à partir de plusieurs raies de l'ion Fe⁺ lors d'ablation d'un alliage de cuivre-nickel [79]. La température indiquée est déterminée à partir de la pente de la régression linéaire.

Le diagramme de Boltzmann utilise la même loi que la mesure à partir de l'intensité de deux raies mais présente l'avantage d'impliquer un plus grand nombre de transitions, augmentant ainsi la précision de la mesure. Cependant, les deux méthodes présentées supposent que le plasma est optiquement mince. Or nous avons vu au § 2.6 que l'auto-absorption modifiait la forme spectrale des raies et réduisait notamment l'intensité au centre de la raie. L'auto-absorption étant plus forte pour les raies ayant

un niveau bas faiblement énergétique, la température mesurée par ces techniques est surestimée. Il est donc nécessaire de tenir compte du transport du rayonnement dans le calcul de la température.

3.3 Calcul de la luminance spectrale d'un plasma en ETL

Les outils théoriques développés dans le chapitre 2 nous permettent à présent de mettre au point un code de calcul capable de déterminer la radiance spectrale d'un plasma en ETL. Cette procédure a été élaborée et brevetée [80] au laboratoire LP3. Les hypothèses sur le plasma sont les suivantes :

- Le plasma est supposé en ETL.
- Seules les espèces atomiques, ioniques et les molécules diatomiques sont considérées. En effet, dans la gamme de température typique des plasmas LIBS, seules ces molécules ont des potentiels de dissociation suffisamment élevés pour exister.

Le calcul de la radiance spectrale se fait en trois étapes.

1. La composition du plasma en ETL est déterminée à partir de la température et des concentrations relatives des éléments. La méthode de calcul de composition explicitée au § 2.5.4 suppose de connaître la densité électronique. Ici, on fixe une densité électronique arbitraire de départ, puis on calcule la densité électronique obtenue à partir de l'équation de neutralité. On choisit alors la moyenne des deux valeurs et on réitère le calcul. Par itérations successives, on détermine ainsi la densité électronique. Cet algorithme est explicité dans la référence [81].
2. Le coefficient d'absorption du plasma est calculé en utilisant l'équation 2.34. Le profil de la raie considérée varie selon ses coefficients d'élargissement Stark et Doppler : lorentzien, gaussien ou profil de Voigt.
3. La radiance spectrale est calculée en utilisant l'équation 2.40.

Une fois la radiance calculée, on la compare au spectre expérimental. On peut choisir de travailler en échelle absolue (donc en $W m^{-3} sr^{-1} m^{-1}$) ou en échelle relative en adaptant le spectre calculé au spectre mesuré. Dans le cas d'une échelle relative, on choisit une raie de référence sur laquelle le spectre calculé s'ajuste. Le schéma de fonctionnement de la procédure est donné sur la figure 3.19.

La démarche menant à l'analyse quantitative d'un spectre expérimental se fait comme suit.

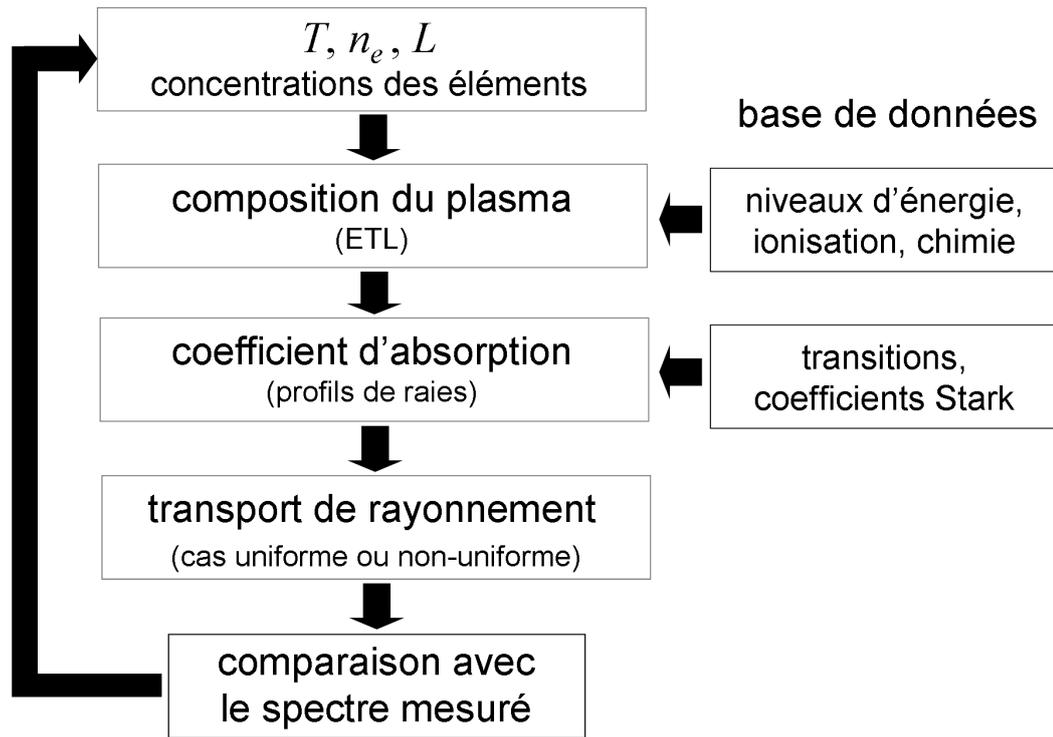


FIG. 3.19 – Schéma de fonctionnement de la procédure de calcul de la radiance spectrale d'un plasma en ETL

Premièrement, on sélectionne des raies spectrales d'intérêt pour chaque élément. Le choix des raies analytiques se fait selon les critères suivants :

- La raie doit être suffisamment intense pour être détectée. Ceci dépend non seulement des conditions de température et densité électronique, mais également de la force d'oscillateur d'absorption de la transition et de la sensibilité spectrale du système de détection.
- Le niveau énergétique sur lequel la désexcitation a lieu doit être le plus élevé possible afin de limiter l'auto-absorption (cf. § 2.6.3).
- Éviter les interférences avec d'autres raies afin de choisir une transition bien isolée.
- Les données spectroscopiques de la raie doivent être connues et les mesures de ces données doivent être de bonne qualité afin de limiter les incertitudes de mesure.

Ensuite, on mesure la densité électronique du plasma en utilisant une raie dont les coefficients d'élargissement Stark sont connus. La température est mesurée à l'aide de deux raies ou deux multiplets dont les niveaux supérieurs sont suffisamment éloignés pour garantir une bonne précision (cf. 3.2.2). La prise en compte du transport du rayonnement augmente la précision sur la mesure de la température. Une fois ces

deux paramètres fixés, on ajuste alors les concentrations relatives des éléments de façon à superposer le spectre simulé au spectre expérimental.

En faisant l'hypothèse d'une ablation stœchiométrique [82], les compositions du plasma et du matériau sont identiques ; les concentrations relatives déterminées correspondent donc à celles du matériau. Cette méthode *autocalibrée* se distingue de l'approche CF-LIBS (*calibration-free LIBS*) de l'équipe italienne qui a été la première à utiliser ce type d'analyse [83]. En effet, dans ces travaux, le plasma est supposé uniforme et optiquement mince.

3.4 Conclusion

Nous avons décrit le système expérimental utilisé pour l'étude des plasmas produits par ablation laser. Nous disposons de sources lasers qui nous permettront de faire varier la longueur d'onde, la durée d'impulsion et la fluence. L'atmosphère conditionnée de la chambre d'interaction nous permettra de faire des études en fonction de la nature et de la pression du gaz ambiant. Enfin, trois systèmes d'observation du plasma nous permettront l'analyse du plasma.

L'imagerie rapide permettra d'étudier la dynamique d'expansion du panache, et l'imagerie spectrale donnera des informations sur la répartition spatio-temporelle des espèces au sein du plasma. Les spectres obtenus avec le spectromètre à échelle donneront une information de haute résolution sur une gamme spectrale étendue, et serviront de base pour appliquer le calcul de la radiance spectrale du plasma. En effet, cette méthode d'observation du plasma est le montage "classique" de la technique LIBS, dans le sens où le plasma est observé dans son intégralité, sans résolution spatiale.

La méthode autocalibrée présentée doit être optimisée pour le type de plasma que l'on étudie. Dans notre application, l'étude paramétrique va nous permettre de déterminer le plasma "idéal" pour la mesure de l'hydrogène. Il est nécessaire de connaître et de caractériser au mieux le plasma que l'on génère par les différents systèmes d'observation afin de mettre au point la procédure autocalibrée. Enfin, l'erreur associée à la détermination des concentrations devra être abordée de façon à montrer la pertinence du modèle utilisé.

Troisième partie

Résultats et discussions

Chapitre 4

Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés du plasma

Sommaire

4.1	Quel type de plasma veut-on obtenir?	76
4.1.1	Identification des éléments par LIBS	76
4.1.2	La raie Balmer- α	77
4.2	Pression du gaz environnant	80
4.2.1	Profondeur d'ablation	80
4.2.2	Expansion du panache d'ablation	81
4.2.3	Conséquences sur la composition et les propriétés du plasma	86
4.2.4	Conclusions sur l'influence de la pression	87
4.3	Durée d'impulsion	88
4.4	Fluence	90
4.5	Longueur d'onde	92
4.6	Exemple d'ajustement des paramètres expérimentaux	94
4.7	Conclusion	95

Dans ce chapitre, nous détaillons le type d'échantillons analysés ainsi que les propriétés du plasma produit par laser. Dans le cas des Composants Face au Plasma (CFP) de Tore Supra, il s'agit d'une matrice en composite à fibres de carbone, ou Carbon Fibre Composite (CFC) dans laquelle se trouvent de l'hydrogène (H et D) et des impuretés métalliques. Dans le cas des CFP d'ITER, le carbone est remplacé par le tungstène. Après avoir dressé le profil d'un plasma "idéal" pour la mesure quantitative de la concentration d'hydrogène, nous analysons les influences de la pression du gaz environnant, de la durée d'impulsion laser, de la fluence et de la longueur d'onde, afin de s'approcher de ce plasma idéal. La profondeur d'ablation, la dynamique d'expansion du panache et le spectre émis par le plasma sont caractérisés et nous concluons finalement sur le choix d'un ensemble cohérent de paramètres expérimentaux.

4.1 Quel type de plasma veut-on obtenir ?

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'interaction laser-matière est un domaine de la physique à part entière. Du fait de la grande variété des phénomènes intervenant, il n'existe actuellement pas de modèle unique capable de prédire avec précision le processus d'ablation d'un matériau et les caractéristiques du plasma induit. Dès lors, si nous voulons optimiser la mesure LIBS pour une application particulière, il est nécessaire d'étudier de façon systématique l'influence de chacun des paramètres auxquels nous avons accès sur les propriétés du plasma d'ablation. Nous devons produire un plasma dont les caractéristiques d'émission nous permettent d'accéder aux raies analytiques des éléments d'intérêt.

4.1.1 Identification des éléments par LIBS

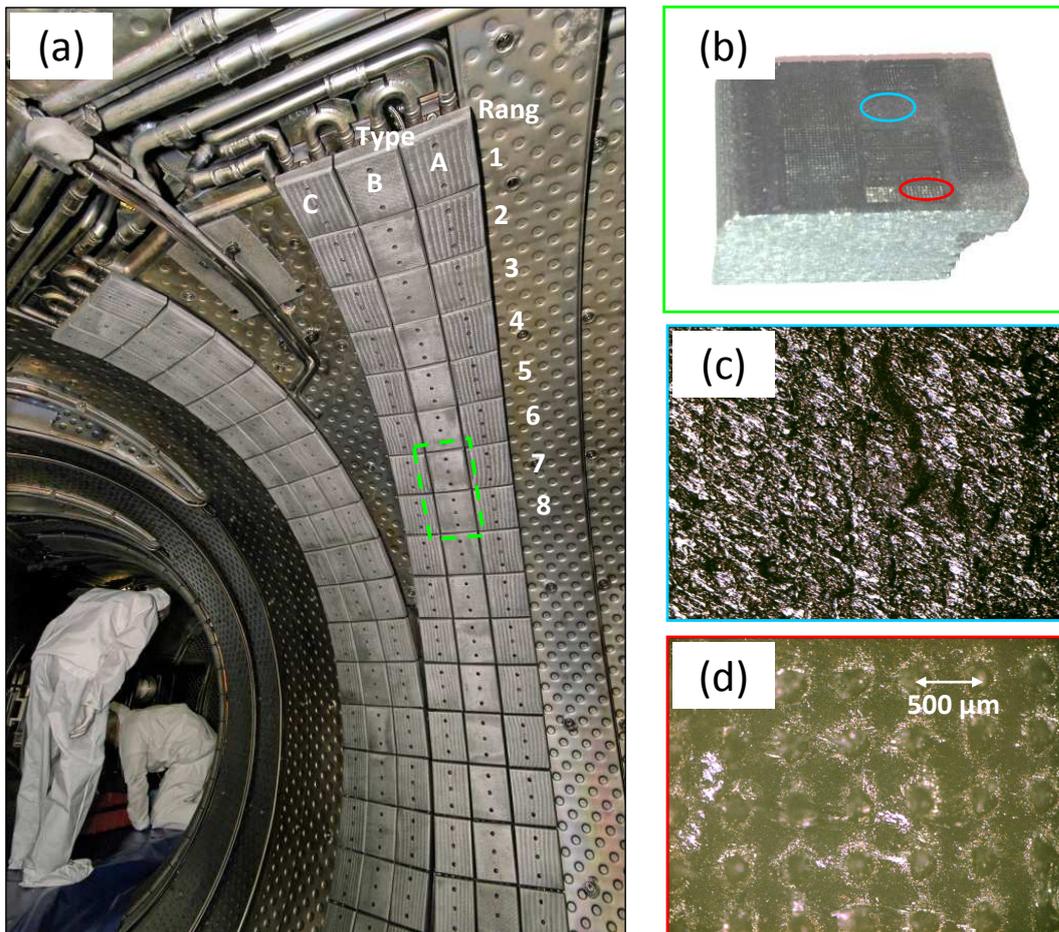


FIG. 4.1 – (a) Photographie de la chambre d'interaction de Tore Supra d'où est extraite la tuile analysée. (b) Échantillon de la tuile en CFC de Tore Supra. (c) Agrandissement de (b) sur une zone non irradiée. (d) Agrandissement de (b) sur une zone après expérience LIBS. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$, $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ et $F = 100 \text{ J cm}^{-2}$ sous 500 mbar d'argon.

Concernant les couches déposées sur les CFP de Tore Supra, le type d'échantillons étudié est présenté sur la figure 4.1. Il s'agit d'une tuile d'un anneau de garde PJ4 de type B et de rang 8 (fig. 4.1 (a)). En laboratoire, elle est découpée en échantillons de $50 \times 25 \times 25$ mm (fig. 4.1 (b)). Deux clichés de microscopie optique montrent la surface non irradiée (fig. 4.1 (c)) et la surface après expérience d'ablation laser (fig. 4.1 (d)). Lors de l'acquisition, il est judicieux de cumuler le signal sur plusieurs événements d'ablation de façon à d'augmenter le rapport signal sur bruit. On définit alors une matrice de sites d'espacement régulier sur lesquels le laser se positionne à l'aide des translations motorisées du porte échantillon. Sur la figure 4.1 (d), on peut observer une partie de la matrice après irradiation. Les sites sont espacés de $500 \mu\text{m}$. On définit également un nombre maximum d'impulsions par site. Étant donné que nous étudions des couches de quelques micromètres d'épaisseur, ce nombre d'impulsions doit être corrélé à la profondeur d'ablation par impulsion afin de ne pas creuser trop profondément le matériau.

Afin d'avoir une idée globale des éléments présents dans les couches déposées sur les tuiles de Tore Supra, nous avons mené une expérience LIBS en acquérant des spectres à l'aide du spectromètre à échelle. Nous avons choisi des conditions expérimentales typiques [2] permettant de maximiser la collection du signal : laser nanoseconde Nd :YAG à la longueur d'onde fondamentale et fluence de 70 J cm^{-2} qui est largement au dessus du seuil d'ablation du CFC de 4.5 J cm^{-2} [84], dans une atmosphère de 10 mbar d'argon. Le délai d'acquisition était de 300 ns de façon à s'affranchir du rayonnement continu et la porte d'acquisition de $10 \mu\text{s}$ afin d'intégrer le rayonnement sur toute la durée de vie du plasma. Le spectre dans la gamme 320 - 700 nm est présenté sur la figure 4.2.

Le détail de l'analyse de ce type de spectre sera fait au chapitre 5, mais nous pouvons classer ici les éléments identifiés à l'aide des raies analytiques par numéro de masse atomique croissant : H, Li, B, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo et Ag. Les éléments autres que le carbone et l'hydrogène sont des impuretés métalliques dont le pourcentage massique total estimé est de l'ordre de 2% [85].

L'analyse des CFP d'ITER en tungstène est similaire : le carbone est remplacé par le tungstène et le béryllium.

4.1.2 La raie Balmer- α

Pour l'hydrogène, dans toutes les conditions expérimentales que nous avons utilisées, seule la raie Balmer- α a été utilisée. La raie Balmer- β a parfois été observée

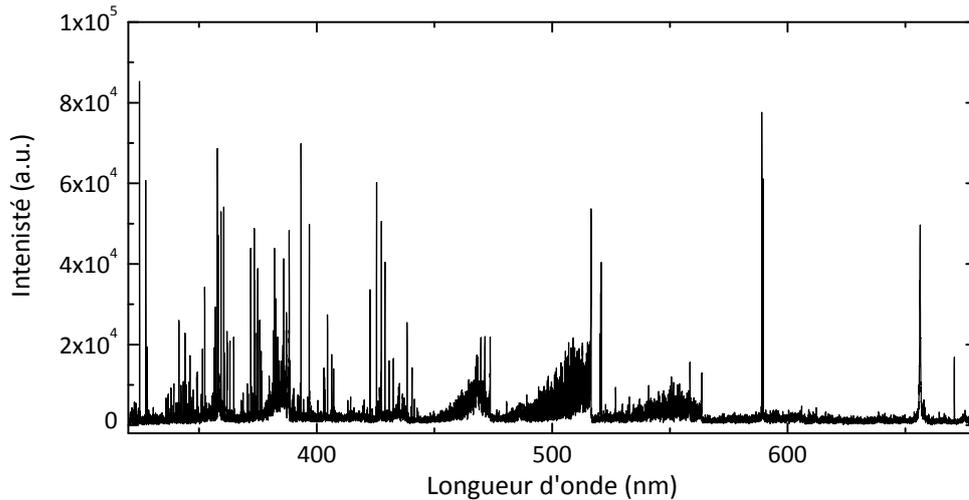


FIG. 4.2 – Spectre de plasma produit par laser sur tuile en CFC de Tore Supra. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5$ ns, $\lambda_{las} = 1064$ nm, $F_{las} = 70$ J cm⁻² sous 10 mbar d’argon. Délai 300 ns, porte 10 μ s.

mais son intensité était trop faible pour l’utiliser de manière quantitative. De plus, elle interfère avec certaines raies de fer et de chrome. La raie Balmer- α implique des niveaux d’énergie électronique de nombres quantiques principaux $n = 2$ et $n = 3$. La raie Balmer- α fait intervenir l’ensemble des transitions dipolaires électriques entre ces deux niveaux. Les transitions permises sont celles correspondant à $\Delta L = \pm 1$, où L est le moment angulaire du système électronique. Elles sont représentées sur la figure 4.3 et leurs caractéristiques sont données pour l’hydrogène et le deutérium dans le tableau 4.1. Pour chacun des éléments, les transitions constitutives de la raie sont impossibles à distinguer dans un plasma produit par ablation laser en raison de l’élargissement par effet Doppler. La raie Balmer- α est donc le résultat de la superposition de ces transitions. Les structures électroniques de l’hydrogène, du deutérium et du tritium sont globalement identiques, mais la différence de masse du noyau induit un décalage des énergies des niveaux électroniques. Ceci a pour conséquence un décalage spectral appelé *shift isotopique*. La longueur d’onde au centre de H_α (respectivement D_α et T_α) est de 656,281 nm (respectivement 656,104 nm et 656,045 nm) [86].

L’énergie d’ionisation de l’hydrogène étant de 13,6 eV (109700 cm⁻¹), les niveaux impliqués dans la transition Balmer- α ont une énergie assez proche de l’énergie d’ionisation. Si nous comparons avec l’atome de fer, par exemple, les premiers niveaux excités se situent à 0,85 eV et 1.48 eV au dessus du niveau fondamental. Ainsi, pour maximiser le coefficient d’émission (cf § 2.6) de la raie Balmer- α , il faut créer un plasma fortement excité, permettant le peuplement des niveaux électroniques $n = 2$ et $n = 3$.

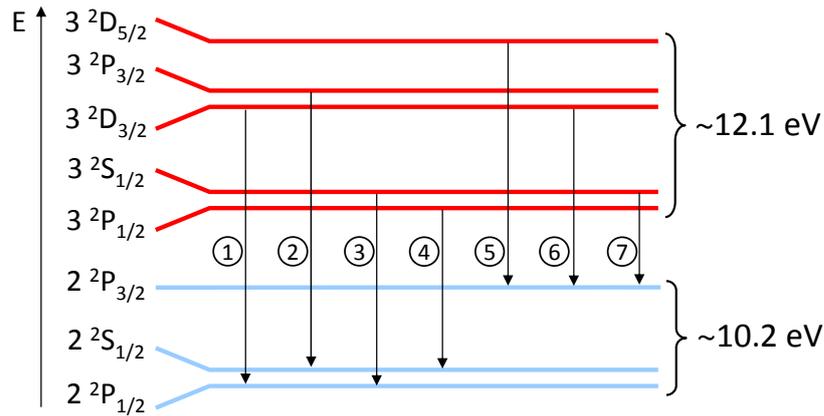


FIG. 4.3 – Transitions électroniques de la raie Balmer- α . L'énergie moyenne des niveaux $n = 3$ et $n = 2$ est indiquée pour l'hydrogène. Les informations détaillées de chacune des transitions se trouvent dans le tableau 4.1 pour l'hydrogène et le deutérium.

TAB. 4.1 – Transitions électroniques impliquées dans la raie Balmer- α de l'hydrogène et du deutérium. Les indices u et l désignent respectivement les niveaux haut et bas de la transition, λ_{ul} la longueur d'onde et E l'énergie du niveau par rapport au niveau fondamental.

	N°	λ_{ul} (nm)	A (s^{-1})	Config. l	E_l (cm^{-1})	Config. u	E_u (cm^{-1})
D	1	656,092	$5,388 \times 10^7$	$2^2P_{1/2}$	82281,3010	$3^2D_{3/2}$	97518,8463
	2	656,094	$2,245 \times 10^7$	$2^2S_{1/2}$	82281,3364	$3^2P_{3/2}$	97518,8465
	3	656,097	$2,104 \times 10^6$	$2^2P_{1/2}$	82281,3010	$3^2S_{1/2}$	97518,7486
	4	656,099	$2,245 \times 10^7$	$2^2S_{1/2}$	82281,3364	$3^2P_{1/2}$	97518,7381
	5	656,107	$6,465 \times 10^7$	$2^2P_{3/2}$	82281,6670	$3^2D_{5/2}$	97518,8825
	6	656,108	$1,078 \times 10^7$	$2^2P_{3/2}$	82281,6670	$3^2D_{3/2}$	97518,8463
	7	656,112	$4,209 \times 10^6$	$2^2P_{3/2}$	82281,6670	$3^2S_{1/2}$	97518,7486
H	1	656,271	$5,388 \times 10^7$	$2^2P_{1/2}$	82258,9191	$3^2D_{3/2}$	97492,3194
	2	656,273	$2,245 \times 10^7$	$2^2S_{1/2}$	82258,9544	$3^2P_{3/2}$	97492,3196
	3	656,275	$2,104 \times 10^6$	$2^2P_{1/2}$	82258,9191	$3^2S_{1/2}$	97492,2217
	4	656,277	$2,245 \times 10^7$	$2^2S_{1/2}$	82258,9544	$3^2P_{1/2}$	97492,2112
	5	656,285	$6,465 \times 10^7$	$2^2P_{3/2}$	82259,2850	$3^2D_{5/2}$	97492,3556
	6	656,287	$1,078 \times 10^7$	$2^2P_{3/2}$	82259,2850	$3^2D_{3/2}$	97492,3194
	7	656,291	$4,209 \times 10^6$	$2^2P_{3/2}$	82259,2850	$3^2S_{1/2}$	97492,2217

Nous avons évoqué au § 2.5.2.2 que le critère de McWhirter sur la densité électronique est une condition nécessaire à l'existence de l'ETL dans le plasma. Pour l'hydrogène (et ses différents isotopes), ceci se traduit par une densité minimale d'environ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Nous devons donc étudier l'influence des paramètres sur la densité électronique du plasma.

Pour résumer, voici les conditions requises d'un plasma idéal pour la mesure de

l'hydrogène par LIBS :

- Plasma excité de façon à peupler les niveaux de l'atome d'hydrogène de nombres quantiques $n = 2$ et $n = 3$.
- Plasma de densité électronique $n_e \geq 1 \times 10^{17}$ pour satisfaire le critère de McWhirter.
- Plasma de durée de vie suffisante à l'établissement de l'ETL (cf. § 2.5.2.2).
- Raies analytiques d'intérêt peu auto-absorbées.

Nous allons maintenant faire varier les paramètres afin d'identifier les conditions expérimentales les plus favorables à l'établissement d'un tel plasma.

4.2 Pression du gaz environnant

La pression du gaz environnant influence l'expansion du panache d'ablation et a des conséquences non seulement sur les propriétés du plasma induit mais également sur la profondeur des cratères. En effet, selon sa masse, son potentiel d'ionisation et sa pression, les collisions à l'interface gaz/vapeur ionisée sont plus ou moins nombreuses et efficaces dans le transfert d'énergie. De plus, une onde d'absorption soutenue par le laser est susceptible d'être générée dans le gaz préférentiellement si celui-ci a un seuil de claquage inférieur à l'intensité laser (cf. § 2.4). Ceci influence l'interaction du plasma avec le laser, modifiant ainsi le couplage de ce dernier avec la cible.

Afin de caractériser l'expansion du panache d'ablation, nous avons réalisé une expérience d'imagerie rapide visant à observer le plasma pour différents délais après l'impulsion laser. Le laser utilisé est le Nd :YAG de durée d'impulsion 5 ns (FWHM) et de longueur d'onde 1064 nm. L'énergie du laser a été réglée à 4 mJ, de façon à ce que la fluence sur la surface de l'échantillon soit de 50 J cm^{-2} . Le diamètre des cratères, mesuré au microscope optique, est de $150 \text{ }\mu\text{m}$. La caméra a été étalonnée spatialement selon la méthode décrite au § 3.1.3.2. Pour régler la synchronisation du déclenchement de la caméra avec l'impulsion laser, nous avons procédé à l'acquisition d'images avec la plus petite porte possible, soit 5 ns, et fait varier le délai de façon à déterminer le temps zéro. Celui-ci est défini comme le premier instant après l'impulsion laser où l'intensité du plasma atteint la moitié de sa valeur maximale.

4.2.1 Profondeur d'ablation

Nous avons mesuré la profondeur des cratères obtenus en fonction de la pression sur la cible de CFC. Pour cela, nous avons utilisé le microscope optique en réglant le focus sur la surface puis sur le fond du cratère. La cible de CFC est très hétérogène et

présente une forte rugosité (cf. figure 4.1). Le matériaux est organisé en un maillage de fibres de carbone parallèles et perpendiculaires à la surface entre lesquelles se trouve du carbone amorphe. Les seuils d’ablation des fibres parallèles à la surface, des fibres perpendiculaires à la surface et du carbone amorphe sont différents, si bien que la quantité de matière ablatée est différente selon la position du site d’irradiation. Ceci entraîne également des fluctuations de la dynamique d’expansion du plasma. La mesure de la profondeur des cratères est donc difficile, indépendamment de la technique utilisée. Pour chaque condition de pression, nous avons moyenné les résultats sur 20 impulsions et supposé que la profondeur d’ablation évolue de façon linéaire avec le nombre d’impulsions, ce qui est souvent le cas dans la gamme de fluences utilisée [87, 88]. L’erreur estimée sur la mesure de la profondeur du cratère est de 50%. Les valeurs sont répertoriées dans la table 4.2.

TAB. 4.2 – Profondeur de cratère produit par ablation laser d’une tuile en CFC de Tore Supra pour différentes pressions. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5$ ns, $\lambda_{las} = 1064$ nm et $F = 50$ J cm⁻².

Pression (mbar)	Profondeur (μ m)
0,5	4
5	2
50	0,5

La profondeur d’ablation augmente fortement lorsque la pression diminue. En effet, si le plasma est peu confiné par le gaz ambiant, il est dilué et son effet d’écrantage (cf. § 2.3) est réduit. De ce fait, le transfert de l’énergie laser vers la cible est plus efficace. L’effet d’écrantage peut être très efficace dans certaines conditions, notamment lorsque le plasma atteint la densité critique comme nous le verrons au § 4.6.

4.2.2 Expansion du panache d’ablation

Nous avons enregistré l’évolution temporelle de l’expansion du panache d’ablation sous argon pour des pressions de 0,5, 5 et 50 mbar ainsi que sous air ambiant. Le choix des valeurs de pression a été fait de manière à étudier le comportement de la vapeur ablatée pour une large gamme du libre parcours moyen des particules. Afin de garder un rapport signal sur bruit acceptable, nous avons adapté le nombre d’accumulations sur la CCD ainsi que la porte d’acquisition. Jusqu’à 100 ns, une seule impulsion et une porte de 5 ns. Au-delà, 4 impulsions réparties sur deux sites d’irradiation différents et une porte de 20 ns.

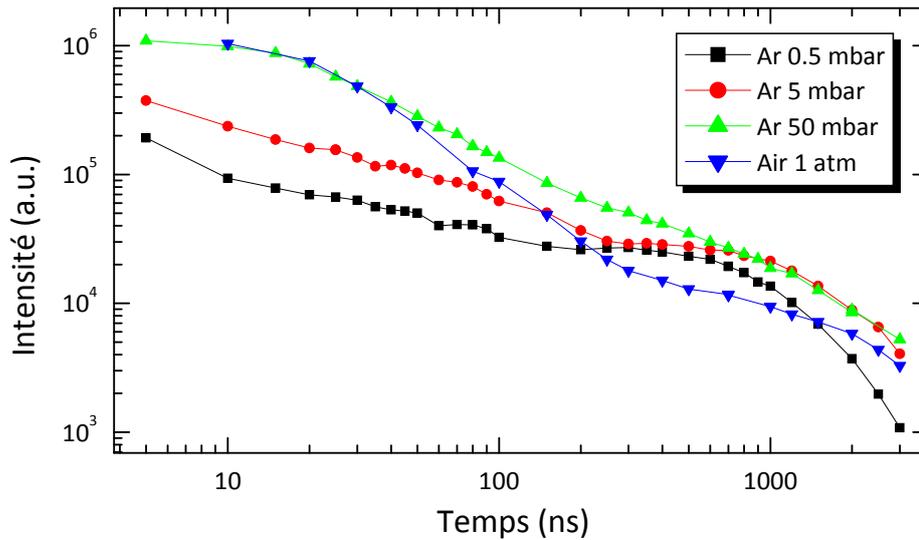


FIG. 4.4 – Intensité du rayonnement émis par le plasma en fonction du temps pour différentes conditions de pression. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5$ ns, $\lambda_{las} = 1064$ nm et $F = 50$ J cm⁻².

Les images sont représentées sur la figure 4.5. L'échelle de couleur est normalisée pour chaque image, ce qui permet de bien visualiser la répartition d'intensité mais ne permet pas de comparer l'intensité des images les unes aux autres. De façon à comparer les intensités relatives, nous avons calculé l'intégrale sur tous les pixels de chaque image en tenant compte des conditions d'acquisition (division par le nombre d'impulsions et la durée de la porte) pour présenter l'évolution temporelle de l'intensité du plasma sur la figure 4.4. Il est utile d'observer les deux figures simultanément afin d'interpréter les résultats obtenus. On peut noter que dans tous les cas le plasma s'étend de manière symétrique par rapport à la normale à la surface (qui est confondue avec l'axe optique du faisceau laser). Il présente une forme sphérique au début de l'expansion et cette forme tend à disparaître lorsque la pression est plus élevée (après 100 ns sous 50 mbar d'argon et sous air ambiant). Pour les pressions de 0,5 et 5 mbar, l'intensité est répartie sur une couronne sphérique située à la périphérie du plasma. Cette couronne s'élargit au fil du temps, montrant à la fois l'expansion du panache et la baisse d'intensité de la périphérie. Pour les pressions plus élevées, notamment à partir de 500 ns sous air ambiant, le plasma n'est pas uniforme et on note deux régions verticales présentant une forte intensité et distribuées de part et d'autre de l'axe de symétrie du plasma.

La dynamique d'expansion est donc très différente suivant la pression : la propagation initiale s'apparente à une couronne située à l'interface gaz/vapeur ionisée, couronne qui est longtemps conservée à basse pression mais qui disparaît rapidement sous pression plus élevée. Lorsque la matière est ablatée, l'onde de choc générée com-

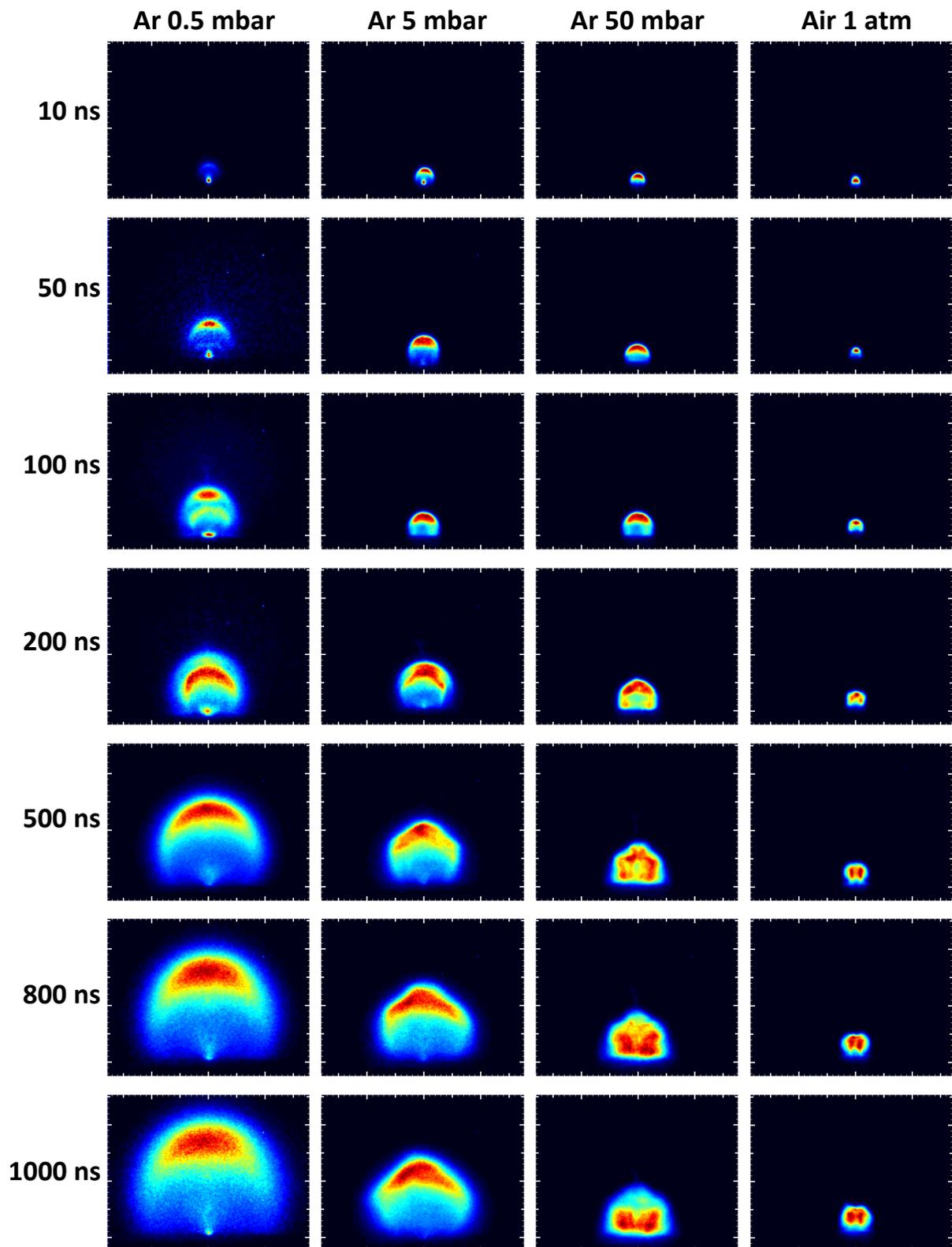


FIG. 4.5 – Expansion du panache d’ablation produit par laser sur tuile en CFC sous différents gaz et pressions. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5$ ns, $\lambda_{las} = 1064$ nm et $F = 50$ J cm⁻².

prime le gaz, ce qui le réchauffe, et les espèces les plus énergétiques émettent en front de plasma. Ce sont elles qui entrent en collision en premier avec le gaz. La surintensité à l'interface gaz/vapeur ionisée est donc due à l'excès de collisions radiatives qui peuvent avoir lieu. Ce phénomène est d'autant plus visible que la pression est basse. Les images et les profils d'intensité obtenus à basse pression sont très similaires à ceux obtenus par Al-Wazzan et al. [89] lors de l'ablation de $YBa_2Cu_3O_7$ dans une atmosphère réduite de 0,25 mbar d'oxygène.

Concernant l'intensité globale du plasma, notons que le confinement du panache d'ablation par le gaz environnant permet d'augmenter sa luminosité et sa durée de vie. Ainsi lorsque la pression augmente jusqu'à 50 mbar, l'intensité du plasma augmente. Cependant, sous air ambiant, l'intensité diminue plus rapidement que sous argon à 50 mbar. Il existe donc une pression optimale pour laquelle l'intensité du plasma est maximale. Comme nous l'avons vu au § 2.3.2, ceci est principalement dû au fait que lorsque la pression augmente, le confinement par le gaz et donc les collisions augmentent ce qui se traduit par une plus forte intensité. Si la pression est trop forte, alors le panache d'ablation est rapidement refroidi par le gaz, reste confiné dans un volume faible et son intensité devient plus faible. Notons que la grande masse atomique de l'argon améliore l'efficacité des collisions.

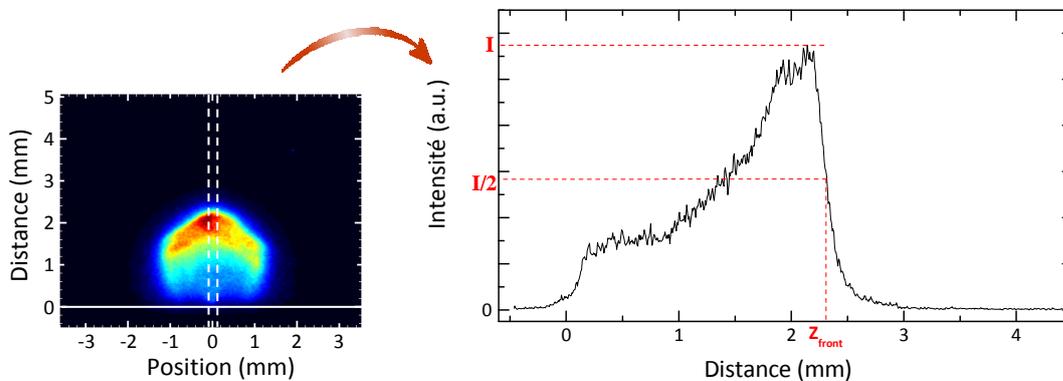


FIG. 4.6 – Mesure de la position du front du plasma à partir de l'image extraite de la figure 4.5 sous 5 mbar d'argon à 500 ns de délai.

Intéressons nous maintenant à la dimension du plasma lors de son expansion. Afin de caractériser cette dernière, nous avons pris la définition suivante : le front du plasma est le point le plus éloigné de la surface et pour lequel l'intensité est la moitié de la valeur maximale. Pour le déterminer, on trace les profils de l'intensité en fonction de la distance z à la surface $I(z)$ à partir d'une tranche centrée sur l'axe de symétrie et de largeur 2 mm, comme explicité sur la figure 4.6.

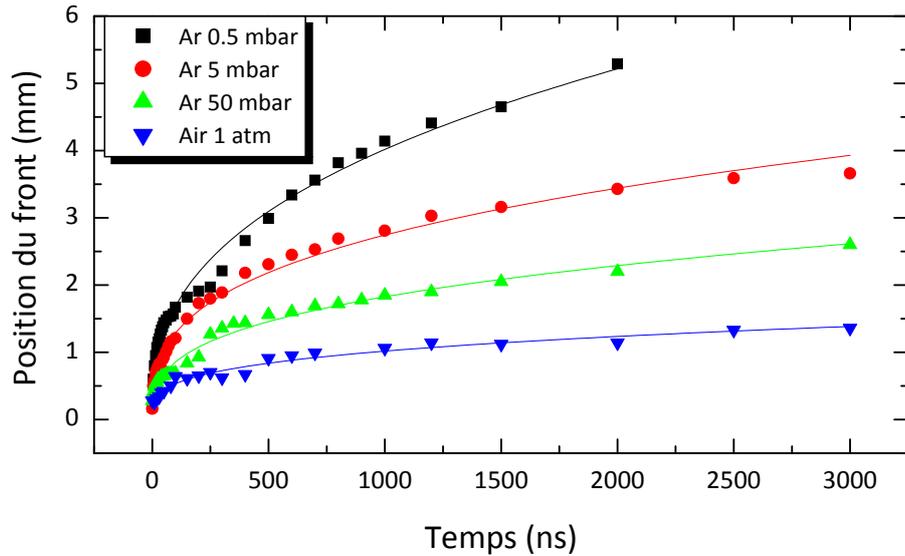


FIG. 4.7 – Position du front du plasma en fonction du temps pour différentes conditions de pression. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5$ ns, $\lambda_{las} = 1064$ nm et $F = 50$ J cm⁻².

L'évolution de la position du front du plasma en fonction du temps pour les quatre conditions de pression étudiées est présentée sur la figure 4.7. Nous voyons ici que le gaz confine le panache d'ablation d'autant plus que sa pression est élevée : la taille finale du plasma décroît en fonction de la pression. Plusieurs modèles d'expansion du plasma (onde de souffle de Sedov [56], modèle de Chernyi [57], modèle de Predtechensky [58], modèle de forces de viscosité [90]) sont étudiés dans la référence [91] et comparés à des valeurs expérimentales. Sous air ambiant, la dimension typique du plasma est de 500 μ m. On note dans les 100 premières nanosecondes, une vitesse d'expansion rapide du panache, due au processus d'ablation laser, suivie par une phase où l'expansion est freinée par le gaz environnant.

Nous avons ajusté des courbes de tendance à la position du front de manière à vérifier si les modèles dans les références ci-dessus étaient applicables dans notre cas. L'ajustement le plus pertinent, qui est représenté pour chaque série dans la figure 4.7, est celui d'une évolution du front d'ablation en loi de puissance : $Z_F(t) = at^b$ où a et b sont des paramètres ajustables. Le modèle de Chernyi prévoit une évolution en $t^{2/5}$. Nous avons trouvé des valeurs de b de 0,37 pour 0,5 mbar, 0,35 pour 5 mbar, 0,32 pour 50 mbar et 0,27 sous air ambiant. A faible pression, la théorie de Chernyi semble en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Cependant, lorsque la pression augmente, ce modèle ne s'applique plus.

4.2.3 Conséquences sur la composition et les propriétés du plasma

Nous avons enregistré des spectres du plasma avec le spectromètre à échelle en fonction de la pression de façon à caractériser la composition et les propriétés du plasma comme sa température ou sa densité électronique. Nous avons vu que la dynamique et la durée de vie du plasma sont très différentes selon la pression. Ainsi, les durées d'émission du fond continu et des raies spectrales dépendent fortement de celle-ci. Le fond continu se limite à 100 ns sous 5 mbar et quelques dizaines de nanosecondes sous 0,5 mbar.

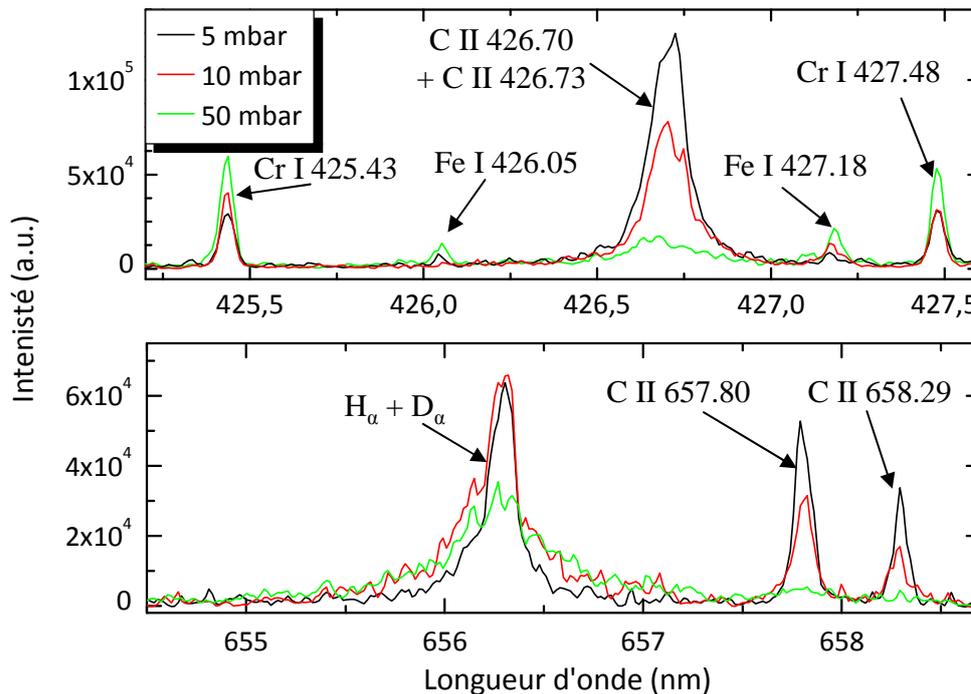


FIG. 4.8 – Spectres de plasma induit par laser sur tuile en CFC pour trois pressions d'argon différentes. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5$ ns, $\lambda_{las} = 1064$ nm et $F = 50$ J cm⁻², temps d'intégration 10 μ s et délai variable (voir texte). La longueur d'onde des raies est en nm.

Concernant les tuiles en CFC de Tore Supra, deux régions spectrales permettant d'observer l'ion C⁺, le fer, le chrome et l'hydrogène sont présentées sur la figure 4.8 pour trois pressions différentes. Pour chaque pression, le spectre est intégré sur une durée de 10 μ s. Afin de s'affranchir du fond continu, le délai par rapport au laser est choisi pour chaque pression. Pour 5 mbar, il est de 50 ns, pour 10 (respectivement 50) mbar, il est de 150 (respectivement 200) ns. Il est donc délicat de comparer les spectres en fonction de la pression de façon absolue, car le délai que l'on impose est arbitraire. De façon à comparer les résultats, nous pouvons étudier des rapports de raies ou normaliser les spectres par rapport à la raie la plus intense. Nous avons choisi la deuxième démarche car elle permet un rendu visuel intuitif. Nous pouvons noter

sur la figure 4.8 que les raies atomiques (Cr I, Fe I et H_α et D_α) sont plus intenses sous 50 mbar alors que les raies ioniques sont plus intenses sous 5 mbar. Le cas 10 mbar est intermédiaire. Cela montre que lorsque la pression diminue, le plasma a une température plus élevée et un degré d'ionisation plus grand.

En effet, lorsque la matière est ablatée, elle est transformée en vapeur et ionisée. Ce plasma très dense et chaud s'étend et entre en collisions avec le gaz froid environnant. Ceci tend à le refroidir et la recombinaison devient le processus principal de transfert d'énergie. Si le gaz environnant est peu dense, alors le panache d'ablation peut parcourir une plus grande distance en conservant un degré d'ionisation élevé. C'est ce que l'on observe dans les spectres expérimentaux. Si l'on réduit encore la pression, en se plaçant sous vide secondaire, alors les ions créés ne se recombinent plus, le plasma entre dans un état d'"ionisation gelée" [92].

On observe le même type d'évolution pour une cible de tungstène pur (Good Fellows, pur à 99,95%) sur la figure 4.9. Les spectres ont été acquis dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres relatifs au CFC, en faisant varier la pression d'argon de 5 à 500 mbar. Le spectre à basse pression présente des raies ioniques plus intenses que les autres et lorsque la pression augmente ce sont les raies atomiques qui deviennent plus intenses.

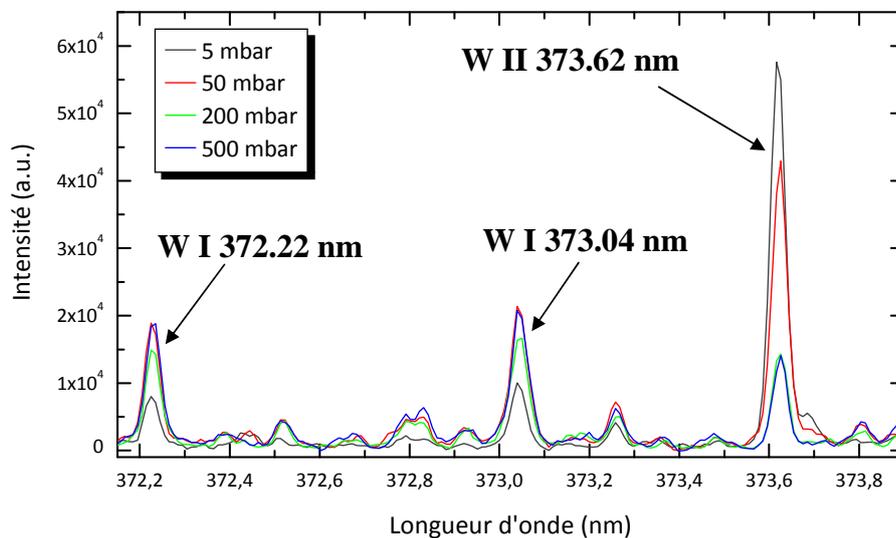


FIG. 4.9 – Spectre de plasma induit par laser sur tungstène pur à 99,95% pour différentes pressions d'argon. Longueur d'onde 266 nm, durée d'impulsion 5 ns, fluence 60 J cm^{-2} .

4.2.4 Conclusions sur l'influence de la pression

De façon synthétique nous pouvons énoncer que lorsque la pression diminue :

- La profondeur d’ablation augmente.
- L’intensité du plasma diminue ainsi que sa durée de vie.
- L’expansion du plasma est plus grande.
- Le plasma est plus dilué : sa densité électronique est plus faible.
- Le plasma a une température plus élevée.

Cette liste de propriétés doit être comparée au plasma "idéal" que l’on veut créer afin de trouver la pression adéquate.

Le fait que la profondeur d’ablation augmente en baissant la pression induit un endommagement plus conséquent du matériau ce qui peut poser des problèmes et remettre en cause l’aspect quasi-non destructif de la technique. De plus, ce n’est pas parce que plus de matière est ablatée que l’intensité du plasma est plus grande. Celui-ci est tellement dilué que sa durée de vie est courte et il est peu lumineux. Enfin, la densité électronique chute et est bien en dessous de la densité minimale requise par le critère de McWhirter pour des pressions inférieures à 200 mbar. Cependant, la température augmentant, l’intensité de la raie Balmer- α augmente, favorisant ainsi la détection et l’analyse de l’hydrogène.

Nous voyons ici que le choix de la pression nécessite de faire un compromis entre un plasma dont la raie Balmer- α est assez intense pour l’analyse, et une densité électronique suffisante pour satisfaire le critère de McWhirter sur l’ETL. Il semble qu’une pression de 200 mbar voire 500 mbar soit adéquate pour développer l’application.

4.3 Durée d’impulsion

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été publiés dans la revue *Journal of Nuclear Materials* [93]. La durée de l’impulsion laser est un paramètre essentiel de l’interaction laser-matière. Nous avons vu au paragraphe § 2.1 que le transfert d’énergie du laser au réseau s’effectue en quelques dizaines de picosecondes. Ainsi, suivant la durée d’impulsion, plusieurs régimes d’interaction sont distingués [41, 94]. Cette étude concerne la comparaison entre deux lasers de durées d’impulsion respectives 4 et 200 ns.

Nous avons vu au chapitre 1 que le nettoyage des CFP peut se faire par laser. Plusieurs études menées au CEA [84, 95–97] ont montré à la fois la faisabilité et l’intégration de la technique dans Tore Supra. Pour cela, le laser Ytterbium (cf. § 3.1.2) est employé et les résultats obtenus sont résumés dans la référence [84]. Il est légitime de se demander si ce laser, a priori dédié au nettoyage des tuiles de CFP, peut également

servir à générer un plasma afin de mener une analyse LIBS. Nous avons alors comparé les plasmas induits sur CFC par deux lasers de durées d'impulsion différentes : le laser Nd :YAG Brio de Quantel et le laser fibré Ytterbium de IPG. Rappelons que la durée d'impulsion est $\tau_{YAG} = 4$ ns pour le laser Nd :YAG et $\tau_{Yb} = 200$ ns pour le laser Ytterbium.

Le laser Ytterbium a été caractérisé par H. Roche à l'IRFM [98]. Dans cette expérience, l'impulsion laser de 1 mJ est focalisé par une lentille de focale 420 mm, et présente un diamètre mesuré à $1/e^2$ de 150 μm . Lorsque nous utilisons la lentille de focalisation de notre banc expérimental ($f = 150$ mm), nous déduisons un diamètre de 54 μm . Ainsi, la fluence à la surface de l'échantillon est d'environ 85 J cm^{-2} .

Lorsqu'il est focalisé par la lentille $f = 150$ mm, le laser Nd :YAG d'énergie par impulsion 6 mJ présente un diamètre de faisceau à $1/e^2$ de 170 μm , ce qui correspond une fluence d'environ 55 J cm^{-2} .

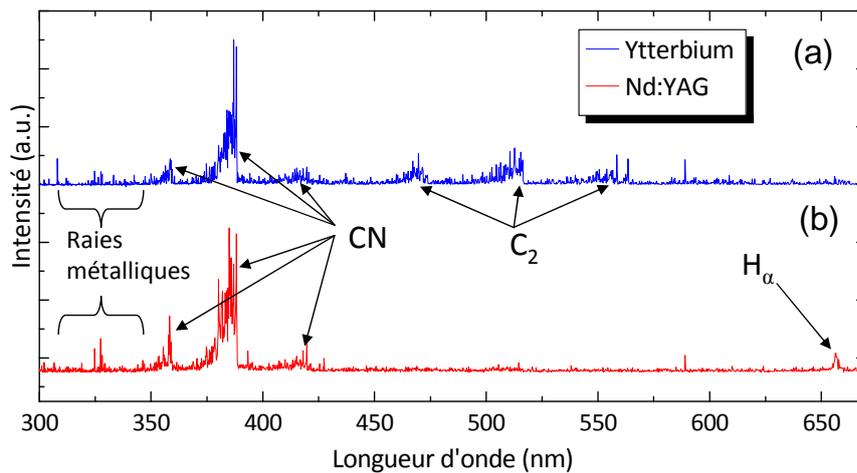


FIG. 4.10 – Spectres de plasmas produits sur tuile en CFC de Tore Supra par deux lasers différents sous air ambiant. Délai d'acquisition 300 ns, porte 10 μs . (a) $F_{Yb} = 85$ J cm^{-2} et $I_{Yb} = 0,5$ GW cm^{-2} . (b) $F_{YAG} = 55$ J cm^{-2} et $I_{YAG} = 19$ GW cm^{-2} .

L'expérience LIBS a été réalisée avec le spectromètre à échelle et consistait à acquérir des spectres dans la gamme visible sous air ambiant. Le délai par rapport à l'impulsion est de 300 ns et la durée de la porte est de 10 μs , ce qui correspond à la quasi-totalité de la durée de vie du plasma en s'affranchissant du fond continu initial. Les spectres acquis à l'aide des deux lasers sont présentés sur la figure 4.10.

On peut observer dans les deux cas la présence d'impuretés métalliques, qui ont été identifiées et dont l'analyse est présentée au chapitre 5. Il s'agit principalement de raies atomiques et ioniques de fer, chrome, cuivre et calcium. Les bandes de CN apparaissent également, la tête de bande $\nu(0,0)$ étant située à 388 nm. Cette bande moléculaire traduit l'interaction entre le panache d'ablation, principalement constitué de

carbone, et l'azote de l'air (présent à 78%). Dans la région de l'interface gaz/vapeur, les conditions de température sont telles que le CN peut se former dans les deux cas.

On note cependant deux différences principales concernant les régions spectrales autour de 516 nm et 656 nm. La bande moléculaire C_2 Swan dont la tête de bande $\nu(0,0)$ se situe à 516 nm est présente dans le spectre du plasma créé par le laser Ytterbium. Or, cette même bande moléculaire n'est pas observée lors d'une irradiation à plus courte durée d'impulsion. De plus, la raie H_α n'est présente que lors d'une irradiation à courte durée d'impulsion.

Nous avons vu que la présence de la raie H_α nécessitait une température suffisamment élevée pour permettre la population des niveaux excités de l'hydrogène. D'autre part, l'énergie de dissociation du carbone est de 6,2 eV, ce qui fait que la molécule C_2 n'est pas stable lorsque le plasma est trop chaud. C'est exactement ce qui se passe dans le plasma produit par laser Nd :YAG.

Nous déduisons de ces informations qualitatives que la température du plasma produit par le laser Ytterbium est plus faible que celle du plasma produit par le laser Nd :YAG. Les impulsions lasers peuvent également être caractérisées par leur intensité : pour le laser Ytterbium, l'intensité est de $0,5 \text{ GW cm}^{-2}$ et pour le laser Nd :YAG, elle est de 19 GW cm^{-2} . Même si la fluence du premier est plus grande que celle du deuxième, son intensité est plus faible en raison de sa longue durée d'impulsion. Or, nous avons vu au § 2.3 que le chauffage par BI est beaucoup plus efficace lorsque l'intensité laser est plus grande (éq. 2.7). Le laser Nd :YAG permet donc de chauffer le plasma de telle sorte que la raie H_α devient visible et la molécule C_2 n'apparaît plus.

Le laser Ytterbium ne chauffe donc pas assez le plasma pour observer la raie Balmer- α . Il est donc discrédité pour l'application LIBS dans les Tokamaks. Il faudra utiliser un laser de durée d'impulsion plus courte de façon à maximiser le chauffage par BI. Une impulsion de durée $< 200 \text{ ns}$ est nécessaire pour observer la raie Balmer- α .

4.4 Fluence

Lors de l'ablation, une partie de l'énergie électromagnétique du laser sert à chauffer et vaporiser le matériau et une autre partie interagit avec le plasma pour éventuellement le réchauffer. Le taux d'ablation, c'est-à-dire le volume de matière ablatée par impulsion en fonction de la fluence laser est un paramètre utile pour caractériser l'interaction. Certaines expériences [87, 88] ont montré qu'il existe trois régimes

d'interaction :

- Lorsque la fluence est en dessous du seuil d'ablation du matériau, le volume ablaté est nul.
- Lorsque la fluence est au-dessus du seuil d'ablation et en dessous d'une valeur de saturation, le taux d'ablation évolue de façon linéaire avec la fluence.
- Lorsque la fluence est de plusieurs ordres de grandeur supérieure au seuil d'ablation, une saturation du taux d'ablation apparaît. Ceci est dû au plasma généré lors de l'ablation qui interagit fortement avec le rayonnement laser et découple de façon significative le transfert d'énergie au matériau.

Dans notre étude, nous devons nous placer au-dessus du seuil d'ablation de façon à générer un plasma, mais nous devons limiter au maximum la fluence de façon à limiter le volume ablaté lors de l'interaction. Notre technique d'analyse se doit d'être la moins destructive possible. La mesure de la profondeur d'ablation a été faite par Le Guern et al. [88] sur d'autres échantillons de Tore Supra et de TEXTOR (Tokamak situé à Jülich en Allemagne). Elle augmente avec la fluence et atteint un régime de saturation lorsque la fluence dépasse 20 J cm^{-2} .

Nous avons étudié l'influence de la fluence laser sur la densité électronique du plasma. Pour cela, nous avons acquis des spectres à l'aide du spectromètre à échelle en se plaçant dans les conditions de pression optimales déterminées ci-dessus : 200 mbar d'argon. La longueur d'onde est 1064 nm et le diamètre des cratères formés est d'environ $100 \mu\text{m}$. La figure 4.11 présente l'évolution de la densité électronique déterminée par l'élargissement de la raie H_{α} (cf. § 2.6.2.3), en fonction du temps pour 50 et 100 J cm^{-2} . Les barres d'erreurs sont calculées en fonction de la précision associée à la mesure par élargissement Stark. Notons que les valeurs pour des délais inférieurs à 200 ns ne sont pas accessibles car la raie d'hydrogène est noyée dans le fond continu du plasma, très intense au début de l'expansion.

Lorsque la fluence est doublée, la durée de vie du plasma augmente, permettant la mesure jusqu'à des délais plus grands par rapport à l'impulsion, et la densité électronique est également doublée. Étant donné que l'énergie déposée à la surface augmente, la quantité de particules ionisées au début de l'ablation augmente. De plus, l'ionisation par BI dans la vapeur est plus efficace puisque l'intensité laser est plus forte. Ceci contribue donc à l'augmentation de la densité électronique globale du plasma.

Ainsi, l'augmentation de la fluence induit l'augmentation de la profondeur d'ablation, de la durée de vie du plasma, de la densité électronique et de la température.

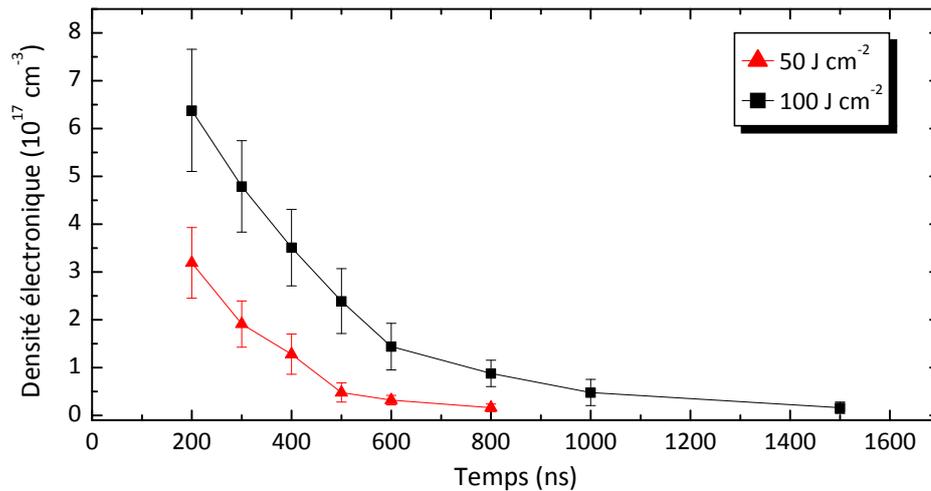


FIG. 4.11 – Densité électronique en fonction du temps pour deux plasmas produits par impulsions de fluences différentes sous 200 mbar d’argon.

Puisque nous cherchons à obtenir un plasma chaud et dense, mais sans être trop destructif, un optimum de fluence doit être trouvé. En accord avec la pression de quelques centaines de mbar, un fluence de 50 à 100 J cm⁻² semble être acceptable.

4.5 Longueur d’onde

Nous avons vu au chapitre 2 que la longueur d’onde du laser pouvait déterminer le mécanisme dominant d’ablation (photothermique ou photochimique). De plus, le chauffage du plasma dépend fortement de la longueur d’onde : l’efficacité du chauffage par BI est inversement proportionnelle au carré de la longueur d’onde et l’ionisation multiphotonique est beaucoup plus efficace lorsque la longueur d’onde est courte. L’efficacité des deux effets augmente avec l’intensité laser, mais le BI est prépondérant dans la gamme d’intensités utilisée, qui est de l’ordre de 1 à 20 GW cm⁻².

Avec une pression d’argon de 200 mbar, nous avons enregistré des spectres à l’aide du spectromètre à échelle pour deux longueurs d’onde du laser Nd :YAG : 266 nm et 1064 nm. L’énergie est réglée à 4,5 mJ par impulsion. Étant donné que la tâche focale dépend de la longueur d’onde, les conditions d’irradiation sont différentes dans les deux cas. Théoriquement, le rapport entre la taille de deux waists est égal au rapport des produits $M^2\lambda$. Pour conserver une taille de faisceau égale, nous avons placé le point focal obtenu à 266 nm derrière la surface de l’échantillon, à la limite de la zone de Rayleigh (soit 2 mm, cf § 3.1.2.2). Ainsi, le diamètre du faisceau est de 140 μm , ce qui correspond à une fluence de 30 J cm⁻². Les diamètres des cratères obtenus dans les deux cas font environ 150 μm . Les conditions d’irradiation dans l’UV et l’IR sont

donc très similaires et permettent de tester l'influence de la longueur d'onde.

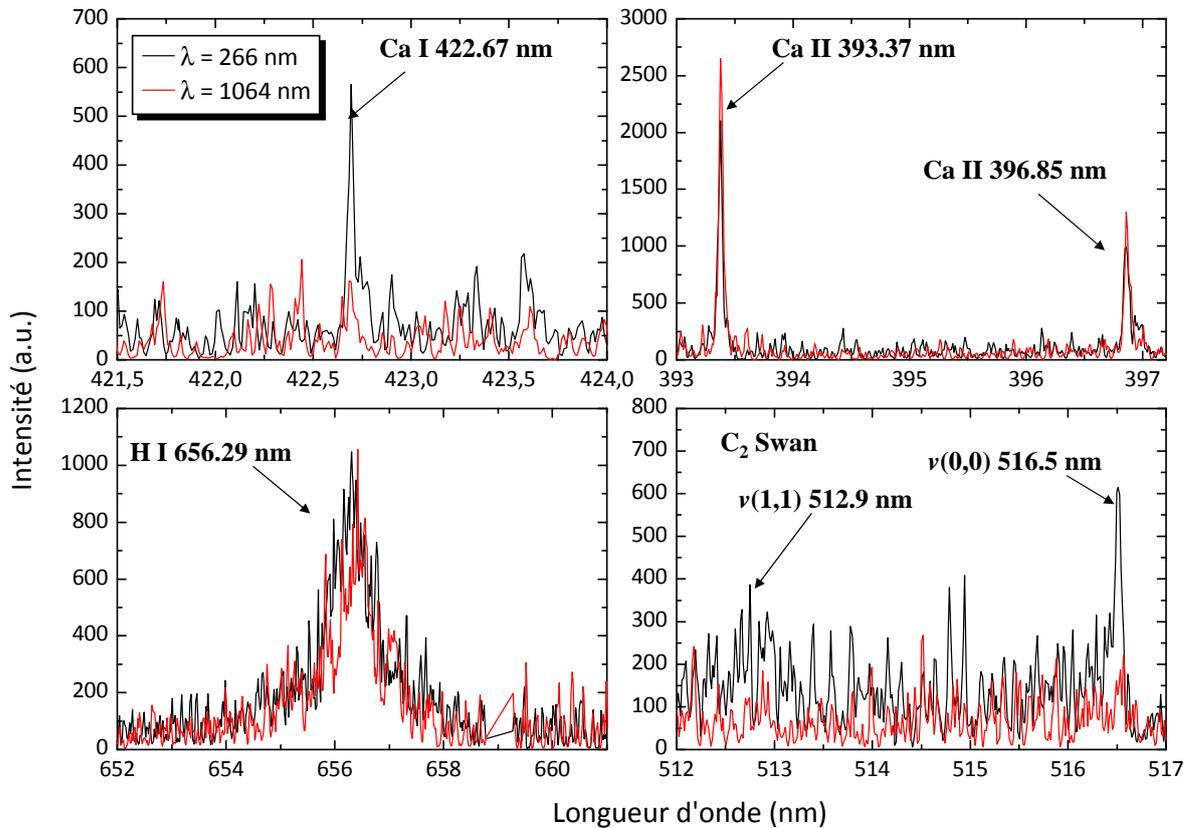


FIG. 4.12 – Spectres de plasma produit par laser sur tuile en CFC avec les longueurs d'onde 1064 nm et 266 nm. Irradiation par laser Nd :YAG, fluence 30 J cm^{-2} , sous 200 mbar d'argon. Diamètre des cratères $\tilde{1}50 \mu\text{m}$.

Les spectres de la figure 4.12 sont obtenus avec un délai de 500 ns et une largeur de porte de 100 ns. Dans le cas du laser IR, 90 évènements d'ablation (10 impulsions sur 9 sites d'irradiation) ont été cumulés et pour le laser UV, 40 évènements (10 impulsions sur 4 sites). De façon à comparer les spectres, chacun a été normalisé par sa valeur maximale qui correspond à une raie d'argon à 811,53 nm. Nous pouvons noter la présence de la raie atomique de calcium (a) lors de l'irradiation par laser UV alors qu'elle est 4 fois moins intense et se confond avec le bruit lors de l'irradiation par laser IR. C'est le cas également de la bande moléculaire C₂ qui n'est visible que sous irradiation UV (d). Les raies ioniques de calcium sont en revanche plus intenses sous irradiation IR (b).

Ces trois indications traduisent de fortes différences de température dans les deux cas. En invoquant les mêmes raisons que lors de l'analyse de l'influence de la durée d'impulsion, nous pouvons conclure que le plasma est plus chaud lorsqu'il est généré par une impulsion IR. Ceci est en accord avec les considérations théoriques évoquées

au chapitre 2 concernant le chauffage par effet BI 2.3.

Concernant la raie d'hydrogène (fig. 4.12(c)), nous n'avons pas observé de différence significative quant à son intensité ou son profil. Il semble donc que la longueur d'onde ait peu d'influence sur la densité électronique du plasma.

4.6 Exemple d'ajustement des paramètres expérimentaux

Une expérience d'ablation d'une cible de polygraphite issu de Tore Supra a révélé un comportement assez surprenant. Lors d'une irradiation par laser Nd :YAG 5 ns à la longueur d'onde fondamentale sous air, quelle que soit la fluence utilisée, l'ablation était impossible : aucun impact ni cratère observé au microscope optique, juste une coloration attribuée à une irisation de surface. Or, le plasma était visible et d'intensité croissante avec la fluence.

Il s'agit en réalité d'un matériau dont le seuil de vaporisation est supérieur au seuil de claquage dans l'air ambiant. Ainsi, dès que les premiers électrons sont générés à partir de défauts, le claquage dans l'air a lieu et découple totalement le laser de la cible. Le plasma créé atteint la densité critique, qui dans ce cas est de $9,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (cf. § 2.2) et devient très absorbant et réfléchissant à l'impulsion laser. Ce type de phénomènes peut être utilisé pour protéger des systèmes optiques de l'endommagement par un laser focalisé [53]. Nous savons à présent comment éviter ce phénomène :

- Nous pouvons changer la nature du gaz environnant en choisissant un gaz de potentiel d'ionisation plus élevé et une masse atomique plus faible pour augmenter son seuil de claquage.
- Nous pouvons réduire la pression de façon à diluer le gaz et limiter le nombre de collisions, réduisant de façon conséquente le chauffage par l'impulsion laser.
- Nous pouvons réduire la longueur d'onde laser afin de limiter l'effet de chauffage par BI qui conduit à l'avalanche électronique.

Nous avons dans un premier temps baissé la pression du gaz et constaté que l'ablation a pu avoir lieu, d'autant plus efficacement que la pression était basse, comme montré dans le § 4.2. Nous avons ensuite réitéré l'expérience avec la quatrième harmonique du laser et observé également l'ablation du matériau, même sous air ambiant. Cet exemple illustre bien l'influence de chacun des paramètres qui gouvernent l'interaction laser-matière en régime nanoseconde.

La connaissance de l'interdépendance de ces paramètres expérimentaux nous per-

met à présent de conclure sur les conditions optimales pour le développement de notre application.

4.7 Conclusion

L'étude paramétrique menée a permis de répondre à la question suivante : quel plasma idéal doit-on créer pour mesurer la concentration relative d'hydrogène et comment ajuster les paramètres expérimentaux pour y parvenir ?

En vue d'une analyse quantitative basée sur la méthode autocalibrée décrite dans le chapitre 3, nous voulons créer un plasma qui satisfasse les trois critères suivants :

1. Le critère de Mc Whirter sur la densité électronique pour satisfaire l'hypothèse d'ETL ($n_e \geq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).
2. Une température suffisamment élevée pour observer la raie Balmer- α .
3. Une interaction qui limite l'endommagement du substrat en minimisant la profondeur d'ablation par impulsion.

Nous avons vu que la pression du gaz environnant joue un rôle considérable dans les processus d'ablation et d'expansion du plasma. Si la pression est trop basse (≤ 50 mbar), la profondeur d'ablation est grande et la densité électronique pas suffisante. Si la pression est trop élevée, la température est trop faible pour observer l'hydrogène. Nous avons donc besoin d'une pression de l'ordre de 200 mbar ou 500 mbar pour obtenir un compromis sur la densité électronique, la température et la profondeur d'ablation.

Afin de chauffer suffisamment le plasma, une durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde ou dizaine de nanosecondes est nécessaire de façon à ce que l'effet de BI soit efficace.

L'augmentation de la fluence entraîne une augmentation de la température, de la densité électronique et de la profondeur d'ablation. Il faut donc trouver une fluence en accord avec la pression qui permette de chauffer suffisamment le plasma en limitant la profondeur d'ablation. Une fluence de 50 à 100 J cm⁻² convient à notre application.

Concernant la longueur d'onde, les résultats expérimentaux confirment les tendances théoriques : le chauffage du plasma est plus important sous irradiation IR que

sous irradiation UV en raison de la meilleure efficacité de l'effet BI aux grandes longueurs d'onde. De plus, l'utilisation d'une longueur d'onde UV pose des problèmes d'intégration technologique, comme par exemple une forte absorption lors du transport par fibre optique. Cependant, comme nous l'avons évoqué au § 4.6, le risque de claquage dans le gaz est augmenté avec une impulsion infrarouge. Un compromis à prendre en compte est la longueur d'onde 532 nm, intermédiaire entre l'IR et l'UV, permettant à la fois de limiter le claquage dans le gaz et de chauffer le plasma.

Chapitre 5

Analyses LIBS quantitatives

Sommaire

5.1	Remarques sur la précision des données spectroscopiques	98
5.2	Tuile en CFC	99
5.2.1	Choix des conditions expérimentales	99
5.2.2	Mesure de la profondeur d'ablation	100
5.2.3	Choix des raies analytiques	100
5.2.4	Analyse spatio-temporelle du panache d'ablation	103
5.2.5	Modélisation des spectres intégrés spatialement	108
5.2.6	Étude du rapport isotopique hydrogène/deutérium	116
5.3	Matériau à base de tungstène	125
5.4	Conclusion	127

Nous abordons ici la mise au point d'une procédure d'analyse quantitative permettant de mesurer la quantité d'hydrogène présente dans les CFP d'un Tokamak. Nous nous intéressons dans un premier temps à la détermination de la concentration d'hydrogène (tous isotopes confondus) dans le plasma, puis à l'étude du rapport isotopique hydrogène/deutérium. A partir de la connaissance de la répartition des espèces au sein du plasma, la procédure auto-calibrée présentée au chapitre 3 est utilisée pour modéliser le spectre expérimental et déduire la composition élémentaire du plasma produit par laser. La validité des résultats est discutée. L'étude du rapport isotopique met en évidence un effet de ségrégation dans le panache d'ablation. Enfin, des pistes sur l'étude des matériaux à base de tungstène sont données en vue de leur analyse quantitative.

5.1 Remarques sur la précision des données spectroscopiques

La spectroscopie d'émission optique a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales pour constituer des bases de données spectroscopiques. Les deux bases de données internationales utilisées dans cette étude sont celle du *National Institute of Standards and Technology*, NIST [99], et celle de Kurucz [100]. Elles sont essentielles pour notre analyse car la méthode auto-calibrée utilise les valeurs des probabilités de transition, des niveaux énergétiques ou encore des poids statistiques de chaque transition (cf. § 3.3).

Pour une même transition, il est possible de trouver des écarts sur les niveaux d'énergie ou les probabilités de transition de près d'un ordre de grandeur. Ceci a des conséquences directes sur la mesure de concentrations. Par exemple, si une transition a une faible épaisseur optique, on peut considérer que son intensité est proportionnelle à son coefficient d'émission (éq. 2.37), qui est lui-même proportionnel à la probabilité de transition (éq. 2.35). Ainsi, une erreur de 20% sur la détermination de ce paramètre est directement répercutée sur l'intensité de la raie et donc sur la concentration déduite de l'élément. L'incertitude sur la probabilité de transition est indiquée dans la base de données NIST à l'aide d'une lettre qualifiant le degré de précision ce qui nous oriente dans le choix des transitions d'intérêt.

Concernant les paramètres d'élargissement Stark, la situation est plus délicate. Bien que de nombreuses études théoriques et expérimentales, d'intérêt astrophysique pour la plupart, aient permis de dresser une base de données, ces paramètres sont difficiles à trouver dans de nombreux cas. Ainsi, à notre connaissance, aucun paramètre d'élargissement Stark des raies de tungstène atomique et une fois ionisé n'a été reporté dans la littérature. De plus, l'incertitude sur la détermination de ces coefficients peut être élevée, selon la méthode de mesure utilisée et selon la transition considérée. A ce propos, le plasma d'ablation laser est de ce point de vue très intéressant pour la mesure de paramètres Stark [101–103] en raison de sa faible taille qui limite l'auto-absorption et de sa forte densité électronique. Une collaboration du laboratoire LP3 avec l'équipe du Pr. Konjevic est en cours sur ce sujet [104].

Parfois, il existe des désaccords importants entre théorie et expérience, comme l'illustre l'élargissement Stark de la raie H_α en fonction de la densité électronique de la figure 5.1. Dans cette figure, on peut noter les différences considérables entre chacune des courbes, qu'elle soit théorique ou expérimentale. Dans certains cas, près d'un ordre de grandeur sépare les valeurs de densité électronique pour un même élargissement de raie. Notons que ces désaccords interviennent dans une gamme de

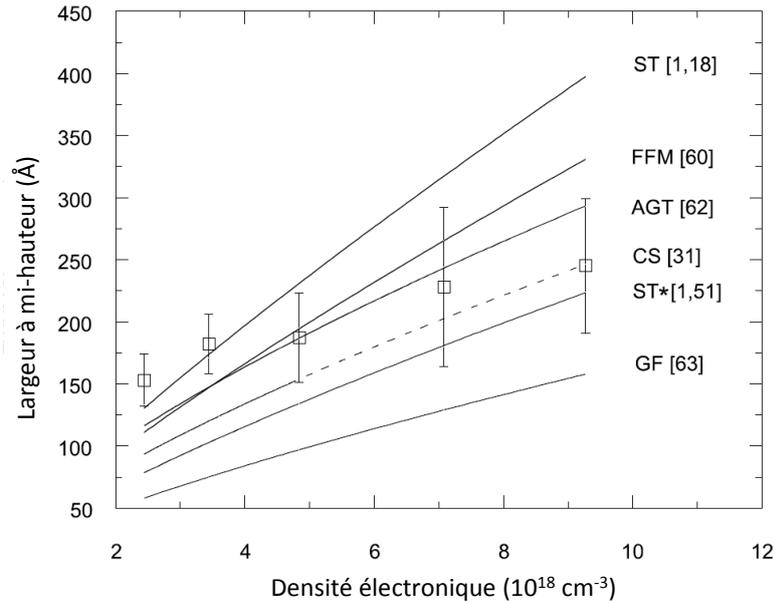


FIG. 5.1 – Largeur à mi-hauteur de la raie H_α en fonction de la densité électronique selon une étude expérimentale (points de mesure) et plusieurs modèles théoriques. Cette figure est extraite de l'article [74] et les références des modèles associés font appel aux références de cet article.

densité électronique d'un ordre de grandeur plus élevé que celle que nous mesurons dans nos conditions expérimentales. Pour des densités électroniques de l'ordre de $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, l'accord entre les différentes théories et expériences est meilleur, et la densité électronique est déterminée avec une erreur de l'ordre de 20% [74].

Les imprécisions des bases de données spectroscopiques ont des répercussions sur la précision de l'analyse, comme nous l'évoquerons au § 5.2.5.4.

5.2 Tuile en CFC

5.2.1 Choix des conditions expérimentales

Nous avons déterminé au chapitre 4 les conditions expérimentales requises pour obtenir un plasma de propriétés optimisées pour la détection et la mesure quantitative de l'hydrogène. Nous utilisons ici une pression de 500 mbar et une longueur d'onde de 266 nm. Ceci permet de confiner efficacement le plasma en limitant le claquage dans le gaz. Afin d'obtenir un grand rapport signal sur bruit, une énergie du laser de 20 mJ est utilisée et le point focal est positionné 2 mm derrière la surface de l'échantillon. Ainsi le diamètre du faisceau sur la surface est de $150 \mu\text{m}$ et la fluence est de $110 \text{ J cm}^{-2} \pm 15 \text{ J cm}^{-2}$. Étant donné que la longueur d'onde de 266 nm permet un chauffage du plasma moins efficace qu'une longueur d'onde IR ou visible,

la fluence est augmentée par rapport aux conditions du § 4.7.

5.2.2 Mesure de la profondeur d'ablation

Nous avons mesuré par microscopie optique la profondeur d'ablation en fonction du nombre d'impulsions. Comme nous l'avons évoqué au § 4.2.1, la rugosité de la surface en CFC et l'agencement du matériau en fibre de carbone parallèles et perpendiculaires à la surface rendent la mesure de la profondeur des cratères difficile. Le résultat de l'analyse est présenté sur la figure 5.2; les barres d'erreur sont estimées en fonction de l'imprécision de la lecture due à la rugosité et au microscope optique. La régression linéaire permet de calculer une profondeur d'ablation moyenne par impulsion de $0,75 \mu\text{m}$. On note que jusqu'à $20 \mu\text{m}$, la profondeur d'ablation est plus élevée, ce qui est attribué au fait que la couche déposée, de l'ordre de 15 à $20 \mu\text{m}$ [85] d'épaisseur, est plus facilement ablatée que le CFC pur.

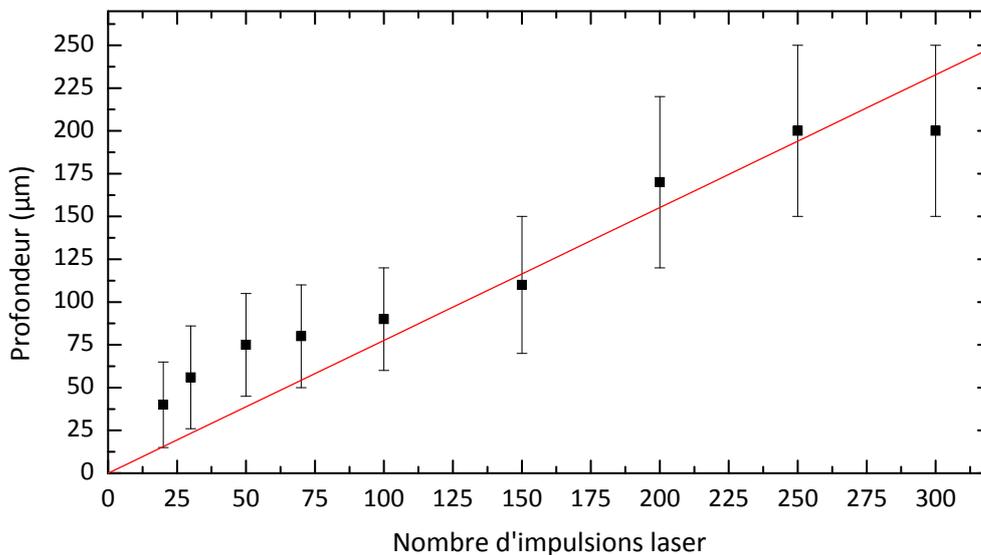


FIG. 5.2 – Profondeur de cratère en fonction du nombre d'impulsions laser sur échantillon en CFC de Tore Supra. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau = 5 \text{ ns}$, $\lambda = 266 \text{ nm}$, $F = 110 \text{ J cm}^{-2}$, sous 500 mbar d'argon.

5.2.3 Choix des raies analytiques

Nous avons présenté au § 3.3 les critères permettant de faire un choix pertinent des raies analytiques pour la mise au point de la procédure auto-calibrée. Notons qu'en plus de ces critères, il est avantageux d'observer simultanément plusieurs raies d'un même multiplet : ceci permet d'une part, de vérifier l'identification des éléments par les transitions, et d'autre part, d'évaluer l'épaisseur optique des raies sélectionnées.

En effet, pour des transitions optiquement minces, le rapport d'intensité des raies du multiplet est indépendant de la température puisque la transition se fait à partir

Tab. 5.1 – Masse M en unités de masse atomique et potentiels d' $i^{\text{ème}}$ ionisation E_i des éléments présents dans les couches co-déposées sur les CFP de Tore Supra. L'argon est le gaz environnant.

Élément	M (u.m.a.)	E_{ion}^0 (eV)	E_{ion}^1 (eV)	E_{ion}^2 (eV)	E_{ion}^3 (eV)	E_{ion}^4 (eV)
H	1,0079	13,599	–	–	–	–
B	10,81	8,298	25,15	37,93	259,38	340,26
C	12,011	11,260	24,384	47,888	64,494	391,986
N	14,0067	14,55	29,602	47,450	77,474	97,891
O	15,999	13,618	35,121	54,936	77,413	113,899
Na	22,9898	5,1393	47,289	71,623	98,919	–
Mg	24,305	7,647	15,036	80,147	109,27	141,28
Al	26,9815	5,986	18,829	28,448	119,96	153,77
Si	28,086	8,151	16,345	33,492	45,141	166,77
Ca	40,08	6,113	11,872	50,916	67,277	84,512
Cr	51,996	6,7668	16,486	30,960	49,162	69,459
Mn	54,9380	7,434	15,641	33,669	51,208	72,410
Fe	55,847	7,902	16,188	30,652	54,801	75,011
Ni	58,70	7,6378	18,170	35,188	54,928	76,068
Cu	63,55	7,7264	20,293	36,841	57,380	79,847
Mo	95,94	7,092	16,2	27,1	46,44	54,48
Ag	107,868	7,576	21,454	34,834	–	–
Ar	39,948	15,75	27,63	40,737	59,689	75,138

d'un même état d'excitation. Les intensités relatives sont alors directement données par l'équation 2.35 et leurs rapports sont indépendants de la température. Ce n'est pas forcément le cas si l'une des raies est auto-absorbée ; ceci tend à réduire son intensité et le rapport mesuré s'écarte du rapport théorique. Les raies d'un même multiplet sont souvent concentrées sur une zone spectrale de quelques nanomètres, ce qui constitue un avantage expérimental pour leur détection.

A partir d'un spectre de plasma produit par laser sur un échantillon de Tore Supra, nous avons identifié les éléments présents à l'aide des raies atomiques et ioniques. Le spectre a été acquis dans les conditions d'irradiation spécifiées au § 5.2.1. Les éléments identifiés sont répertoriés dans le tableau 5.1, dans lequel sont précisés leurs masses atomiques et potentiels d'ionisation. L'argon est ajouté à la liste puisqu'il s'agit du gaz environnant de notre étude. Pour chaque élément, des transitions analytiques ont été choisies selon les critères énoncés ci-dessus et sont répertoriées dans le tableau 5.2.

Nous pouvons noter que les éléments métalliques ont un potentiel de première

TAB. 5.2 – Liste des raies analytiques choisies pour l'étude élémentaire.

Espèce	λ_{ul} (nm)	A (10^7 s^{-1})	E_l (cm^{-1})	g_l	E_u (cm^{-1})	g_u	Références
Ag I	328,07	13,80	0	1/2	30473	3/2	[99]
Ag I	338,29	12,23	0	1/2	29552	1/2	[99]
Al I	394,40	5,11	0	1/2	25348	1/2	[99]
Al I	396,15	10,10	112	3/2	25348	1/2	[99]
B I	249,68	12	0	2	40040	2	[99]
B I	249,77	24	15	3/2	40040	1/2	[99]
C I	247,856	2,80	21648	1	61981	3	[105,106]
Ca I	422,67	21,8	0	0	23652	1	[99]
Ca II	393,37	14,66	0	1/2	25414	3/2	[99]
Ca II	396,85	14,44	0	1/2	25192	1/2	[99]
Cr I	425,435	3,15	0	3	23499	4	[107–111]
Cr I	427,480	3,07	0	3	23386	3	[107–109,111,112]
Cr I	428,972	3,16	0	3	23305	2	[107–109,111,112]
Cr II	283,04	25,35	30298	12	65617	14	[100]
Cr II	283,56	19,92	12496	10	47751	12	[100]
Cr II	284,00	26,79	30219	10	65420	12	[100]
Cu I	324,75	13,70	0	1/2	30784	3/2	[99]
Cu I	327,40	13,61	0	1/2	30535	1/2	[99]
Fe I	371,993	1,62	0	9	26874	11	[113–116]
Fe I	373,486	9,01	6928	11	33695	11	[116,117]
Fe II	238,204	31,3	0	10	41968	12	[99]
Fe II	238,863	10,5	385	8	42237	8	[99]
Fe II	240,489	19,6	668	6	42237	8	[99]
Fe II	261,382	21,2	863	4	39109	2	[99]
Mn I	403,08	17,38	0	5/2	24802	7/2	[99]
Mg II	280,27	26,16	0	1/2	35669	1/2	[99]
Mg II	279,55	26,85	0	1/2	35761	3/2	[99]
Mo I	313,26	17,86	0	3	31913	4	[99]
Na I	589,00	6,289	0	1/2	16973	3/2	[99]
Na I	589,59	6,277	0	1/2	16956	1/2	[99]
Ni II	239,4523	17,0	13550	8	55299	10	[99]
O I	777,19	3,69	73768	2	86631	3	[99]
O I	777,42	3,69	73768	2	86628	2	[99]
O I	777,54	3,69	73768	2	86626	1	[99]
Si I	251,61	12,12	223,16	2	39955	2	[99]
Si I	288,16	18,94	6298,85	2	40992	1	[99]

ionisation bien inférieur à celui du carbone et de l'hydrogène. Ils seront les premiers à être ionisés et fourniront de façon non négligeable des électrons au plasma. Les impuretés métalliques ont donc une influence sur les propriétés du plasma.

5.2.4 Analyse spatio-temporelle du panache d'ablation

5.2.4.1 Suivi des raies de Fe, Fe⁺, C et H

Afin d'étudier l'évolution spatio-temporelle du panache d'ablation, une expérience d'imagerie spectrale dans les conditions expérimentales du § 5.2.1 a été réalisée. Chaque image a été obtenue en appliquant 5 tirs laser sur 10 sites d'irradiation, soit 50 acquisitions. La durée de la porte d'acquisition est de 20 ns pour l'observation des raies du carbone et de l'ion fer (C I 247,86 nm et Fe II 274,93 nm), et 50 ns pour les raies de fer atomique et d'hydrogène (Fe I 373,49 nm et H I 656,29 nm). A partir de chaque image, nous avons appliqué la transformation inverse d'Abel décrite dans le § 3.2.1. Ainsi, les images présentées dans les figures 5.3, 5.4 et 5.5 donnent le coefficient d'émission en fonction du rayon du plasma et de la longueur d'onde. L'échelle de couleur est ajustée à chaque image. Il n'est donc pas possible de comparer directement leur intensité relative, mais l'étude de l'évolution temporelle de l'intensité du plasma a été abordée au § 4.2.2.

Nous avons vu que la présence des impuretés métalliques ne peut pas être négligée puisque celles-ci influencent les propriétés du plasma et notamment sa densité électronique. Outre l'évolution des raies de carbone atomique (C I 247,86 nm) et hydrogène (H I 656,29 nm), nous nous sommes donc intéressé à l'évolution des raies de fer atomique (Fe I 371,99 nm et Fe I 373,49 nm) et ionique (Fe II 273,95 nm et Fe II 274,93 nm). Le fer ayant un potentiel de première ionisation de 7,9 eV, il est représentatif de l'ensemble des impuretés métalliques contenues dans les couches analysées.

Pour une hauteur d'observation de $z = 250 \mu\text{m}$ (figure 5.3), on observe à 100 ns le fond continu dans chacune des zones spectrales, qui consiste en une bande uniforme sur l'axe spectral de largeur 1 mm. Dans les 300 premières nanosecondes, on observe une raie d'argon ionique (Ar II 372,93 nm). Elle se situe de part et d'autre de l'axe de symétrie, en périphérie du plasma. La présence de cette raie est due à l'excitation du gaz environnant par le laser dans les premiers instants de l'expansion du panache. On note clairement que l'argon est poussé par le panache d'ablation en expansion. Après 300 ns, la température a diminué de sorte que la raie d'argon ionique n'est plus observable.

Les raies de fer atomique (colonne de gauche) ne sont pas observées avant 200 ns,

car le plasma est fortement ionisé dans les premiers instants, et le rayonnement de fond continu est intense. A partir de 200 ns, on peut distinguer les deux raies au centre du plasma. Lorsque le délai augmente, elles s'étendent dans un volume plus grand, restant cependant confiné au cœur du panache. A 800 ns, l'émission au centre est fortement diminuée, laissant apparaître deux lobes de part et d'autre du centre de symétrie.

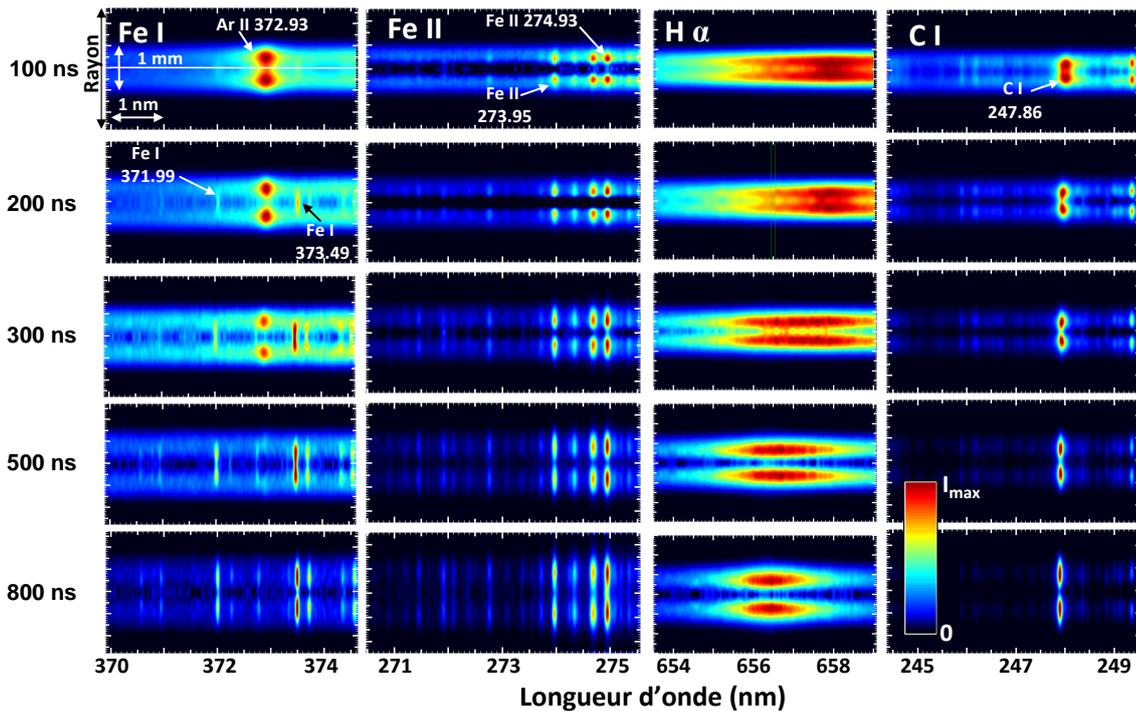


FIG. 5.3 – Évolution temporelle du coefficient d'émission en fonction du rayon du plasma et de la longueur d'onde pour quatre zones spectrales. La hauteur d'observation est $z = 250 \mu\text{m}$.

Étudions à présent le comportement des raies de fer ionique, de carbone et d'hydrogène. Nous pouvons observer dès les 100 premières nanosecondes que l'émission de fer ionique est localisée en périphérie du plasma, légèrement plus proche du centre que la raie d'argon ionique Ar II 372,93 nm. Au fur et à mesure de l'expansion, les raies s'étendent et occupent un volume de plus en plus grand au sein du plasma. Cependant, leur émission n'atteint pas le centre du plasma, même au bout de 800 ns.

Le fait d'observer l'émission des ions en périphérie et l'émission des neutres au centre traduit un gradient de température notoire au sein du panache d'ablation. Les espèces les plus énergétiques sont éjectées de la surface avec des vitesses plus grandes et se retrouvent dans le front du panache d'ablation. Celui-ci est ainsi comprimé à l'interface avec le gaz environnant, ce qui favorise les collisions et amplifie l'intensité des raies. Ce type de profils de plasma a été observé dans la référence [89], où les ions

sont dans le front du panache dans un gaz d'oxygène à pression réduite (0,25 mbar).

Dans la zone spectrale autour de 656 nm, l'identification des raies est difficile dans les premiers instants du plasma à cause du fond continu. On observe une forte intensité vers 658 nm qui est attribuée à la présence des raies ioniques du carbone, C II 657,81 nm et C II 658,29 nm. Ces raies, faisant intervenir des niveaux excités de l'ion carbone (16,3 eV), disparaissent au bout de 300 ns, lorsque la température du plasma a diminué. On peut noter le creusement du coefficient d'émission de la raie au centre du plasma, ce qui montre que ces ions sont émis également en périphérie. A 200 ns, on commence à distinguer la raie H_{α} . Le coefficient d'émission est creusé au centre, comme celui des raies du fer ionique, ce qui montre que l'émission a lieu en périphérie du plasma. Au fur et à mesure de l'expansion, on note le détachement de la raie du centre du plasma. Concernant l'évolution spectrale, la largeur diminue au cours du temps, traduction de la baisse de densité électronique et donc de l'effet Stark.

La raie de carbone dans l'UV a un comportement similaire à la raie H_{α} et aux raies de fer ionique. L'émission se situe principalement en périphérie de plasma et très peu au centre. On note également un rétrécissement spectral au cours du temps, à cause de la baisse de la densité électronique et de l'effet Stark.

Le fait que l'émission des raies de carbone et d'hydrogène soit localisée à la périphérie du plasma, soit dans la même région que les raies de fer ionique, confirme la présence d'un gradient de température dirigé vers la périphérie du plasma. Les potentiels d'ionisation de ces deux éléments étant élevés par rapport aux métaux, et les niveaux d'excitations des raies C I 247,86 nm et H_{α} étant également élevés, leur émission ne peut avoir lieu que dans la région de température élevée, là où le fer se trouve sous forme ionique.

L'analyse de ces mêmes images obtenues à des hauteurs $z = 500$ et $1000 \mu\text{m}$ (figures 5.4 et 5.5) est similaire à celle que nous venons de présenter. Notons cependant qu'à $500 \mu\text{m}$, la raie d'argon ionique apparaît au centre à 100 ns. De même pour les raies de fer ionique et carbone. Ceci s'explique par le fait qu'à ce stade, la taille du plasma suivant l'axe z est de l'ordre de $500 \mu\text{m}$, de sorte que l'on observe le front de la couronne formée par le plasma. Globalement, le creusement du coefficient d'émission au centre du plasma des raies de fer ionique, de carbone et d'hydrogène est d'autant moins marqué que la hauteur d'observation est grande. Le panache tend à s'homogénéiser lors de son expansion, en raison du refroidissement du front par le gaz environnant. Ainsi, lorsqu'on l'observe plus loin de la surface, le gradient de tem-

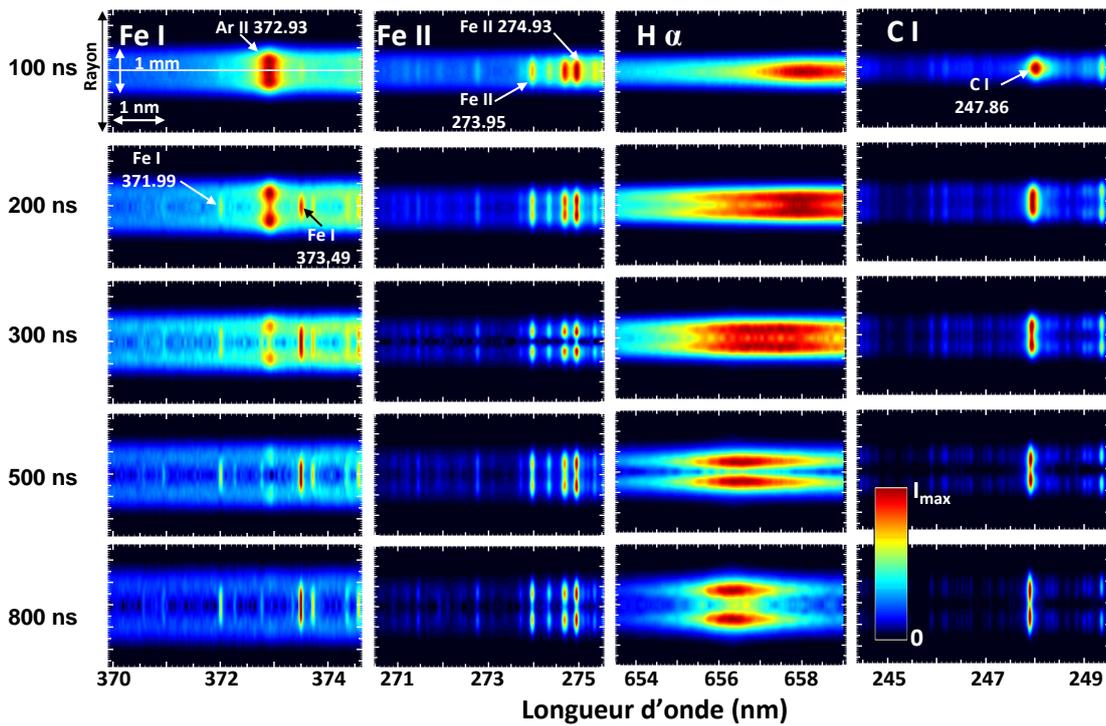


FIG. 5.4 – Évolution temporelle du coefficient d'émission en fonction du rayon du plasma et de la longueur d'onde pour quatre zones spectrales. La hauteur d'observation est $z = 500 \mu\text{m}$.

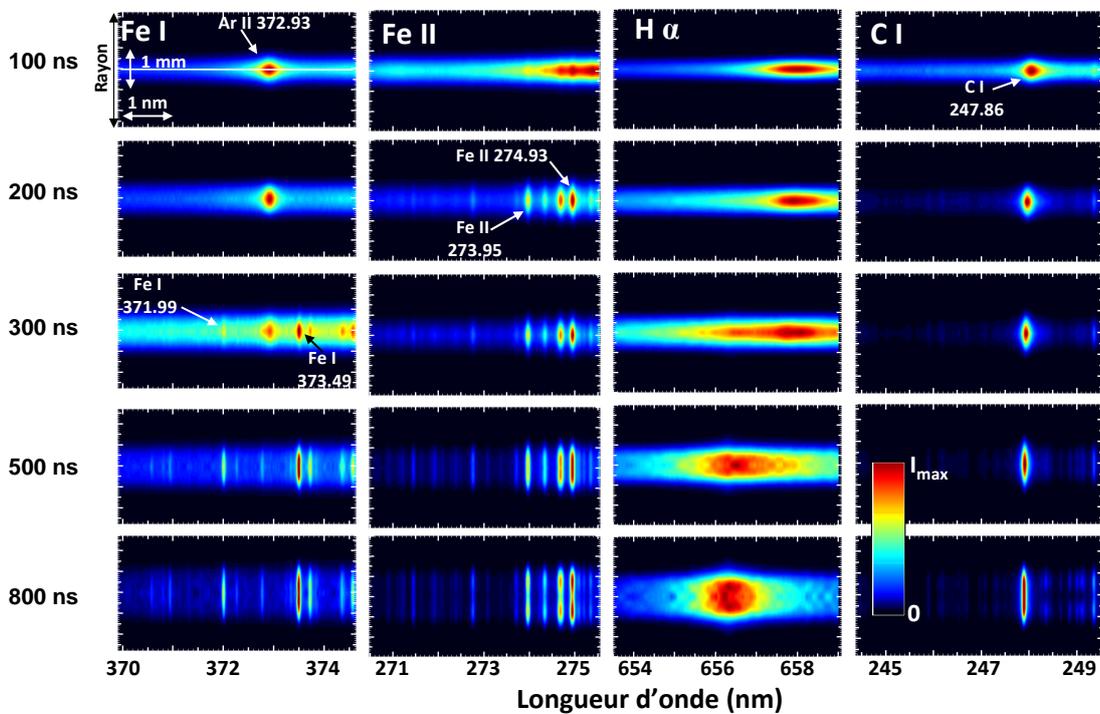


FIG. 5.5 – Évolution temporelle du coefficient d'émission en fonction du rayon du plasma et de la longueur d'onde pour quatre zones spectrales. La hauteur d'observation est $z = 1000 \mu\text{m}$.

pérature est amoindri. Pour $z = 1000 \mu\text{m}$, il n'y a plus de creusement ; les atomes de fer sont mélangés avec les ions, l'hydrogène et le carbone.

5.2.4.2 Coefficient d'émission radial

A partir des images présentées dans le paragraphe précédent, nous pouvons tracer le coefficient d'émission des raies considérées en fonction du rayon du plasma. Pour illustrer la présence du gradient de température, nous avons utilisé les images obtenues pour un délai de 500 ns et une hauteur d'observation de 500 μm . Ces valeurs de délai et de hauteur sont choisies car le phénomène est particulièrement bien observable. Nous avons extrait le profil radial du coefficient d'émission centré sur la longueur d'onde théorique de chaque raie pour le présenter sur la figure 5.6. Les raies étudiées ayant des coefficients d'émission très différents, nous avons normalisé ces derniers par rapport à leurs valeurs maximales sur l'axe radial afin de mieux comparer leurs évolutions relatives.

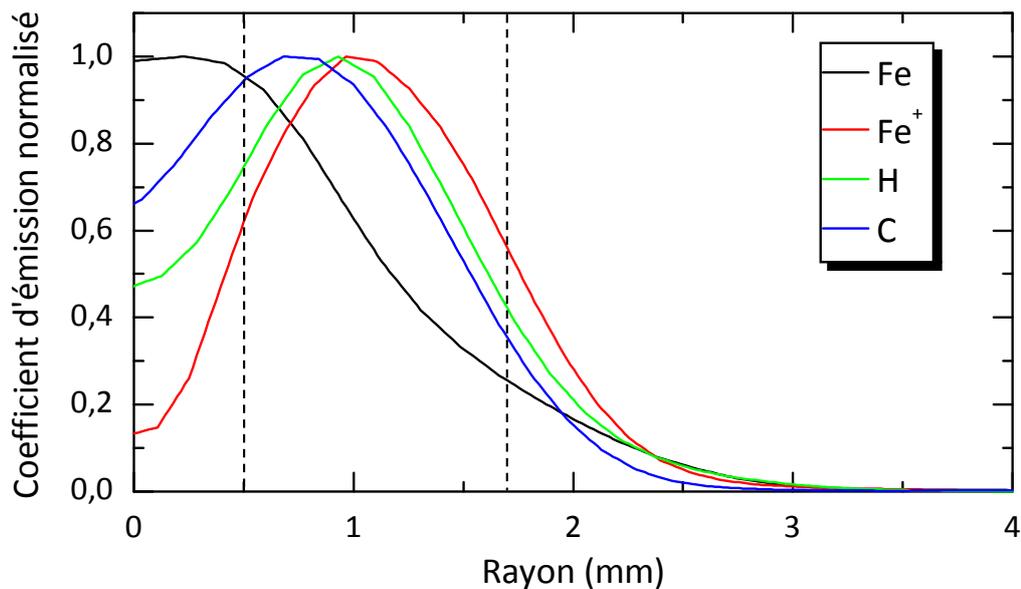


FIG. 5.6 – Coefficient d'émission normalisé en fonction du rayon du plasma, issu des images de la figure 5.4 pour un délai de 500 ns.

Nous pouvons distinguer trois régions, délimitées par les traits verticaux discontinus sur la figure. Pour un rayon de 0 à 0,5 mm, l'émission est dominée par les espèces de faibles potentiels d'ionisation et de faibles niveaux d'excitation, comme le fer sous forme atomique. Entre 0,5 et 1,7 mm, l'émission est dominée par le carbone, l'hydrogène et les espèces métalliques ioniques. Au-delà de 1,7 mm, toutes les raies observées ont réduit leur coefficient d'émission de moitié : il s'agit du bord du plasma, l'émission des espèces diminue jusqu'à une valeur nulle. La délimitation de la frontière

entre les deux régions et la définition du "bord" du plasma sont arbitraire. La zone d'émission correspondant au carbone, à l'hydrogène et aux ions métalliques s'étend donc sur 1,2 mm, avec une incertitude évaluée à $\pm 0,4$ mm.

Nous allons maintenant étudier les conséquences de ce gradient sur la modélisation des spectres intégrés.

5.2.5 Modélisation des spectres intégrés spatialement

5.2.5.1 Acquisition des spectres

Des spectres expérimentaux ont été acquis avec le spectromètre à échelle dans les mêmes conditions que lors de l'étude spatio-temporelle ($\lambda_{las} = 266$ nm, $\tau_{las} = 5$ ns, $F_{las} = (110 \pm 15)$ J cm⁻² sous 500 mbar d'argon). Pour chaque spectre, le délai par rapport à l'impulsion laser est de 500 ns et la durée de la porte d'acquisition est de 250 ns. Afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit, l'acquisition est moyennée sur 40 évènements d'ablation (10 impulsions sur 4 sites d'irradiation différents). Dix spectres sont obtenus dans la gamme visible et dix spectres dans la gamme UV du spectromètre à échelle. La moyenne de ces spectres est calculée et le raccord entre les deux gammes est réalisé sur la portion commune, pour $\lambda = 312$ nm. Le spectre moyen obtenu s'étend donc sur une gamme spectrale de 189 à 878 nm avec un rapport signal sur bruit compris entre 50 et 100 suivant la raie considérée.

5.2.5.2 Mesure de la température et de la densité électronique

Les impuretés métalliques sont utiles à l'analyse, car ce sont elles qui permettent une mesure précise de la température. Comme nous l'avons vu au § 3.2.2, au moins deux raies d'un même élément sont nécessaires pour mesurer T . L'hydrogène et le carbone sont donc discrédités. En revanche, le fer et le chrome possèdent de nombreuses raies atomiques et ioniques dans la gamme spectrale étudiée et sont de bons candidats pour la mesure de température. Sachant que leur concentration est faible, et que le plasma a une dimension caractéristique relativement faible, de l'ordre de 0,5 mm, l'auto-absorption de ces raies peut être négligée. Ainsi, le diagramme de Boltzmann peut être utilisé pour mesurer la température : nous mesurons la température à partir des ions et des atomes de fer et chrome.

Les points de mesure s'alignent sur des droites avec des coefficients de régression de plus de 0,95 pour la plupart. Ceci montre que les densités de populations considérées obéissent à la statistique de Boltzmann et sont donc en ETL. Notons que la position des points sur les diagrammes est déterminée avec une incertitude qui

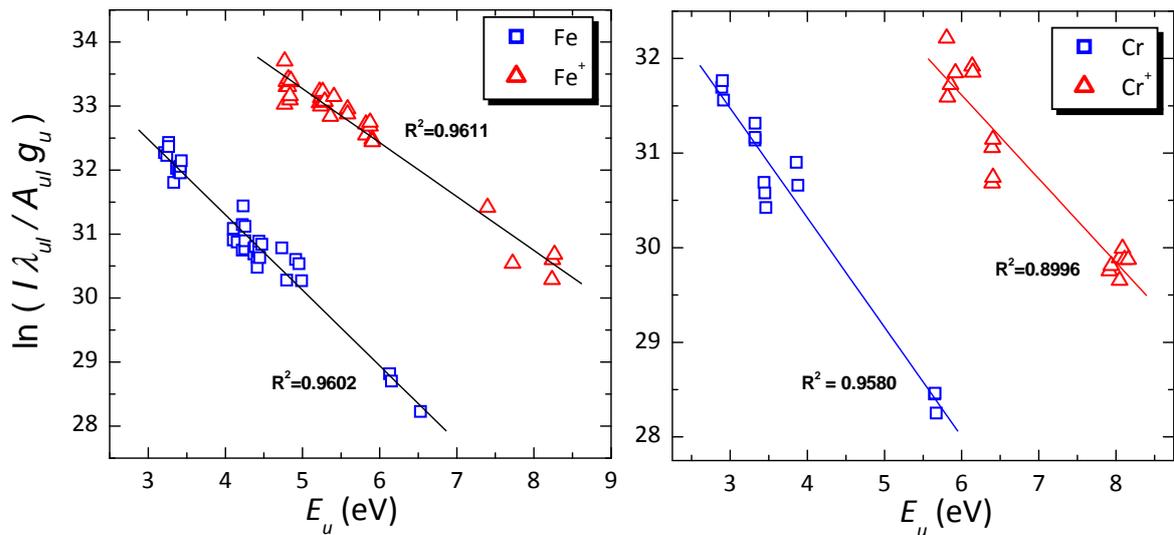


FIG. 5.7 – Diagrammes de Boltzmann du Fe, Fe⁺, Cr et Cr⁺. Les températures déduites sont listées dans le tableau 5.3.

fait intervenir non seulement les incertitudes liées aux données spectroscopiques (de l'ordre de 20%), mais également les incertitudes expérimentales (de l'ordre de 20% également). Celles-ci sont prises en compte dans l'estimation de l'erreur sur la détermination de la température.

TAB. 5.3 – Températures mesurées par diagrammes de Boltzmann de deux impuretés métalliques. La différence entre les températures atomiques et ioniques est due aux gradients dans le panache d'ablation.

Espèce	Température (K)
Fe	9800 ± 300
Cr	10000 ± 600
Fe ⁺	13800 ± 500
Cr ⁺	13100 ± 900

Les températures mesurées à partir des atomes de fer et de chrome sont d'environ 10000 K. Elles sont identiques aux erreurs de mesure près. Les températures mesurées à partir des ions sont similaires et d'environ 13500 K. La précision de mesure par les raies de fer est meilleure que celle par les raies de chrome, ce qui peut en partie s'expliquer par la meilleure qualité des données spectroscopiques dans le cas du fer [99]. La différence de température entre les ions et les atomes est liée à l'existence

de gradients dans le panache d'ablation comme nous l'avons montré au § 5.2.4 : les ions sont situés en périphérie et les atomes émettent au centre du plasma.

Ce résultat a des conséquences directes pour notre analyse. Nous savons à présent que l'hydrogène et le carbone émettent les raies Balmer- α et C I 247,86 nm de la même zone que les ions métalliques. Ainsi, pour utiliser la procédure auto-calibrée, nous devons fixer une température égale à celle des ions.

La densité électronique est mesurée à partir de l'élargissement de la raie H_α : la largeur à mi-hauteur de 2,3 nm correspond à une densité électronique de $3,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique peut être observé sur le graphe du coin haut-droit de la figure 5.8.

5.2.5.3 Mesure de la composition à partir de T_{ion}

Considérons à présent un plasma de température $T = 13500 \text{ K}$, de densité électronique $n_e = 3,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et de densité totale $N_{TOT} = 8,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, composé de carbone, hydrogène, fer, chrome et nickel. Nous négligeons les autres impuretés métalliques observées au § 5.2.3 par souci de simplification. Le calcul de l'équilibre chimique est explicité au § 2.5.4. Le calcul de la luminance spectrale est décrit au § 3.3 et tient compte du transport du rayonnement au sein du plasma. Nous fixons ici une dimension du plasma de 1,2 mm dans la direction d'observation, ce qui correspond à la dimension de la zone émettrice que nous cherchons à simuler, d'après les résultats d'analyse spatio-temporelle (cf. § 5.2.4). Les propriétés du plasma ainsi que sa composition sont listées dans le tableau 5.4. Les erreurs associées aux différentes grandeurs sont discutées au § 5.2.5.4.

Dans la mesure du possible, les raies utilisées dans le calcul sont des raies dont les paramètres Stark sont connus. Ceux-ci sont listés dans le tableau 5.5. Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment, ces paramètres ne sont pas connus pour de nombreuses raies. Pour calculer leur forme spectrale, nous fixons une largeur de Lorentz de 4 pm. La lorentzienne est convoluée avec la gaussienne correspondant à l'élargissement Doppler. L'élargissement Doppler du nickel à 239 nm est de 2,5 pm. Le profil de Voigt résultant est ensuite convolué au profil gaussien de l'appareil, dont la largeur est donnée sur la figure 3.10. Lorsque les paramètres Stark d'une raie sont inconnus, un profil de Lorentz de largeur arbitraire 4 pm est convolué au profil Doppler. Cette valeur d'élargissement permet d'ajuster au mieux le spectre calculé au spectre expérimental. Notons que les raies qui se trouvent dans ce cas ne sont pas les plus pertinentes pour l'analyse mais servent de contrôle.

TAB. 5.4 – Propriétés du plasma en ETL servant au calcul de la luminance spectrale.

Propriété	Valeur	
Température	(13500 ± 1000) K	
Densité électronique	$(3,2 \pm 0,6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	
Densité totale	$(8,1 \pm 6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	
Dimension	(1,2 ± 0,4) mm	
Composition	(% massique)	(% at.)
Carbone	97 ± 2,0	84,2 ± 2
Hydrogène	1,5 ± 0,8	15,5 ± 8
Fer	1,0 ± 0,5	0,2 ± 0,1
Chrome	0,2 ± 0,1	0,04 ± 0,02
Nickel	0,3 ± 0,2	0,06 ± 0,04

La raie de référence, à partir de laquelle l'intensité du spectre calculé est ajustée à celle du spectre expérimental, est la raie C I 247,86 nm.

Les résultats de la modélisation sont présentés sur la figure 5.8 pour plusieurs régions du spectre. Un bon accord calcul/expérience est trouvé pour la raie de carbone atomique, la raie H_{α} et les raies ioniques de fer, de chrome et de nickel. Parmi les raies métalliques, seules celles de fer ionique ont des coefficients Stark connus. La largeur arbitraire de Lorentz semble correctement choisie pour ajuster la forme spectrale des autres raies au spectre expérimental.

Le mauvais accord entre calcul et expérience observé pour les raies atomiques s'explique par le fait que nous avons fondé notre analyse sur les ions, en utilisant une température ionique. Ainsi, la concentration des espèces atomiques et l'émission de ces raies sont réduites.

L'utilisation de deux zones de plasma ayant chacune des températures différentes, une zone centrale de température 10000 K et une zone périphérique de température 13500 K, pourrait améliorer l'accord. Cependant, puisque la densité électronique est mesurée par la raie H_{α} et que celle-ci n'est pas émise dans la région centrale, il n'est pas possible d'estimer correctement la densité électronique dans cette région. Or, comme nous le verrons dans l'étude de la précision de la mesure, la densité électro-

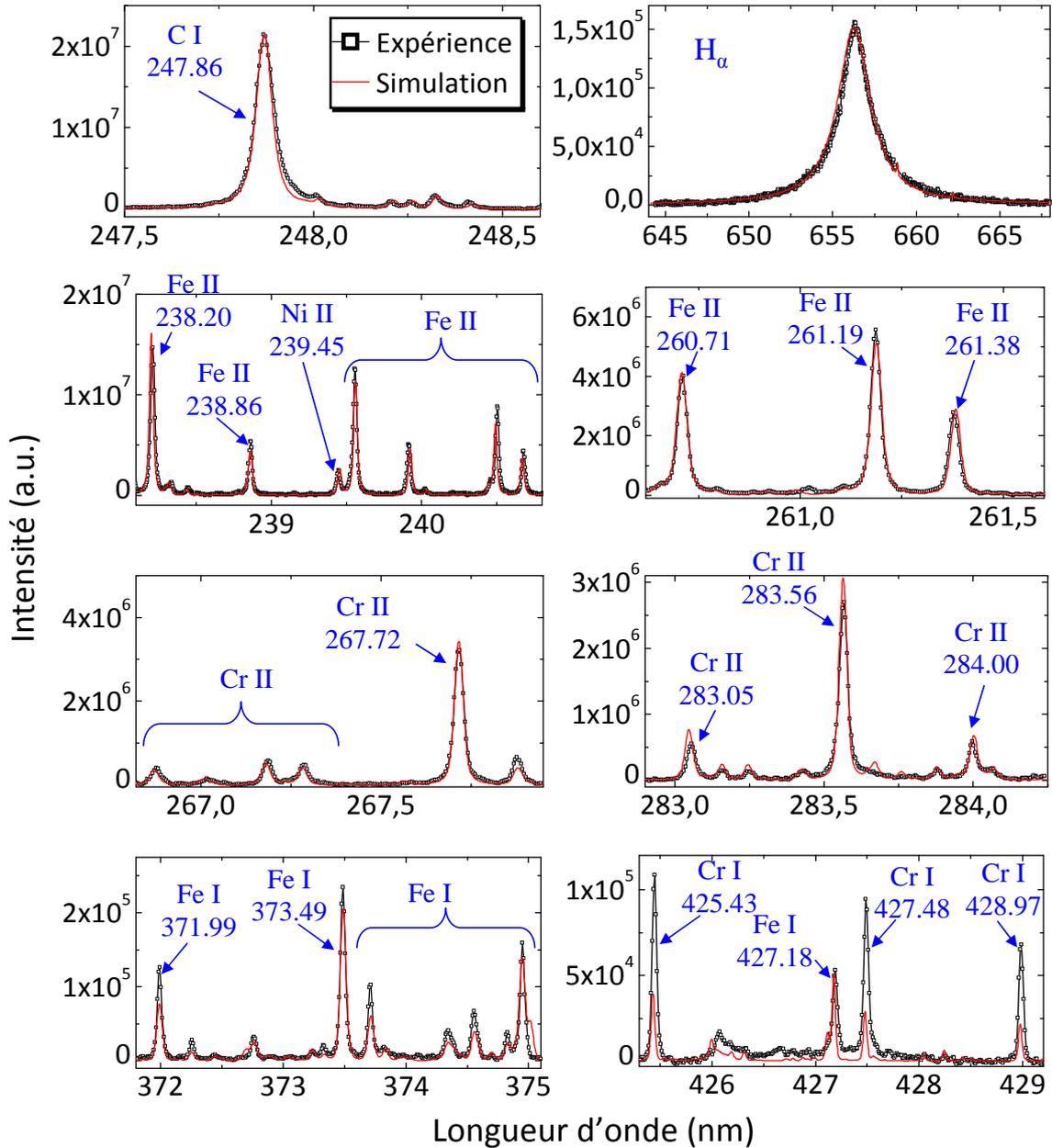


FIG. 5.8 – Comparaison des spectres expérimentaux et calculés pour différentes régions spectrales. La luminance spectrale est calculée à partir d'un plasma de $T = 13500$ K, $n_e = 3,2 \times 10^{17}$ cm^{-3} et $N_{TOT} = 8,1 \times 10^{17}$ cm^{-3} (cf. tableau 5.4). Le spectre calculé est ajusté sur la raie C I 247,86 nm.

TAB. 5.5 – Élargissement Stark w et déplacement Stark d en pm des transitions utilisées dans le calcul de luminance spectrale pour une densité électronique de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Transition	w (pm)	d (pm)	Référence
C I 247,8561	6,9	4,4	[72]
H I 656,29	1000	0,5	[73,77]
Fe II 238,2039	4,5	-	[70]
Fe II 238,8630	4,2	-	[70]
Fe II 240,4887	4,0	-	[70]
Fe II 260,7088	4,6	-	[70]
Fe II 261,1874	4,9	-	[70]
Fe II 261,3825	4,5	-	[70]

nique a une grande influence sur la mesure des concentrations. C'est pourquoi nous n'avons pas réussi à trouver un bon accord lors d'un calcul en deux zones.

Finalement, le rapport des concentrations atomiques d'hydrogène et de carbone déduit à l'aide du tableau 5.4 est de $n_H/n_C = 0,2$.

5.2.5.4 Précision de la mesure

L'estimation de l'erreur commise sur la mesure de concentrations est une tâche difficile. Elle dépend de plusieurs paramètres interdépendants. Tognoni et al. [118] ont proposé un calcul numérique de la précision que l'on peut obtenir dans le cas d'un plasma idéal (uniforme, optiquement mince, stationnaire, en ETL). Deux sources de dégradation des performances de la méthode sont identifiées : les erreurs expérimentales (fluctuations d'intensité, étalonnage en intensité du spectromètre) et les erreurs sur les données spectroscopiques. Ces erreurs engendrent des incertitudes sur la mesure de la température, de la densité électronique, et donc des concentrations relatives. Dans notre cas, une des difficultés est liée à l'auto-absorption de la raie de carbone atomique. Lorsque l'épaisseur optique est supérieure ou égale à 1, l'auto-absorption n'est plus négligeable. Dans les conditions de simulation utilisées, l'épaisseur optique de la raie de carbone est de 3. Ci-dessous sont présentées les conséquences d'erreurs de mesure des paramètres du plasma sur l'erreur de détermination de la composition.

Influence de la température. Nous avons vu que la température est mesurée avec une précision de $\pm 1000 \text{ K}$ environ. Une erreur sur la température a des répercussions

sur l'intensité relative des transitions. L'incertitude est fortement liée aux différences d'énergie des niveaux de provenance des transitions qui ont été choisies pour l'analyse. Ainsi, si la température du plasma est abaissée à 12500 K au lieu de 13500 K, le ratio d'intensité entre Fe II 260,71 nm et C I 247,86 nm est augmenté de 30%, alors qu'il est seulement diminué de 3% entre les raies Fe II 260,71 nm et Ni II 230,30 nm. L'énergie des niveaux de provenance de ces transitions, en tenant compte des énergies d'ionisation, sont de 7,685 eV pour le carbone, 12,74 eV pour le fer et 14,08 eV pour le nickel. Les deux derniers sont du même ordre, ce qui explique le faible écart de 3%. De plus, l'épaisseur optique de la raie de carbone est très sensible à la température : elle est multipliée par 2 lorsque la température passe de 13500 à 12500 K. Notons ici que les conditions expérimentales choisies sont favorables à l'analyse puisqu'elles limitent cette auto-absorption.

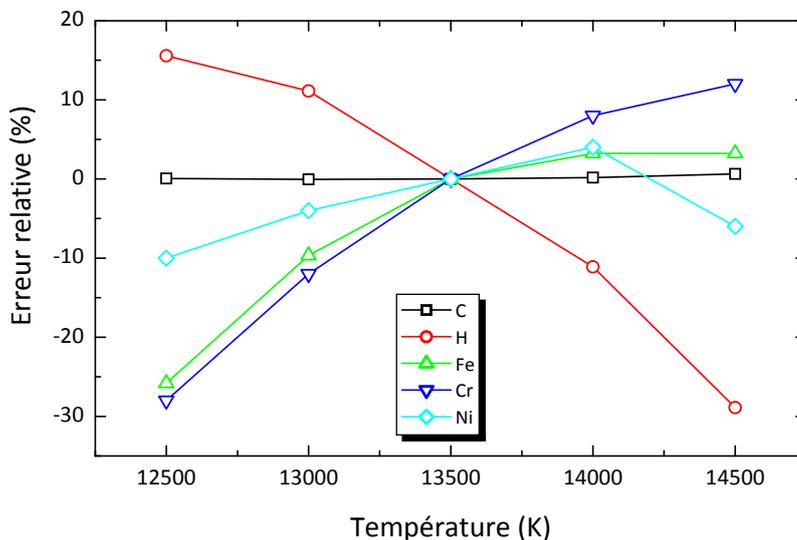


FIG. 5.9 – Erreur relative sur les concentrations mesurées en fonction de la température. Les concentrations de référence sont obtenues avec les propriétés du plasma données dans le tableau 5.4. La raie C I 247,86 nm sert d'ajustement du spectre calculé au spectre expérimental.

Afin d'estimer l'erreur sur les concentrations relatives, nous avons fait varier la température et tenté d'ajuster au mieux le spectre expérimental en modifiant les concentrations relatives. Pour chaque température, l'erreur sur chaque élément est calculée par rapport au cas présenté dans le tableau 5.4. Ceci donne un ordre de grandeur de l'erreur mais puisque les paramètres sont interdépendants, l'estimation reste difficile.

Influence de la densité électronique. De manière générale, l'erreur sur la densité électronique a des répercussions moindres sur la détermination des concentrations que l'erreur sur la température. En effet, la température intervient dans la fonction

exponentielle de la loi de Boltzmann ($e^{-\chi_u/k_B T}$), alors que la densité électronique est exprimée de façon linéaire dans la loi de Saha (éq. 2.16). L'incertitude sur la détermination de n_e par l'élargissement de la raie H_α est évaluée à 20%. C'est l'ordre de grandeur de l'incertitude des modèles théoriques dans cette gamme de densité électronique. Lorsque la densité du plasma augmente, à température constante, le degré d'ionisation diminue, donc la concentration relative de l'espèce atomique augmente par rapport à l'espèce ionique. Notre analyse étant fondée sur l'utilisation de raies ioniques, l'intensité relative de ces dernières diminue lorsque la densité électronique augmente. Ainsi, si la densité électronique est sous-estimée, la concentration des impuretés métalliques est surestimée dans notre calcul. Ceci est valable lorsque les transitions sont optiquement minces ; dans le cas contraire, l'estimation qualitative est difficile et l'étude par le spectre calculé est nécessaire. L'incertitude associée à l'erreur sur la détermination de la densité électronique est estimée à 20% sur la mesure des concentrations.

Influence de la dimension du plasma. La dimension du plasma affecte principalement les raies dont l'épaisseur optique est conséquente (*i.e.* supérieure à 1). En effet, l'épaisseur optique augmente linéairement avec la dimension du plasma (cf. § 2.6). Lors de l'analyse spatio-temporelle, nous avons évalué la dimension de la zone d'émission du carbone, de l'hydrogène et des ions métalliques à $(1,2 \pm 0,4)$ mm pour un délai de 500 ns. L'erreur sur la détermination de cette dimension engendre des erreurs de 30% sur l'épaisseur optique de la raie de carbone. Ces variations mènent à des écarts de 50% sur les valeurs de concentration déduites du spectre calculé.

Sachant que chacune de ces erreurs peut s'ajouter aux autres, nous estimons l'incertitude sur la détermination des concentrations élémentaires à 50% environ, sauf pour le carbone. Pour cet élément qui constitue la matrice du matériau, l'incertitude est beaucoup plus faible, de l'ordre de 2%, car les variations de concentration des autres éléments influent peu sur sa propre concentration. Ces incertitudes sont reportées dans le tableau 5.4. Le rapport des concentrations atomiques d'hydrogène et de carbone déduit de ces analyses est donc $n_H/n_C = 0,2 \pm 0,1$. Les conditions expérimentales sont ici optimales et cette incertitude peut fortement augmenter si la température du plasma diminue. Notons également que nous avons supposé que l'équilibre de Boltzmann s'applique aux densités de population des atomes de carbone et d'hydrogène, mais la vérification de cette hypothèse est difficile. Si elle est infirmée, il faut évaluer l'écart à l'ETL et estimer l'erreur commise.

5.2.6 Étude du rapport isotopique hydrogène/deutérium

5.2.6.1 Intérêt de l'étude de la ségrégation du panache d'ablation

Une des trois hypothèses de base du modèle de calcul des concentrations élémentaires est l'absence de ségrégation dans le panache d'ablation. Cela signifie que les concentrations élémentaires relatives du plasma n'évoluent pas au cours du temps. Or, il est possible que les espèces de masses différentes aient des vitesses différentes. Ainsi, le temps de présence dans le plasma des espèces les plus rapides peut être plus court [119]. D'autre part, les réactions chimiques pendant la durée de vie du plasma ou la condensation (formation d'agrégats) peuvent constituer d'autres formes de ségrégation.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous étudions ici le comportement de l'hydrogène et du deutérium dans un plasma d'ablation laser créé sur une tuile en CFC de Tore Supra. La tuile est extraite du tokamak et a servi à l'opération de la machine, de sorte qu'elle a été au contact du plasma de fusion composé d'hydrogène et de deutérium. Ces deux éléments sont particulièrement adaptés à l'étude du phénomène de ségrégation, car ils possèdent un rapport de masse double tout en ayant des niveaux d'excitation très proches en énergie (cf. tableau 4.1). Ainsi, l'intensité relative de leurs raies n'est pas influencée par la température et la densité électronique du plasma. Les différentes caractéristiques d'expansion de l'hydrogène et du deutérium peuvent donc être facilement déduites par spectroscopie d'émission résolue en temps et en espace. L'existence de l'ETL n'est donc pas nécessaire.

Nous avons vu au chapitre 4 que le déplacement isotopique entre H_α et D_α est de 177 pm. Or la raie Balmer- α est très sensible à l'élargissement par effet Stark, de sorte que lorsque la densité électronique est de l'ordre de $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ou plus, les deux raies ne sont pas résolues. Cependant, si la densité électronique est inférieure à environ $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, il est possible d'observer les deux composantes.

Dans l'expérience qui suit, le laser Nd :YAG de durée d'impulsion 5 ns et de longueur d'onde 1064 nm est utilisé. L'énergie est réglée à 5 mJ, de sorte que la fluence à la surface de l'échantillon soit de $(50 \pm 5) \text{ J cm}^{-2}$. Le spectromètre imageur de résolution 45 pm et le spectromètre à échelle de résolution 60 pm à la longueur d'onde 656 nm sont utilisés pour observer le comportement des deux raies. Afin d'obtenir une densité électronique suffisamment basse, la pression d'argon est réduite : elle varie de 0,5 à 50 mbar.

5.2.6.2 Étude du rapport isotopique résolu spatialement

Afin d'étalonner le système d'imagerie spectrale dans la région de la raie Balmer- α , des images d'un plasma créé par ablation de titane pur sous air sont enregistrées. Le titane est un élément présentant un très grand nombre de raies atomiques et ioniques dans le domaine proche UV – proche IR. L'identification des raies obtenues sur la figure 5.10 à l'aide de la base de données NIST [99] permet d'étalonner l'axe spectrale des images en nombre de pixels par nanomètre. Outre les raies de titane, on distingue également la raie H_α , qui s'explique par la présence d'hydrogène dans l'air ambiant et également dans le matériau. En effet, l'hydrogène étant très léger et de faible rayon atomique, il diffuse facilement dans de nombreux métaux, si bien qu'il est présent en quantité non négligeable dans la cible de titane utilisée.

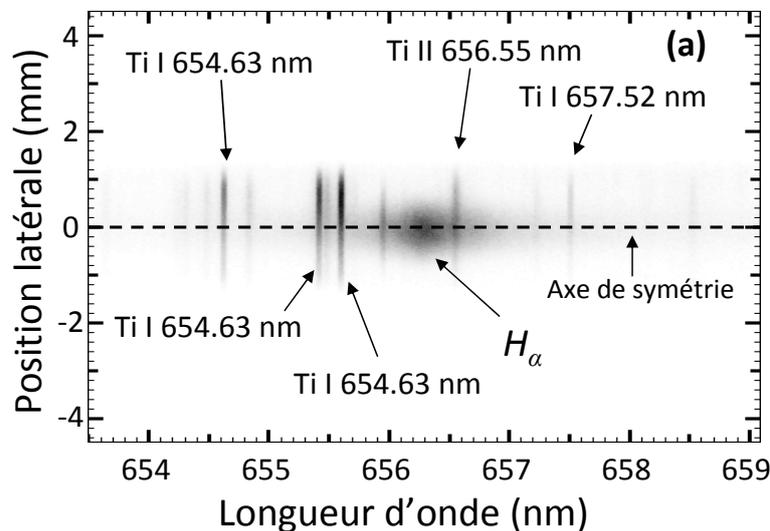


FIG. 5.10 – Étalonnage du spectromètre imageur à l'aide de raies spectrales d'un plasma d'ablation laser de titane pur.

La profondeur d'ablation par impulsion de l'échantillon en CFC de Tore Supra a été mesurée au microscope optique en utilisant le protocole décrit au § 4.2.1. Les valeurs obtenues pour différentes pressions sont répertoriées dans le tableau 4.2. Notons que la pression a une grande influence sur le processus d'ablation et que l'écrantage de l'impulsion laser par le plasma – qui augmente avec la pression – réduit fortement le volume ablaté.

Un exemple de séries d'images caractérisant l'intensité spectrale en fonction de l'expansion latérale du plasma est présenté sur la figure 5.11. La hauteur d'observation est de 1 mm au-dessus de la surface et la pression d'argon est de 5 mbar. Étant donné que le plasma émis dans ces conditions de pression est peu lumineux et a une durée

de vie courte, il est nécessaire d'optimiser la collection du signal. Les images sont obtenues en accumulant sur la caméra le signal de 120 évènements d'ablation, répartis en 5 impulsions laser sur 24 sites. La durée de la porte d'acquisition est de 50 ns. L'échelle de couleur est adaptée à chaque image ; on ne peut donc pas comparer leurs intensités relatives, mais ceci a été fait au § 4.2.2. Nous reviendrons sur l'interprétation de ces images.

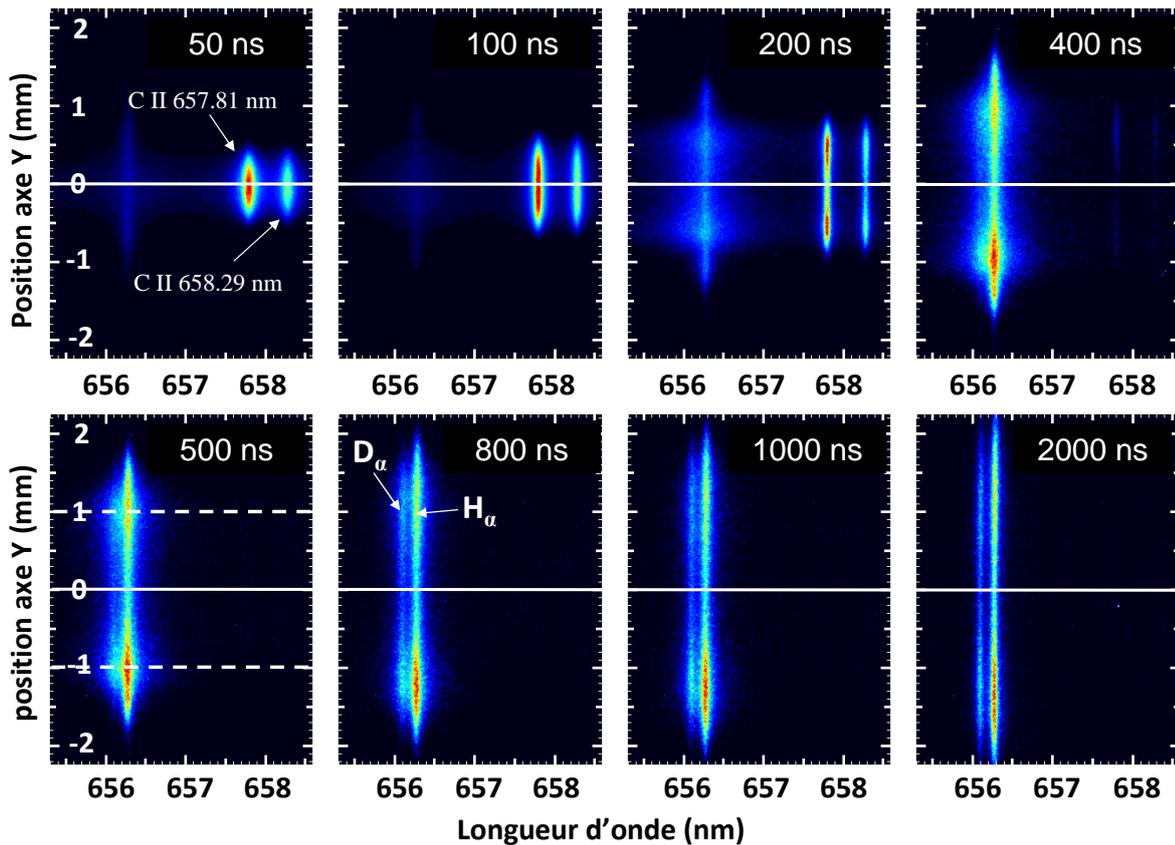


FIG. 5.11 – Intensité en fonction de la position latérale et de la longueur d'onde d'une tranche horizontale de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur d'un plasma produit par ablation laser d'un échantillon en CFC de Tore Supra. La hauteur d'observation est de 1 mm au-dessus de la surface. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$, $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ et $F = 50 \text{ J cm}^{-2}$ sous 5 mbar d'argon.

A partir de chaque image, un spectre est calculé en moyennant une région de 1 mm de rayon centrée sur l'axe de symétrie du plasma. Cette zone est indiquée par les traits hachurés sur l'image obtenue à un délai de 500 ns de la figure 5.11. Le spectre déduit de cette image est présenté sur la figure 5.12. Afin de déduire de façon quantitative le rapport entre les intensités de deutérium et de l'hydrogène, nous utilisons la procédure de calcul de radiance d'un plasma en ETL décrite au 3.3. Les paramètres ajustables sont la température, la densité électronique et les concentrations relatives des deux éléments. En les faisant varier, nous ajustons le spectre calculé au

spectre expérimental. Dans l'exemple donné, la température est fixée à 10^4 K et la densité électronique est de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. La concentration atomique de deutérium est de $34\% \pm 2\%$. Le fait que l'ETL ne soit pas atteint dans ces conditions, en raison de la densité électronique trop faible, ne met pas en défaut les résultats. La procédure n'est utilisée dans ce cas que pour déterminer la forme spectrale des raies et la contribution relative des deux isotopes.

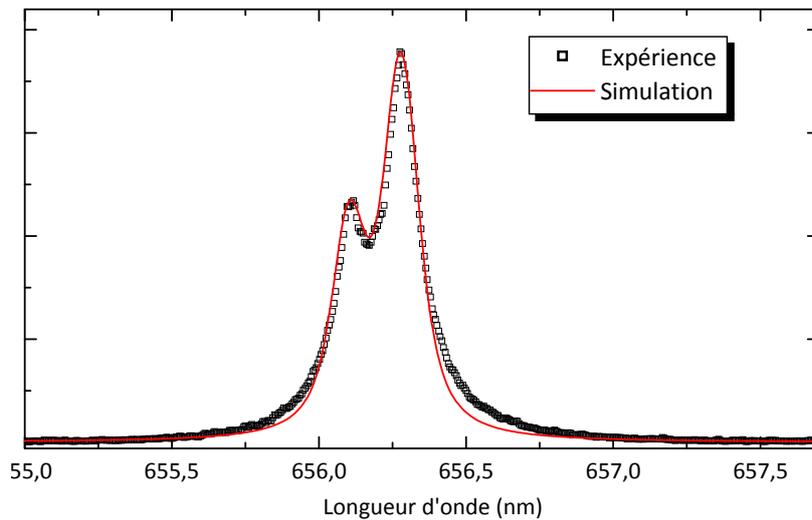


FIG. 5.12 – Spectre obtenu à partir de l'image spectrale de délai 500 ns de la figure 5.11 en moyennant l'intensité sur une zone de 2 mm d'épaisseur centrée sur l'axe de symétrie. La zone est indiquée par les traits hachurés sur la figure 5.11.

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'homogénéité de l'échantillon en mesurant le rapport isotopique des intensités $\eta_I = I_D / (I_H + I_D)$ sur 30 sites aléatoirement répartis sur la surface. Le rapport est obtenu à partir d'images acquises avec un délai de 700 ns et une durée de porte de 2 μs . Les fluctuations sont de l'ordre de 8%.

Ensuite, ce rapport isotopique a été mesuré en fonction du nombre d'impulsions laser sur un même site d'irradiation. Afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit, nous définissons une matrice de 20 sites d'irradiation ; lors d'une acquisition, le laser délivre une impulsion sur les 20 sites puis revient à sa position initiale. Le délai est de 700 ns et la durée de la porte d'acquisition est de 2 μs . Les résultats de cette analyse, couplés à l'étude de la profondeur des cratères, sont présentés sur la figure 5.13.

Notons que la proportion de deutérium diminue de moitié en 5 impulsions, ce qui correspond à une profondeur de 10 μm . Pour le reste de l'étude, le nombre d'impulsions par site a été fixé à 5 de façon à limiter la variation en profondeur du rapport isotopique.

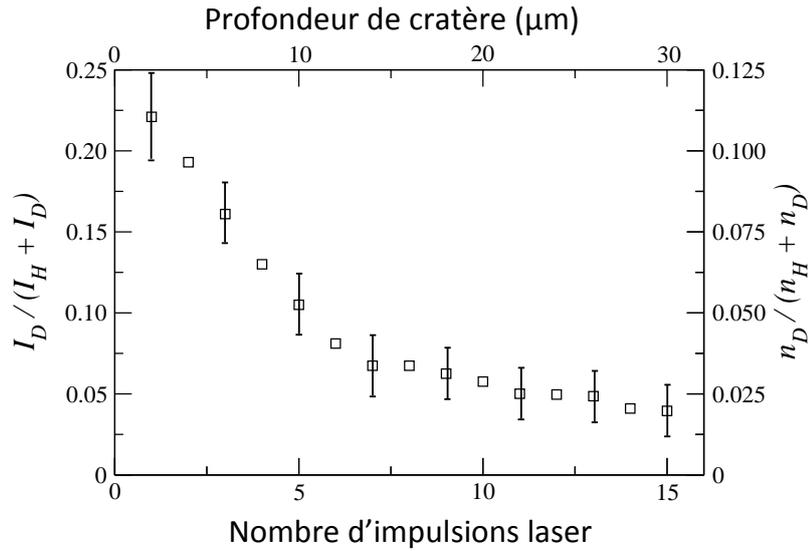


FIG. 5.13 – Rapport isotopique en intensité (échelle de gauche) et rapport isotopique en concentration (échelle de droite, cf. équation 5.1) en fonction du nombre d'impulsions laser et de la profondeur.

Revenons à présent sur les images spectrales de la figure 5.11. Dans les 300 premières nanosecondes, deux raies ioniques du carbone, C II 657,81 nm et C II 658,29 nm, sont observées et disparaissent après 400 ns. Ces deux raies, impliquant des niveaux d'excitation d'énergie élevée, ont déjà été observées lors de précédentes analyses et traduisent une température du plasma élevée. Par la suite le plasma est trop froid pour pouvoir les observer. On peut noter la présence des raies Balmer- α dès 50 ns mais leur intensité est masquée par les raies de carbone ionique. A partir de 200 ns, les intensités relatives des raies Balmer- α et de carbone ionique deviennent comparables. La distribution spatiale met en évidence deux régions d'intensité plus élevée et réparties de part et d'autre de l'axe de symétrie. Dans ces régions, la raie est plus large spectralement, ce qui traduit une densité électronique plus élevée. Ces observations sont cohérentes avec l'évolution temporelle présentée au § 4.2.2 : il s'agit de la périphérie latérale du plasma qui est en contact avec le gaz environnant, dans laquelle les collisions et donc l'intensité sont plus importantes. A partir de 400 ns, la densité électronique a suffisamment diminué pour pouvoir distinguer les deux composantes de la raie : H_α et D_α . La mesure de η_I est alors possible. Notons que l'instant à partir duquel la mesure est possible dépend bien sûr de la pression : plus la pression est basse, moins le plasma est dense et plus tôt les deux raies sont distinguées.

La figure 5.14 représente l'évolution temporelle de l'intensité de H_α et D_α durant l'ablation de la tuile de CFC pour 1, 2 et 5 mbar. L'intensité a été calculée à partir des images spectrales acquises à 1,5 mm au dessus de la surface de l'échantillon. Les

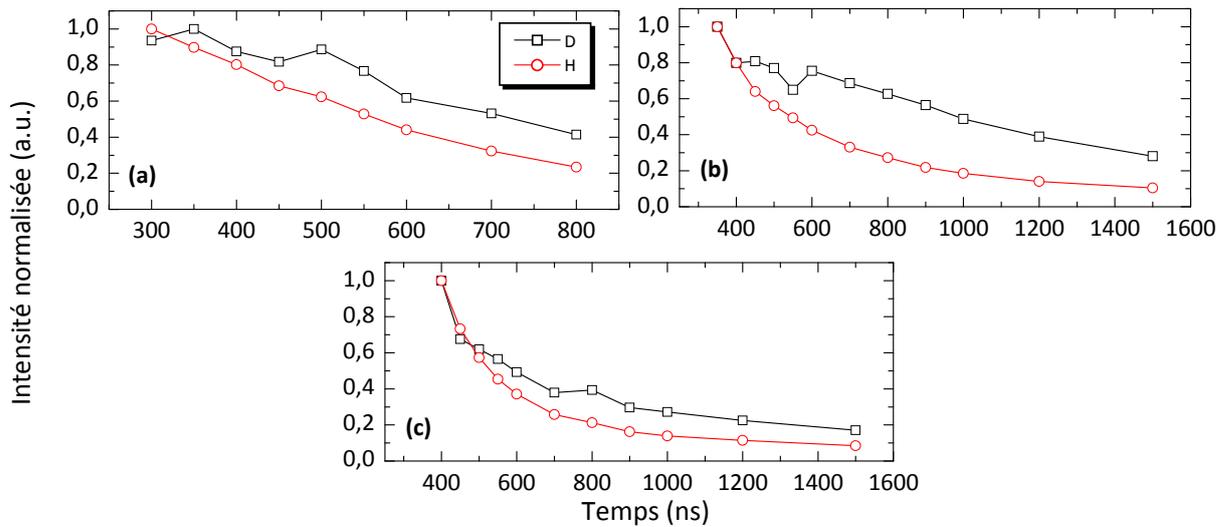


FIG. 5.14 – Intensités normalisées de H_α et D_α en fonction du temps lors d’ablation d’une tuile en CFC de Tore Supra sous argon à 1 mbar (a), 2 mbar (b) et 5 mbar (c). La hauteur d’observation est de 1.5 mm au-dessus de la surface. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau = 5$ ns, $\lambda = 1064$ nm, $F = 50$ J cm $^{-2}$, sous 5 mbar d’argon.

intensités en fonction du temps ont été normalisées par rapport à leurs valeurs maximales de façon à mieux comparer leurs évolutions relatives. L’expansion ayant lieu à faible pression, le panache s’étend rapidement et les intensités des deux raies diminuent rapidement. Sous 1 mbar, la durée de vie du plasma est plus courte et le signal a pu être mesuré jusqu’à 700 ns uniquement. Inversement, sous 2 mbar et 5 mbar, les mesures ont pu avoir lieu jusqu’à 1500 ns.

Pour chaque pression, nous pouvons observer que l’intensité relative de D_α est supérieure à celle de H_α . Le plus grand écart entre les deux évolutions apparaît pour une pression de 2 mbar et un délai variant de 500 à 1500 ns. Cet écart est attribué à la différence de masse atomique. A énergies cinétiques égales, l’hydrogène est caractérisé par une vitesse d’expansion plus élevée que celle du deutérium qui est deux fois plus lourd. Ainsi, il s’échappe plus rapidement des zones chaudes du plasma et du volume d’observation, ce qui a pour conséquence de réduire l’intensité mesurée par rapport à celle du deutérium.

A partir du profil temporel d’intensité des deux raies, l’évolution du rapport isotopique est calculée et présentée sur la figure 5.15. Dans chaque cas, la proportion de deutérium augmente au cours du temps, ce qui est attribué au fait que le deutérium, plus lourd, reste plus longtemps dans les zones chaudes du plasma et dans le volume d’observation que l’hydrogène. Lorsque le délai par rapport à l’impulsion augmente,

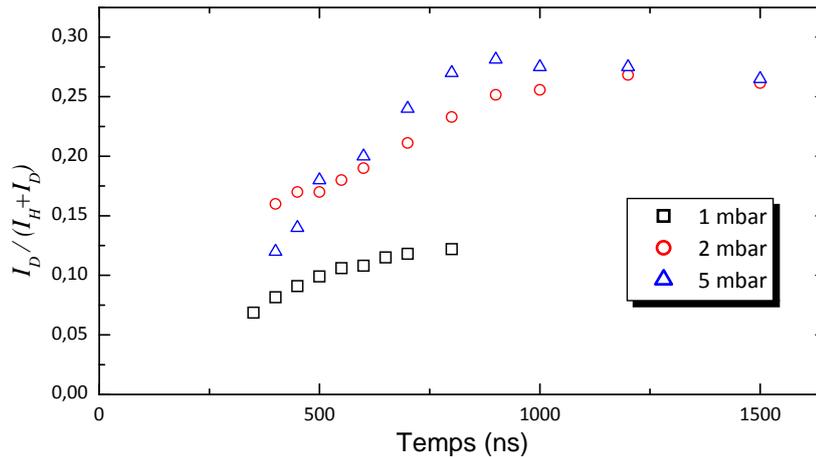


FIG. 5.15 – Évolution temporelle du rapport d'intensité $\eta_I = I_D / (I_H + I_D)$ pour trois pressions différentes.

la mesure de la proportion de deutérium est donc surestimée par rapport à la proportion initiale – et donc par rapport à celle du matériau. Pour des délais supérieurs à la microseconde, le rapport devient constant. Ceci est dû au fait que le gaz environnant freine l'expansion de la vapeur ablatée, ce qui tend à uniformiser la distribution des espèces dans le panache. L'effet d'uniformisation est d'ailleurs particulièrement prononcé lors de l'ablation sous la pression la plus élevée (5 mbar d'argon).

Le rapport mesuré sous 1 mbar d'argon est plus faible que celui mesuré pour les pressions plus élevées. Ceci est dû au fait que la profondeur d'ablation dépend de la pression et que le rapport isotopique varie en fonction de la profondeur. Chaque point de mesure de la figure 5.15 a été obtenu l'aide de 5 impulsions par site, correspondant à des profondeurs différentes suivant la pression. Or, comme l'indique la figure 5.13, le rapport isotopique diminue en fonction de la profondeur. Ainsi, le rapport mesuré sous 1 mbar est moyenné sur une profondeur plus grande que sous 2 ou 5 mbar, ce qui conduit à une abondance relative de deutérium plus faible.

Le rapport η_I concerne l'évolution des intensités des raies, mais pas des concentrations relatives d'hydrogène et de deutérium dans le matériau. Puisque les deux isotopes ont des propriétés physiques similaires, leur abondance relative ne devrait pas être modifiée durant le processus d'ablation. En d'autres termes, nous pouvons supposer que le rapport des intensités, mesuré tôt dans la durée de vie du panache, donc lorsque l'effet de ségrégation est limité, est proche du rapport des concentrations dans l'échantillon. A partir de l'allure des courbes de la figure 5.15, il est possible d'estimer le rapport initial correspondant au rapport des concentrations. Le profil en profondeur de η_I de la figure 5.13 a été mesuré sous 5 mbar d'argon, avec un délai de 700 ns et une durée de porte d'acquisition de 2 μ s, c'est à dire lorsque une partie

de l'hydrogène s'est déjà échappée du volume d'observation. Le rapport en concentration $\eta_C = n_D/(n_H + n_D)$ dans le matériau est donc lié au rapport en intensité η_I de la façon suivante :

$$\eta_C = \beta \eta_I \quad (5.1)$$

Nous avons estimé le coefficient β à 0,5 dans les conditions de mesure de la figure 5.13, en extrapolant aux délais courts l'évolution temporelle du rapport isotopique sous 5 mbar de la figure 5.15. L'incertitude sur cette extrapolation et donc sur le coefficient β est de l'ordre de 50%. L'échelle secondaire en ordonnées de la figure 5.13 indique alors la valeur du rapport en concentration.

5.2.6.3 Étude du rapport isotopique sur spectre intégré spatialement

L'évolution temporelle de η_I a également été réalisée avec le système optique utilisant le spectromètre à échelle (configuration classique de mesure LIBS). Étant donné que la collection de l'émission du plasma se fait par imagerie d'une zone d'observation qui englobe la totalité du volume du plasma, il n'y a pas de résolution spatiale dans les spectres observés. La totalité du volume du plasma est observée, nous nous attendons alors à ce que l'effet de ségrégation soit plus faible, car l'intensité des raies est moyennée sur tout le volume du plasma. De plus, l'angle d'observation est de 15° par rapport à la normale alors qu'il est de 90° avec le système d'imagerie spectrale.

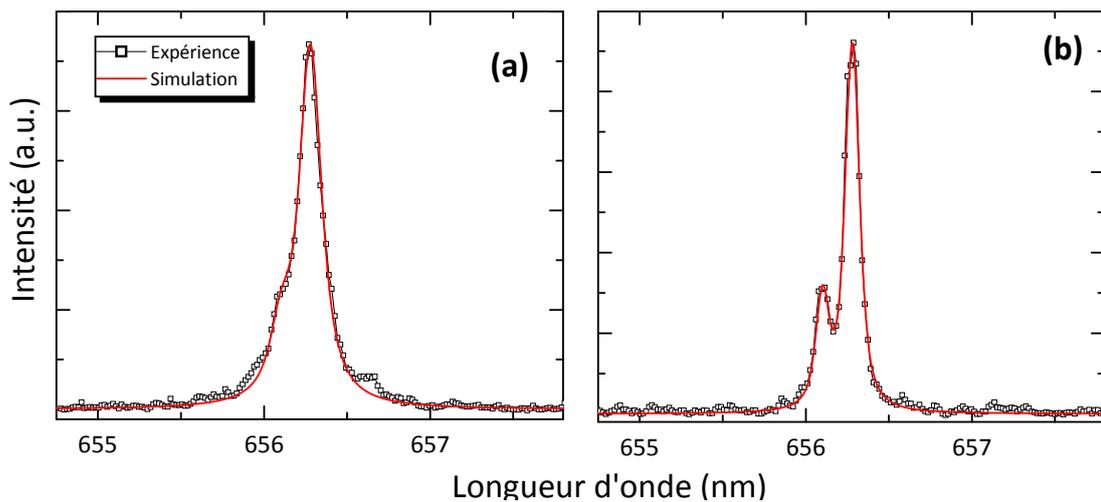


FIG. 5.16 – Spectres obtenus avec le spectromètre à échelle durant l'ablation laser de CFC sous 5 mbar d'argon. Le délai et la durée de la porte d'acquisition sont de 400 et 500 ns (a), et 800 ns et 10 μ s (b). Les rapports η_I mesurés sont $0,15 \pm 0,03$ (a) et $0,22 \pm 0,03$ (b).

Le spectromètre à échelle étant beaucoup moins sensible que le spectromètre imageur, nous avons dû augmenter le temps d'acquisition du détecteur ICCD et le nombre

d'impulsions : 200 réparties sur 40 sites d'irradiation. Deux spectres sont présentés sur la figure 5.16, obtenus sous pression de 5 mbar avec un délai de 400 ns et une durée de porte de 500 ns pour le (a), et un délai de 800 ns et une porte de 2 μ s pour le (b). La modélisation de ces spectres permet de déduire un rapport de $0,15 \pm 0,03$ à 400 ns et $0,22 \pm 0,03$ à 800 ns. L'effet de ségrégation est donc observé : la proportion relative de deutérium augmente au cours du temps. Cependant, le rapport obtenu à 800 ns est plus faible que celui mesuré dans les mêmes conditions par imagerie spectrale. Cette réduction de l'effet de ségrégation s'explique par la différence des volumes d'observation dans les deux cas. La ségrégation est réduite lorsque le plasma est observé dans sa totalité.

5.2.6.4 Conclusions sur la détermination du rapport isotopique

L'étude spatio-temporelle du panache d'ablation sous pression réduite d'argon a permis d'observer les raies H_α et D_α , et de mettre en évidence un effet de ségrégation dans le panache d'ablation. Cet effet, dû à la différence de masse atomique entre les différentes espèces, contribue à surestimer la proportion des espèces les plus lourdes. Une erreur de 50% sur la détermination du rapport en concentration est obtenue dans le cas de l'hydrogène et du deutérium. Elle peut être en partie corrigée en connaissant l'évolution temporelle du rapport isotopique. Cependant, lorsqu'on considère des espèces ayant des masses très différentes, la ségrégation est plus forte et l'incertitude augmente. L'effet de ségrégation est tout de même réduit lorsque l'on observe le volume global du plasma (ce qui est le cas dans un tokamak), et devrait fortement diminuer lorsque la pression est augmentée, en raison du confinement par le gaz qui induit une homogénéisation plus rapide du panache d'ablation.

La détermination du rapport isotopique n'est possible que lorsque la densité électronique est faible. Nous avons donc choisi de baisser la pression, mais cela nous éloigne des conditions optimales pour la mesure de la concentration relative de l'hydrogène dans le matériau que nous avons vue précédemment. Une autre possibilité est de déclencher l'acquisition du spectre avec un délai suffisamment grand par rapport à l'impulsion laser. Or, à 500 mbar, le rapport signal sur bruit est trop faible pour être exploitable lorsque le plasma est en fin de vie. Une équipe japonaise [120] est arrivée à montrer la possibilité de mesurer le rapport isotopique D/H sous pression atmosphérique lors de l'analyse d'un plasma initié dans un mélange de vapeur d'eau distillée et d'eau lourde, mais l'application à notre cas semble délicate car l'énergie laser de 120 mJ et la fluence résultante sont trop élevées.

5.3 Matériau à base de tungstène

La dernière partie de l'analyse quantitative concerne les matériaux à base de tungstène, étant donné que cet élément sera choisi pour les CFP d'ITER. La masse atomique et les potentiels d'ionisation du tungstène sont donnés dans le tableau 5.6. Des spectres de tungstène pur (Good Fellows, pureté à 99,95%) ont été acquis avec le spectromètre à échelle dans les conditions suivantes : $\lambda_{las} = 266 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$, $F_{las} = 25 \text{ J cm}^{-2}$, sous 500 mbar d'argon.

TAB. 5.6 – Masse M en unités de masse atomique et potentiels d' $i^{\text{ème}}$ ionisation E_i du tungstène.

M (u.m.a.)	E_{ion}^0 (eV)	E_{ion}^1 (eV)	E_{ion}^2 (eV)	E_{ion}^3 (eV)	E_{ion}^4 (eV)
183,85	7,8644	16,367	26,025	38,214	51,592

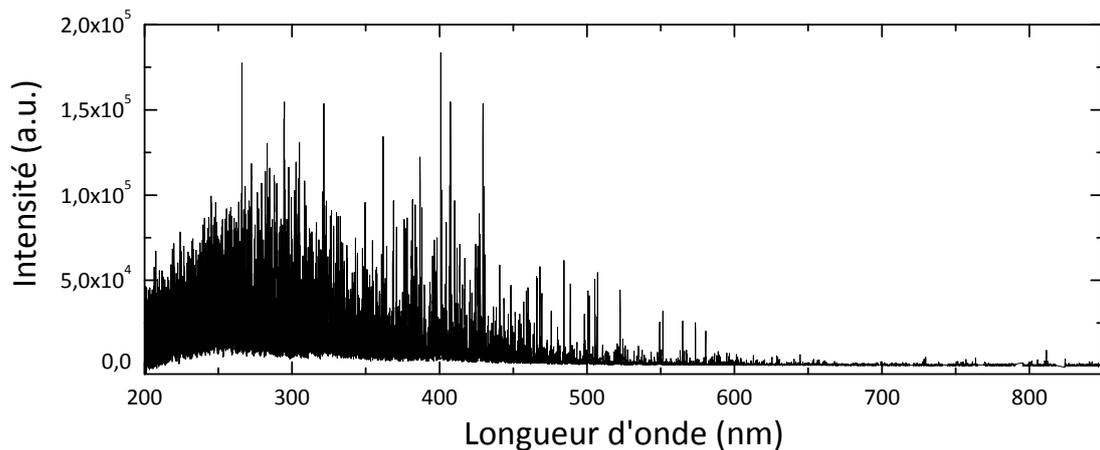


FIG. 5.17 – Spectre de tungstène pur acquis avec le spectromètre à échelle.

Le spectre présenté sur la figure 5.17 montre que le nombre de raies accessibles sur la gamme 200-850 nm est très grand. Il y a beaucoup d'interférences entre les raies et elles sont généralement très peu élargies. L'étude temporelle des spectres intégrés spatialement a mis en évidence un fond continu intense qui reste présent après 1 μs dans nos conditions expérimentales. Ceci gêne fortement la mesure, car dans notre approche, nous cherchons à utiliser des transitions élargies par effet Stark provenant de niveaux d'énergies élevés de façon à limiter l'auto-absorption. Or, les conditions propices à l'observation de ces raies se trouvent généralement dans les premiers instants de la vie du plasma, lorsque la densité électronique et la température sont toutes deux élevées.

Les données spectroscopiques des transitions du tungstène sont parfois manquantes ou données avec une faible précision. Par exemple, dans la base de données NIST, sur 5478 raies atomiques répertoriées dans la gamme 250 - 700 nm, seules 452 sont données avec la probabilité de transition (coefficient A en s^{-1}). De plus, aucun de ces coefficients n'est donné avec une précision meilleure que 10%. Par ailleurs, à notre connaissance, aucune donnée concernant les paramètres Stark du tungstène atomique et une fois ionisé n'a été reportée dans la littérature. Ceci illustre les difficultés d'une analyse spectroscopique dépendant fortement de ces données. Le spectre comporte un très grand nombre de raies, et nombre d'entre elles ne sont pas identifiées à l'aide des bases de données NIST ou Kurucz.

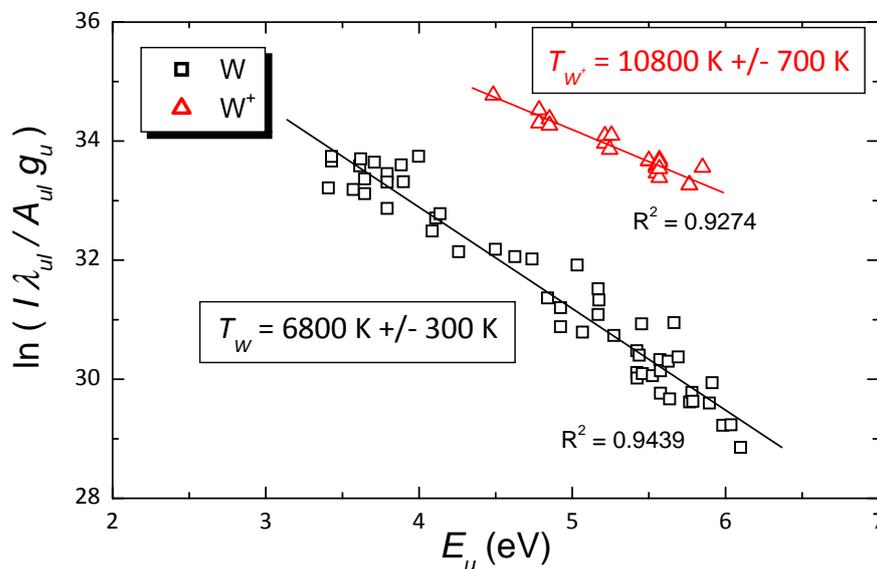


FIG. 5.18 – Diagrammes de Boltzmann du tungstène atomique et une fois ionisé. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$, $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ et $F = 25 \text{ J cm}^{-2}$ sous 500 mbar d'argon

Dans un premier temps, puisque les paramètres Stark ne sont pas disponibles, nous avons supposé le plasma optiquement mince et mesuré la température à l'aide de diagrammes de Boltzmann. Les régressions linéaires obtenues ont des coefficients de corrélation supérieurs à 0,92, ce qui laisse penser que l'ETL est établi dans ces conditions expérimentales. Les températures atomique et ionique diffèrent d'environ 4000 K. Remarquons que ces deux températures sont bien inférieures à leurs analogues respectives déduites des échantillons en CFC. Ceci est dû aux fluences différentes utilisées qui sont dans un rapport de 4. Notons que sur ces spectres, la raie H_{α} n'a pas pu être mise en évidence.

Des études ont été menées dans le but de déterminer la densité électronique du plasma. Deux raies atomiques, plus larges que la moyenne, ont été identifiées, mais les

données spectroscopiques de NIST et Kurucz sont en désaccord. La raie W I 549.23 nm n'est pas répertoriée dans la base de données NIST et la raie W I 507.15 nm n'est pas répertoriée dans la base de données de Kurucz. Si les paramètres Stark de ces raies sont déterminés, alors elles peuvent être utilisées dans la procédure autocalibrée pour mesurer la densité électronique.

Afin d'estimer en première approximation l'élargissement Stark de ces deux raies, un échantillon de tungstène contenant de l'aluminium a été analysé par LIBS. L'aluminium présente des transitions atomiques de résonance (Al I 394.40 nm et Al I 396.15 nm) fortement élargies. Malheureusement, ces raies sont également fortement auto-absorbées, de sorte que la détermination de la densité électronique par cette approche est très difficile voire impossible.

Un échantillon de tungstène contenant du carbone et de l'hydrogène a finalement été utilisé pour estimer l'élargissement des deux raies de tungstène. La densité électronique est mesurée par l'élargissement de H_{α} . Dans nos conditions expérimentales, la largeur de la raie W I 507.15 nm (respectivement W I 549.23 nm) est d'environ 90 pm (respectivement 85 pm) pour une densité électronique de $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ces résultats donnent un ordre de grandeur de l'élargissement mais ne correspondent pas à une mesure précise, principalement dû au fait que le spectre est intégré spatialement. Pour effectuer une mesure plus précise, il est nécessaire d'avoir accès à la résolution spatiale du panache d'ablation afin de trouver une zone où les raies d'hydrogène et de tungstène atomique sont émises simultanément. Dans ces conditions, la densité électronique et l'élargissement de la raie de tungstène peuvent être correctement mesurés simultanément.

Des études complémentaires avec des échantillons contenant une quantité connue d'hydrogène ou de deutérium pourraient permettre de progresser sur la détermination de la concentration d'hydrogène dans ce métal.

5.4 Conclusion

L'analyse des spectres de plasma produit par laser sur les échantillons de Tore Supra a été réalisée. La connaissance de l'évolution spatio-temporelle du panache d'ablation a permis de mettre en évidence un fort gradient de température dirigé du centre vers la périphérie du panache d'ablation. Ainsi, les espèces ayant un potentiel d'ionisation élevé émettent dans la zone périphérique, de température 13500 K, alors que les espèces de faible potentiel d'ionisation se trouvent dans le cœur du panache,

où la température est de 10000 K. La modélisation des spectres intégrés spatialement (conditions expérimentales typiques de la technique LIBS) est donc réalisée avec une température correspondant à la périphérie du plasma. Un rapport de concentrations atomiques $n_H/n_C = 0,2 \pm 0,1$ est déduit des analyses. L'incertitude est difficile à estimer car les sources d'erreur sont nombreuses et interdépendantes. Grâce à l'étude paramétrique menée au chapitre 4, les conditions choisies pour l'analyse quantitative sont optimales : la densité électronique est suffisamment élevée pour valider le critère de Mc Whirter sur l'ETL, la température élevée permet d'observer les raies de carbone et hydrogène avec un bon rapport signal sur bruit et l'auto-absorption de cette dernière est fortement diminuée. Un écart à ces conditions, notamment une température plus basse, engendre de fortes erreurs sur la détermination des concentrations.

Le fait que l'hydrogène et le carbone ne soient détectables que par une seule transition rend l'hypothèse d'un équilibre de Boltzmann des densités de population difficile à vérifier pour ces éléments. Le temps caractéristique d'établissement de l'ETL pour les métaux est de l'ordre de la nanoseconde, mais il est de quelques dizaines de μ s pour l'hydrogène. Or, la mesure est faite sur une durée près de 100 fois plus courte, ce qui laisse penser que l'écart à l'ETL peut être important. Cependant, le critère de Mc Whirter est vérifié pour l'hydrogène et le carbone et le calcul de la luminance spectrale présente un bon accord avec le spectre expérimental pour ces deux raies. Des études approfondies sur la validité ou l'écart par rapport à l'ETL sont nécessaires pour conclure sur cette question.

Pour étudier le rapport isotopique, il est nécessaire d'abaisser la pression à quelques mbar voire dizaines de mbar. Dans ce cas, la ségrégation du panache est mise en évidence, en raison de la différence de masse entre les deux isotopes. Lors de la mesure, cet effet tend à surestimer la proportion de l'espèce la plus lourde et mène à des erreurs sur la détermination du rapport des concentrations de l'ordre de 50%. La prise en compte de cet effet permet de réduire l'erreur commise. Notons que dans les conditions de l'analyse à l'ETL, la pression de 500 mbar est suffisamment élevée pour limiter l'effet de ségrégation dû aux différences de masse atomique : le carbone, l'hydrogène/deutérium et les ions métalliques émettent de la même zone du panache d'ablation.

Concernant les matériaux à base de tungstène, la principale difficulté de l'analyse autocalibrée vient du manque de données spectroscopiques et du manque de fiabilité associée à ces données. En effet lorsque les données spectroscopiques sont disponibles, comme dans lors de l'analyse de l'aluminium ou d'alliages de cuivre, l'analyse autocalibrée fournit des résultats [83, 121, 122]. Les métaux sont plus facilement ex-

cités et ionisés que les éléments à fort potentiel d'ionisation et le plasma créé dans les conditions typiques d'analyses LIBS satisfait les hypothèses de la méthode auto-calibrée. Le tungstène atteint l'ETL avec des températures moins élevées que celles des impuretés métalliques dans les tuiles en CFC. Les raies observées sont très nombreuses et interfèrent entre elles. De plus, leur profil spectral est peu élargi, de sorte qu'une raie candidate pour la mesure de la densité électronique est difficile à déterminer. Des études avec des échantillons contenant de l'hydrogène ou du deutérium sont nécessaires pour approfondir l'analyse.

Notons qu'au vu des difficultés concernant les bases de données, une analyse par courbes de calibration utilisant des échantillons de tungstène avec hydrogène implanté, de compositions connues, est une voie à explorer pour cette application.

Chapitre 6

Analyses LIBS résolues en profondeur

Sommaire

6.1	Description des échantillons	132
6.2	Dispositifs expérimentaux	133
6.3	Mesures de la profondeur d'ablation	134
6.3.1	Échantillon A	134
6.3.2	Échantillon B	135
6.4	Choix des raies analytiques	136
6.5	Analyse de l'échantillon A : W sur Mo sur Ti	137
6.6	Effet de la nature et la pression du gaz environnant	139
6.7	Analyse de l'échantillon B : W + C sur Ti	141
6.8	Analyse de l'échantillon W + D	142
6.9	Conclusion	144

Nous abordons dans ce chapitre l'analyse en profondeur par la technique LIBS. Est-il possible de dresser le profil de la concentration d'hydrogène en fonction de la profondeur du matériau ? Quelle résolution en profondeur peut-on obtenir ? Pour répondre à ces questions, des études sont menées sur des échantillons métalliques multicouches, représentatifs du type de matériaux présents dans ITER. Le but des expériences est de tracer le profil en profondeur des concentrations élémentaires des échantillons à partir des spectres LIBS. Les échantillons ayant été préalablement caractérisés par spectroscopie de décharge lumineuse à détection optique, il est alors possible de comparer les résultats et de déduire la résolution en profondeur obtenue par l'analyse LIBS. Une étude paramétrique est nécessaire pour déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir la meilleure résolution en profondeur. L'influence des conditions d'irradiation (longueur d'onde, fluence et géométrie du faisceau laser) et du gaz environnant est étudiée en menant des expériences LIBS au laboratoire LP3 et au laboratoire LILM du CEA de Saclay.

6.1 Description des échantillons

Deux échantillons multicouches (A et B) sont analysés. Ils consistent tous deux en un substrat de titane de dimensions $30 \times 23 \times 2,5 \text{ mm}^3$, poli avec du papier en carbure de silicium de grain 400. Deux couches minces ont été déposées sous atmosphère d'argon pur. La photographie de l'échantillon A est présentée sur la figure 6.1.

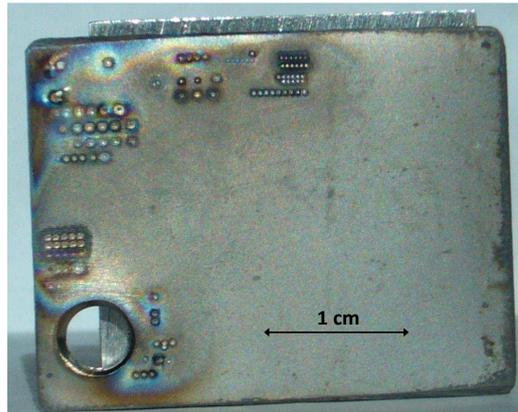


FIG. 6.1 – Photographie de l'échantillon A après analyses LIBS.

Ils ont été préalablement caractérisés par spectroscopie de décharge lumineuse à détection optique, ou *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* (GD-OES) par Dr. C. Ruset du *National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics de Bucarest* (Roumanie). Cette technique consiste à introduire de l'argon à faible pression entre une anode et l'échantillon qui sert de cathode afin de générer un plasma. Les ions d'argon de ce plasma viennent bombarder la surface de l'échantillon et les espèces éjectées sont excitées par la décharge. Leur rayonnement est enfin analysé par un système spectroscopique. Ainsi, le plasma est majoritairement constitué d'argon, de sorte que ses propriétés sont peu influencées par la partie ablatée, ce qui rend la mesure reproductible et facilite l'étalonnage en réduisant les effets de matrice. L'analyse par GD-OES est bien adaptée à l'étude en profondeur de couches micrométriques [123,124]. Les concentrations atomiques en fonction de la profondeur mesurées par GD-OES sont présentées sur la figure 6.2.

L'échantillon A est constitué d'un dépôt de tungstène de $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur une couche en molybdène de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur le substrat de titane. L'échantillon B consiste en une couche de mélange carbone/tungstène de $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur le substrat de titane. La teneur atomique en carbone est d'environ 70% sur toute l'épaisseur de la couche.

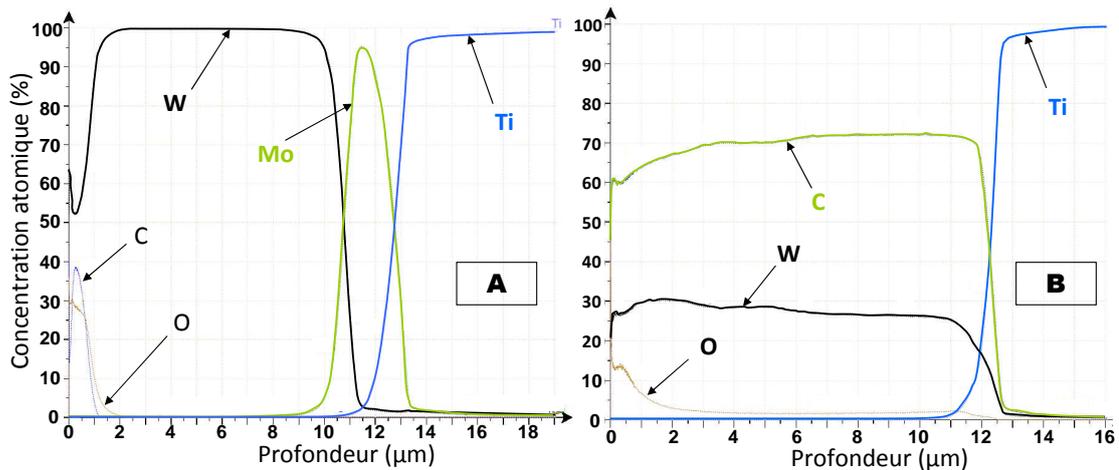


FIG. 6.2 – Concentrations atomiques en fonction de la profondeur mesurées par GD-OES pour les deux échantillons multicouches de l'étude.

6.2 Dispositifs expérimentaux

Nous avons utilisé trois dispositifs expérimentaux (**D1**, **D2** et **D3**) pour tester l'influence des divers paramètres. Le tableau 6.1 récapitule les équipements et les conditions expérimentales de chaque dispositif.

TAB. 6.1 – Équipement de chaque dispositif expérimental utilisé lors de l'analyse des échantillons A et B.

Paramètre	D1	D2	D3
τ_{las} (ns)	4	4	5
λ_{las} (nm)	1064 et 532 nm	355 nm	266 nm
F_{las} ($J\ cm^{-2}$)	20 à 40	20 à 50	400
Forme du faisceau	Top hat, $2 \times 2\ mm^2$	Top hat, $\varnothing = 6\ mm$	gaussien
Gaz	Argon	Argon, Hélium, Air	Air
Pression	5 mbar et 1 atm	1 atm	1 atm

Le dispositif **D1** est décrit au chapitre 3 et les deux autres sont des installations du *Laboratoire des Interactions Laser-Matière, LILM* du CEA de Saclay. La fluence élevée du dispositif **D3** vient du fait qu'il s'agit d'un système LIBS complet (laser + système de collection) dans lequel l'énergie du laser n'est pas modifiable et le système de collection de l'émission du plasma est ajustée au niveau du point focal ; la fluence de travail est donc fixée à $400\ J\ cm^{-2}$.

Concernant les dispositifs **D1** et **D2**, une attention particulière a été portée à la mise en forme des faisceau lasers. Afin d'obtenir une distribution uniforme de la fluence

à la surface de l'échantillon, seule la partie centrale du faisceau gaussien initial a été sélectionnée à l'aide de diaphragmes. Dans le dispositif **D1**, un diaphragme carré de 2 mm de côté a été utilisé. Après passage par la lentille de focalisation, l'image se situe 5,4 mm derrière le point focal et forme un carré de 150 μm de côté. La taille de l'image a été mesurée en appliquant un tir sur un échantillon de polymère à fluence réduite. Une photographie par microscopie optique d'un cratère obtenu après 10 impulsions laser est présentée sur la figure 6.3 (a). Dans le dispositif **D2**, un diaphragme circulaire de 6 mm de diamètre a été utilisé. Comme nous l'avons précisé, la mise en forme du faisceau laser n'a pas été réalisée dans le dispositif **D3**.

Le choix des fluences a été effectué de façon à optimiser le rapport signal sur bruit et la profondeur d'ablation, qui augmentent tous deux avec la fluence. Par exemple, une fluence de 40 J cm^{-2} avec $\lambda_{las} = 1064 \text{ nm}$ permet d'obtenir un rapport signal sur bruit équivalent à une fluence de 20 J cm^{-2} avec $\lambda_{las} = 532 \text{ nm}$.

6.3 Mesures de la profondeur d'ablation

La profondeur d'ablation est mesurée à l'aide de plusieurs cratères d'ablation laser formés par un nombre croissant d'impulsions laser. Leur géométrie a été caractérisée par deux techniques : microscopie optique (cf 3.1.4) et profilométrie optique. Ce dernier permet une caractérisation 3D de la surface de l'échantillon. La comparaison entre les deux techniques de mesure a révélé un bon accord, de l'ordre de 10%, sur la détermination de la profondeur des cratères.

6.3.1 Échantillon A

En utilisant le dispositif **D1** et une fluence de 40 J cm^{-2} , la profondeur moyenne d'ablation déduite est de 65 nm par impulsion jusqu'à 200 impulsions (13 μm) puis 180 nm par impulsion jusqu'à 300 impulsions (21 μm). L'observation de ces cratères au profilomètre optique (cf. figure 6.3 (b)) révèle que ces derniers ne sont pas uniformes en profondeur. Ceci est en partie attribué aux imperfections de la mise en forme du faisceau laser qui induit des variations de fluence à la surface de l'échantillon. Avec $\lambda_{las} = 532 \text{ nm}$ et 20 J cm^{-2} , la profondeur moyenne d'ablation déduite est de 53 nm par impulsion jusqu'à 180 impulsions puis 125 nm par impulsion jusqu'à 300 impulsions.

Le profil des cratères obtenus à l'aide du dispositif **D2** est présenté sur la figure 6.3 (c). La profondeur d'ablation en fonction du nombre d'impulsions est représentée sur la figure 6.4. Les barres d'erreur tiennent compte des erreurs de mesure au

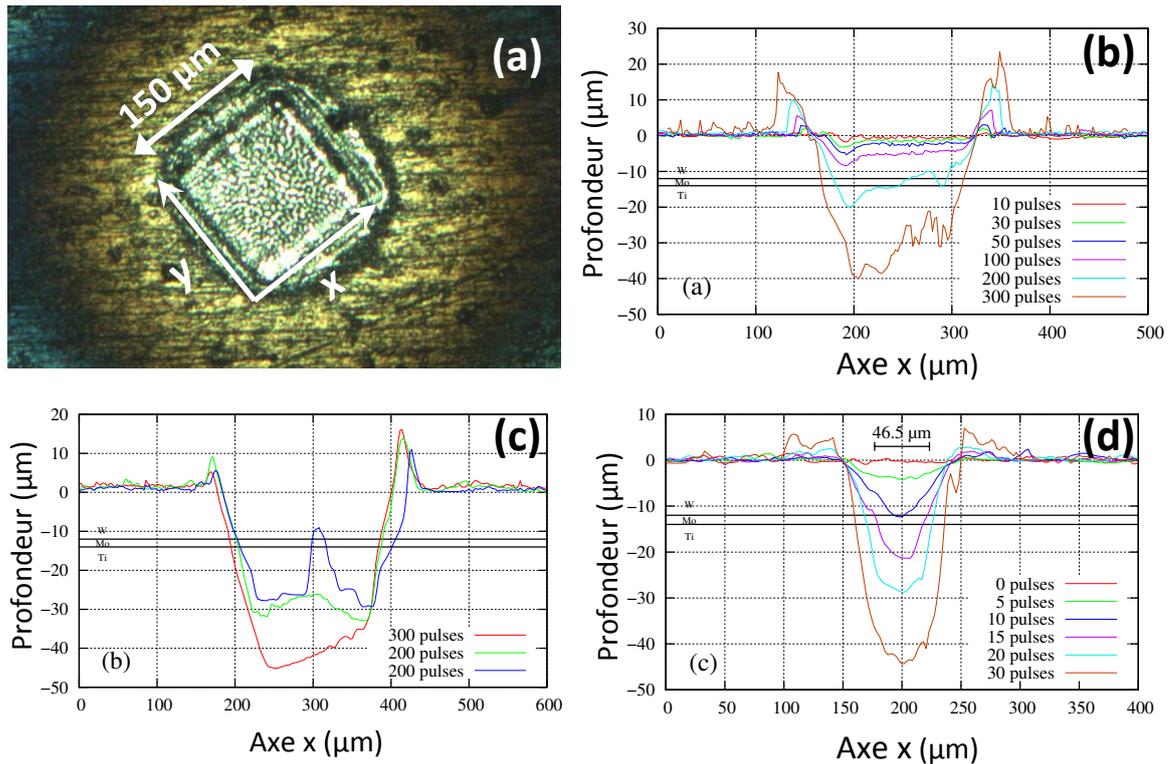


FIG. 6.3 – (a) Photographie au microscope optique du cratère sur l'échantillon A après 10 impulsions laser et (b) profils des cratères obtenus à l'aide du dispositif **D1**. Profil des cratères obtenus à l'aide du dispositif **D2** (c) et du dispositif **D3** (d).

profilomètre optique dues à la rugosité de l'échantillon ainsi que des variations de la profondeur en fonction de la zone analysée de l'échantillon.

Le changement de profondeur d'ablation par tir en fonction de la profondeur est attribué au changement de la couche ablatée. Nous reviendrons sur ces analyses en détails au § 6.5.

Le profil des cratères obtenus à l'aide du dispositif **D3** est présenté sur la figure 6.3 (d). La profondeur d'ablation, d'environ $1.8 \mu\text{m}$ par impulsion, est nettement supérieure à celle des configurations précédentes, principalement dû à la fluence élevée. De plus, les bords des cratères sont moins abrupts en raison de la géométrie gaussienne du faisceau laser.

6.3.2 Échantillon B

En utilisant le dispositif **D2**, la profondeur moyenne d'ablation est déterminée à environ 300 nm par impulsion. En utilisant le dispositif **D3**, elle est de $2,4 \mu\text{m}$ environ.

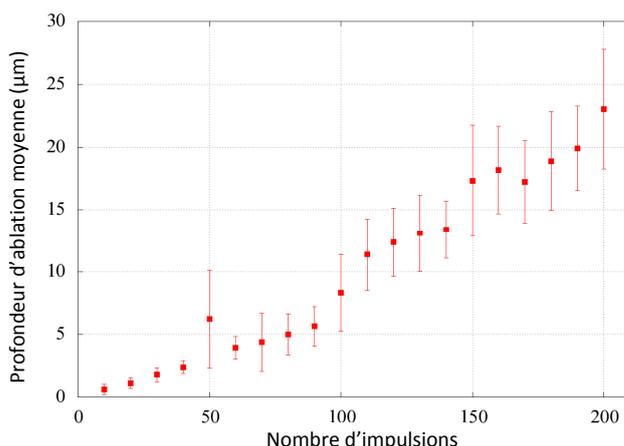


FIG. 6.4 – Profondeur d’ablation en fonction du nombre d’impulsions laser pour l’échantillon A. Irradiation par Nd :YAG, $\lambda_{las} = 355 \text{ nm}$, $F = 37 \text{ J cm}^{-2}$.

TAB. 6.2 – Les indices u et l désignent respectivement les niveaux haut et bas de la transition, λ_{ul} la longueur d’onde, E l’énergie du niveau par rapport au niveau fondamental et g la dégénérescence du niveau.

Espèce	λ_{ul} (nm)	A (10^7 s^{-1})	E_l (cm^{-1})	g_l	E_u (cm^{-1})	g_u
C I	247,856 ^a	3,40 ^b	21648	1	61982	3
W II	247,779 ^c	2,84 ^c	6147	10	46493	10
W II	261,545 ^c	3,54 ^c	15147	8	53370	10
W II	359,242 ^d	0,72 ^e	11301	6	39129	4
Mo II	289,445 ^f	56,3 ^f	13461	10	47999	10
Mo II	369,264 ^g	4,58 ^g	24659	4	51732	6
Ti II	253,125 ^g	4,89 ^h	1087	8	40581	6
Ti II	322,424 ^g	7,03 ⁱ	12775	12	43781	10

^a Réf. [106], ^b Réf. [125], ^c Réf. [126], ^d Réf. [127], ^e Réf. [128], ^f Réf. [129], ^g Réf. [130], ^h Réf. [131], ⁱ Réf. [132]

6.4 Choix des raies analytiques

Le choix des raies d’intérêt a été fait en s’appuyant sur les critères définis au § 3.3. Notons que le carbone ne possède qu’une raie atomique observable dans les conditions expérimentales utilisées, alors que le titane ou le tungstène émettent de nombreuses transitions atomiques et ioniques. Pour chaque élément, deux raies ont été choisies et leur évolution en fonction de la profondeur s’est révélée identique, ce qui confirme le choix pertinent de ces raies. Les données spectroscopiques figurent dans le tableau 6.4.

6.5 Analyse de l'échantillon A : W sur Mo sur Ti

L'intensité des raies émises par le tungstène, le molybdène et le titane en fonction du nombre d'impulsions laser est représentée sur la figure 6.5 pour les quatre conditions expérimentales testées : **D1** avec $F_{las} = 40 \text{ J cm}^{-2}$ et $F_{las} = 20 \text{ J cm}^{-2}$, **D2** et **D3**. L'échelle horizontale du haut indique la profondeur qui est déduite des mesures du § 6.3.

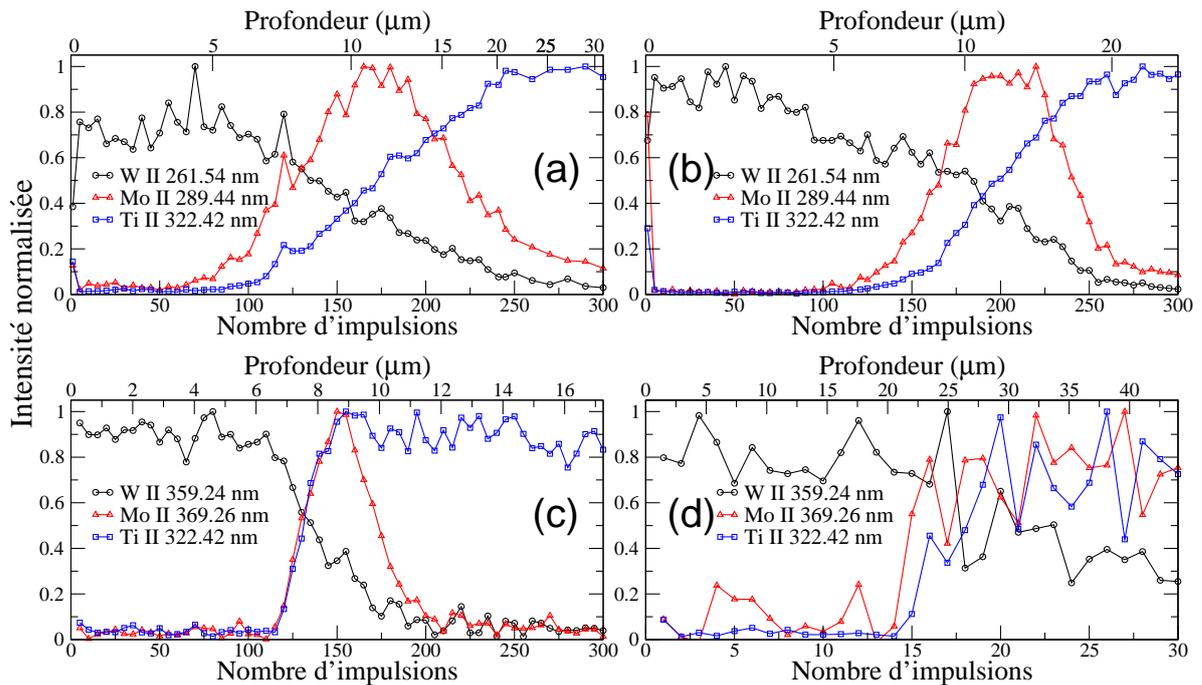


FIG. 6.5 – Évolution de l'intensité normalisée des raies ioniques de W, Mo et Ti lors de l'ablation de l'échantillon A dans les conditions (a) **D1** avec $F_{las} = 40 \text{ J cm}^{-2}$, (b) **D1** avec $F_{las} = 20 \text{ J cm}^{-2}$, (c) **D2** et (d) **D3**.

Dans les conditions **D1** avec $F_{las} = 40 \text{ J cm}^{-2}$, l'intensité de la raie W II 261,545 nm reste à sa valeur maximale pendant 100 impulsions (6,5 µm), avec des fluctuations de 35% en amplitude. Ensuite, elle diminue jusqu'à 5% de sa valeur maximale après 260 impulsions (24 µm). La raie est toujours détectée et ne disparaît pas complètement. La raie Mo II 289,445 nm n'est pas détectée jusqu'à 75 impulsions (6 µm) puis son intensité augmente jusqu'à sa valeur maximale qu'elle atteint après 170 impulsions. Elle diminue ensuite jusqu'à 20% de son maximum après 280 impulsions. La largeur à mi-hauteur est de 110 impulsions, soit une épaisseur de 8,5 µm. La raie de Ti II 322,424 nm n'est pas détectée jusqu'à 85 impulsions (6,25 µm) puis son intensité augmente pour se stabiliser à sa valeur maximale à partir de 230 impulsions (20 µm).

Dans les conditions **D1** avec $F_{las} = 20 \text{ J cm}^{-2}$, un comportement similaire des trois

raies est observé. L'intensité de la raie de tungstène est à son maximum sur les 60 premières impulsions puis diminue à 5% de sa valeur maximale après 260 impulsions (20 μm) mais ne disparaît pas complètement. La raie de molybdène apparaît après 100 impulsions (8 μm), atteint son maximum aux alentours de 200 impulsions (12 μm) et diminue jusqu'à 10% de sa valeur après 290 impulsions (22 μm). La largeur à mi-hauteur de la couche de molybdène est de 70 impulsions (5,5 μm). La raie de titane apparaît après 130 impulsions (10 μm) et atteint son maximum après 240 impulsions (19 μm). L'émission spectrale du molybdène et du titane est observée lors de l'ablation par la première impulsion et disparaît après la deuxième impulsion. Cette observation est attribuée à un redépôt sur la surface de matière ablatée lors d'ablation sur des sites voisins effectuée au cours d'expériences précédentes. La première impulsion laser est suffisante pour nettoyer la surface et enlever tout le molybdène et titane redéposés.

Dans les conditions **D2** avec $F_{las} = 20 \text{ J cm}^{-2}$, l'intensité de la raie de tungstène est à sa valeur maximale jusqu'à 100 impulsions (6 μm) et décroît jusqu'à disparition complète après 200 impulsions (11 μm). Les raies de molybdène et titane apparaissent toutes deux après 110 impulsions (7 μm) et atteignent leurs maxima à 150 impulsions (8,5 μm). La raie de molybdène disparaît après 200 impulsions (11 μm) et la largeur à mi-hauteur de la couche de molybdène est de 2,5 μm .

Enfin, dans les conditions **D3**, l'intensité de la raie de tungstène fluctue autour d'une valeur constante durant les 15 premières impulsions puis décroît sans disparaître, même après 30 impulsions (44 μm). Les fluctuations d'intensité sont grandes (environ 40% en amplitude). Les raies de molybdène et titane apparaissent à partir de la 15^{ème} impulsion et la raie de molybdène ne disparaît pas non plus. Ce comportement est attribué à la fluence très élevée, conduisant à une grande profondeur d'ablation et donc une faible résolution en profondeur. De plus, le faisceau gaussien induit une ablation latérale importante. Ainsi, si le centre du faisceau laser ablate le titane, les bords du faisceau ablatent le molybdène et le titane qui contribuent alors de façon non négligeable à l'émission du plasma.

Dans les trois premiers cas, l'évolution de l'intensité des transitions ioniques est en bon accord avec les résultats d'analyse par GD-OES (cf. figure 6.2). Cependant, dans chaque condition, la raie de titane apparaît plus tôt que prévu. De plus, dans les deux premières conditions, les raies de tungstène et de molybdène ne disparaissent pas complètement et la largeur mesurée de la couche est supérieure à la largeur caractérisée par GD-OES.

Nous avons vu au chapitre 2 que le chauffage d'un matériau par impulsion laser peut être caractérisé par la longueur de diffusion thermique. Celle-ci est de 530, 450 et 200 nm respectivement pour le tungstène, le molybdène et le titane. Elle est 10 à 20 fois supérieure à la profondeur d'ablation par impulsion pour des conditions typiques d'analyse LIBS. Cela signifie que le chauffage affecte la matière sur une profondeur bien plus grande que l'épaisseur ablatée. Le chauffage donne lieu à la formation d'un bain de fusion dont la majeure partie n'est pas vaporisée au cours du processus d'ablation. Du fait de la grande mobilité des atomes dans le bain de fusion, les couches du matériau, de compositions différentes, se mélangent avant de se resolidifier. L'existence de ce bain de fusion est confirmée par la présence d'épaulements sur les bords des cratères. Ces épaulements sont dus aux mouvements d'une couche liquide chassée vers les bords sous l'effet de l'impulsion laser, qui se solidifie en refroidissant. La hauteur de ces rebords peut atteindre plus de 50% de la profondeur des cratères (cf. figure 6.3).

Cet effet thermique peut s'avérer limitant lors de la détermination de la concentration d'hydrogène. Celui-ci étant léger et ayant un faible rayon atomique, il diffuse facilement et sa désorption est très efficace au-dessus de 1000 K. Non seulement la formation du bain de fusion entraîne le mélange des couches, mais en plus la zone chauffée s'étend au-delà du bain de fusion. La diffusion de l'hydrogène dans le solide chauffé peut donc également perturber le profil de concentration initial. Afin de limiter l'effet thermique, en accord avec l'expression de la longueur de diffusion thermique, une solution est d'utiliser un laser de durée d'impulsion plus courte (pico ou femtoseconde).

La distribution spatiale du faisceau laser utilisée présente également des imperfections comme le montrent les figures 6.3 (b) et (c). Celles-ci jouent également un rôle dans la perte en résolution car les bords du faisceau ablatent la matière des couches supérieures qui contribuent à l'émission globale du plasma.

6.6 Effet de la nature et la pression du gaz environnant

L'étude de l'échantillon A a été réalisée sous 5 mbar d'argon et sous air ambiant (dispositif **D1**). Pour $\lambda_{las} = 1064$ nm sous air, la profondeur d'ablation est beaucoup plus faible que sous 5 mbar d'argon. Les fluctuations d'intensité de l'émission des raies d'une impulsion à l'autre sont de plus de 20%. De plus, un claquage optique apparaît de façon occasionnelle, ce qui rend le plasma peu reproductible. Ces trois observations sont directement liées au fait qu'avec une impulsion nanoseconde et une

longueur d'onde IR, l'absorption par effet Bremsstrahlung Inverse (BI) est efficace et sert à générer l'avalanche électronique du claquage (cf. § 2.3). L'utilisation d'un diaphragme pour uniformiser la distribution du faisceau laser implique que le point focal soit au-dessus de la surface de l'échantillon. La surintensité dans ce volume focal est alors suffisante pour générer le claquage dans l'air ambiant. Ce dernier découple le faisceau laser de l'échantillon, ce qui réduit la profondeur d'ablation, et perturbe l'intensité du signal. Cet effet est minimisé lorsque la pression du gaz environnant est abaissée puisque la densité n'est alors plus suffisante pour générer le claquage.

Avec $\lambda_{las} = 532$ nm, le claquage dans l'air ambiant est également observé mais de façon moins fréquente, ce qui est cohérent avec le fait que le chauffage des électrons par BI diminue avec le carré de la longueur d'onde. Les fluctuations d'intensité de l'émission des raies sont également réduites mais toujours de 15%.

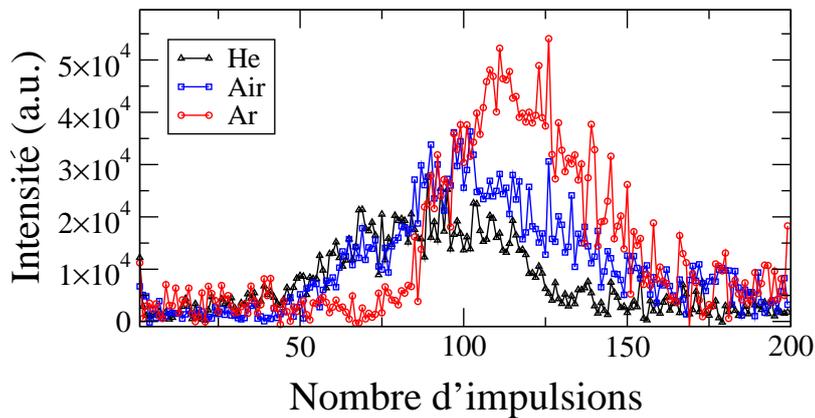


FIG. 6.6 – Évolution de l'intensité de la raie Mo II 369,264 nm en fonction du nombre d'impulsions laser lors de l'ablation sous jet d'hélium, jet d'argon ou sous air ambiant. Irradiation par laser Nd :YAG, $\lambda_{las} = 355$ nm, $F_{las} = 40$ J cm⁻². Délai d'acquisition 200 ns et porte d'acquisition 2 μ m.

L'influence de la nature du gaz a été étudiée à l'aide du dispositif **D2**. Les courbes présentées sur la figure 6.5 ont été obtenues sous flux d'hélium, d'argon et sous air ambiant. La figure 6.6 présente l'évolution de l'intensité de la raie Mo II 369,264 nm en fonction du nombre d'impulsions mesurée en présence des trois différents gaz. Les comportements sous flux d'hélium et sous air ambiant sont similaires, avec des fluctuations moindres sous hélium. Le seuil de claquage dans ce gaz est plus élevé que celui dans l'air (cf. équation 2.12), ce qui explique la diminution des fluctuations. Cependant, l'émission du plasma est moins intense que sous argon, ce qui est attribué à la grande masse atomique de ce dernier qui maximise l'échange d'énergie par collisions à l'interface gaz/vapeur ablatée. Ainsi, le confinement par l'argon est plus efficace et la durée de vie du plasma et donc le signal sont augmentés [133].

D'après les mesures de cratère, nous déduisons une largeur à mi-hauteur de la couche de molybdène de 8,5 μm sous hélium, 8 μm sous air et 7 μm sous argon.

6.7 Analyse de l'échantillon B : W + C sur Ti

L'intensité des raies C I 247,856 nm, W II 247,779 nm et Ti II 253,125 nm en fonction du nombre d'impulsions laser est présentée sur la figure 6.7 (a) avec $\lambda_{las} = 355$ nm et $F_{las} = 50$ J cm^{-2} dans un jet d'argon à pression ambiante. Le délai d'acquisition est de 150 ns et la durée de la porte est de 2 μs .

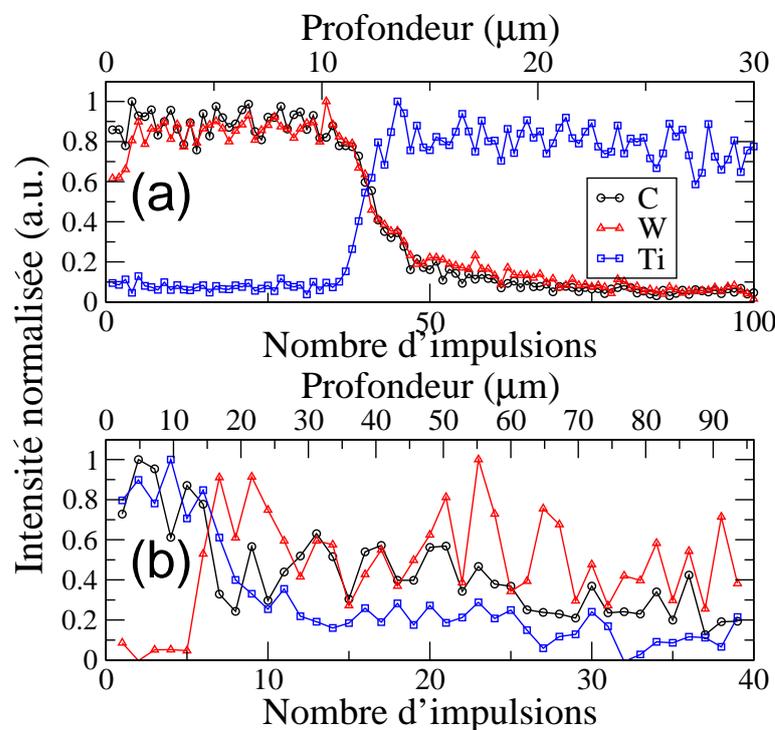


FIG. 6.7 – Évolution de l'intensité des raies ioniques de W, C et Ti lors d'ablation de l'échantillon B dans les conditions (a) D2 et (b) D3.

Jusqu'à 35 impulsions, les intensités des raies C I 247,856 nm et W II 247,779 nm sont maximales avec des fluctuations inférieures à 8%. La raie de titane n'est pas observée. Après 35 impulsions, elle apparaît et croît linéairement pour se stabiliser après 45 impulsions (environ 13,5 μm) à sa valeur maximale. Les intensités des raies de carbone et de tungstène décroissent de façon similaire et atteignent une valeur de stabilisation inférieure à 5% de la valeur maximale après 80 impulsions (24 μm). L'évolution générale est en bon accord avec les résultats d'analyse par GD-OES, mais, comme nous l'avons déjà constaté lors de l'analyse de l'échantillon A, la transition entre la couche et le substrat est plus lente que celle déduite de la figure 6.2. Ceci

est attribué à la formation d'un bain de fusion qui favorise le mélange des couches. L'imperfection de l'uniformité du faisceau laser joue également un rôle dans la perte de résolution en profondeur.

La figure 6.7 (b) présente les résultats obtenus avec le dispositif **D3**. Dans ce cas, la raie de titane Ti II 253,125 nm apparaît après 5 impulsions. L'intensité des signaux de carbone et tungstène fluctue et les deux raies ne disparaissent pas, même après une ablation de 96 μm de profondeur. Les résultats avec ces conditions expérimentales ne sont pas concluants à cause, d'une part, de la non uniformité du faisceau gaussien et, d'autre part, de la grande fluence utilisée.

6.8 Analyse de l'échantillon W + D

Un échantillon constitué d'un substrat de silicium et d'une couche déposée est analysé en fonction de la profondeur. La couche est constituée d'un mélange de tungstène, carbone, deutérium et hydrogène. Elle mesure 5 μm d'épaisseur selon les données du fabricant. Elle n'a pas été caractérisée par une autre technique. L'étude consiste à déterminer le profil de concentration d'hydrogène et de deutérium dans le matériau. Or, comme nous l'avons évoqué au § 5.3, la mise en œuvre de la procédure autocalibrée dans le cas de matériaux à base de tungstène est difficile. Ainsi, nous avons centré l'étude sur la mesure du rapport isotopique hydrogène/deutérium en fonction de la profondeur.

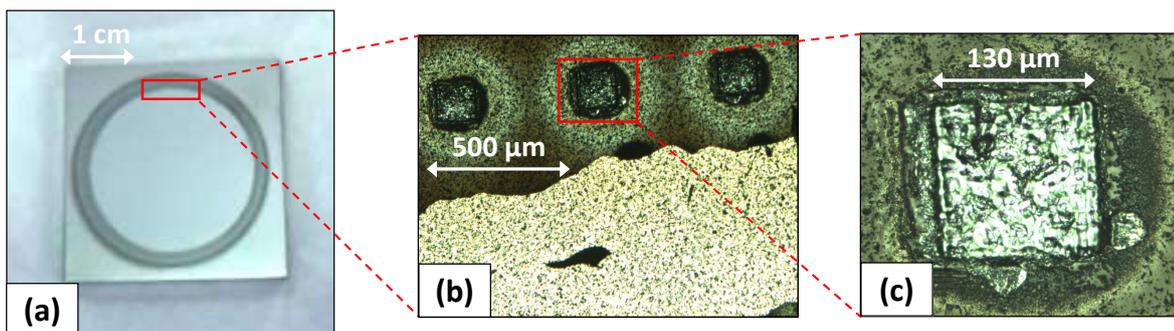


FIG. 6.8 – (a) Photographie de l'échantillon. (b) Zoom sur la zone de décollement de la couche après analyse par LIBS. (c) Zoom sur un des cratères. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$, $\lambda_{las} = 266 \text{ nm}$, $F_{las} = 35 \text{ J cm}^{-2}$, sous 10 mbar d'argon.

Pour cela, le laser Nd :YAG de durée $\tau_{las} = 5 \text{ ns}$, de longueur d'onde $\lambda_{las} = 266 \text{ nm}$ est utilisé. Un diaphragme carré vient prélever la partie centrale du faisceau gaussien. Celle-ci est imagée sur la surface de l'échantillon et forme un carré de 130 μm (cf. figure 6.8 (c)). La distribution de l'énergie du faisceau laser est donc uniforme sur la

surface. Afin de séparer les deux isotopes, la pression d'argon est fixée à 10 mbar. Le signal est accumulé sur 10 évènements d'ablation (1 impulsion par site sur 10 sites d'irradiation), le délai est fixé à 100 ns afin de s'affranchir du fond continu et la durée de la porte d'acquisition est de 2 μ s pour obtenir un bon rapport signal sur bruit.

L'échantillon est présenté sur la figure 6.8 (a). Initialement, la couche déposée formait un disque uniforme, mais le contact avec l'air ambiant durant quelques heures a suffi pour la désagréger. Seule la couronne périphérique est restée et a pu être analysée. On peut noter que la couche s'est fragmentée (bas de la figure 6.8 (b)) en particules de taille micrométrique. Il est impossible de déterminer la profondeur des cratères avec le microscope optique car sa résolution est trop basse pour l'épaisseur de la couche.

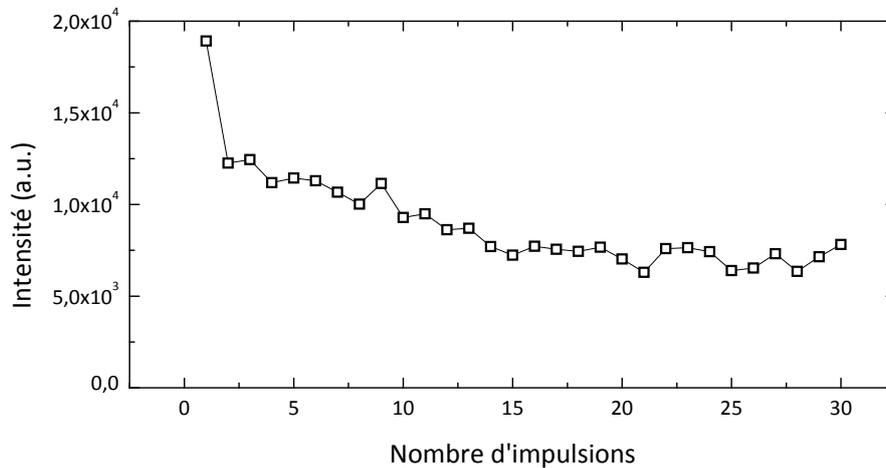


FIG. 6.9 – Intensité de la raie Balmer- α en fonction du nombre d'impulsions. Irradiation par laser Nd :YAG, $\tau_{las} = 5$ ns, $\lambda_{las} = 266$ nm, $F_{las} = 35$ J cm⁻², sous 10 mbar d'argon.

L'intensité intégrée sur la zone spectrale comprenant les raies Balmer- α est présentée en fonction du nombre d'impulsions sur la figure 6.9. Elle diminue d'un tiers après la seconde impulsion puis diminue de façon progressive jusqu'au tiers de sa valeur initiale après 25 impulsions.

Le rapport isotopique η_I est déduit de la simulation des spectres comme explicité au § 5.2.6. Il s'agit de la contribution de l'intensité de D_α par rapport au signal total de la raie Balmer- α . Les barres d'erreur sont grandes car le signal fourni par le spectromètre à échelle, même optimisé, est faible. De plus, dans ces conditions de mesure, la ségrégation dans le panache d'ablation est importante (cf § 5.2.6) et augmente l'incertitude. Nous n'avons pas corrigé l'erreur due à cet effet, comme cela été fait lors de l'étude des tuiles de Tore Supra, car nous n'avons pas déterminé l'évolution

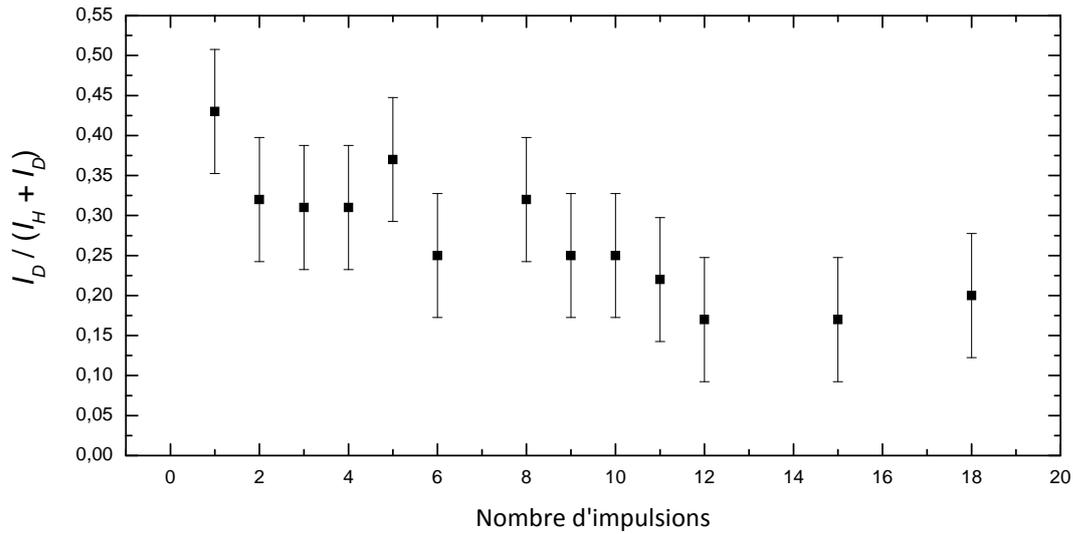


FIG. 6.10 – Rapport d'intensité des raies D_α et H_α en fonction du nombre d'impulsions.

temporelle du rapport isotopique.

Nous pouvons constater la diminution de la proportion du deutérium en fonction de la profondeur. Ceci indique que l'hydrogène est mesuré sur une couche plus épaisse. L'échantillon s'étant désagrégé par le contact à l'air ambiant, il est possible que de l'hydrogène de l'air ait été adsorbé puis ait diffusé dans le matériau constitutif de la couche, plus profondément que le deutérium. Étant donné que nous ne pouvons pas mesurer la profondeur d'ablation, il est difficile de conclure sur le comportement des deux isotopes. Notons que cette expérience montre toutefois la faisabilité de la technique de détermination du rapport isotopique.

6.9 Conclusion

Les échantillons A et B, dont les compositions s'approchent de celles des matériaux constitutifs des CFP d'ITER, ont fait l'objet d'une étude paramétrique qui a permis de valider la technique LIBS pour réaliser une profilométrie de couches déposées, et de déterminer les conditions qui optimisent la résolution en profondeur.

La profondeur d'ablation diminue avec la longueur d'onde en raison de la meilleure absorption de l'UV par les métaux, et, d'autre part, de l'écrantage du faisceau laser par le plasma qui augmente avec la longueur d'onde. De plus, l'utilisation de courtes longueurs d'onde limite les fluctuations du signal. Le cas $\lambda_{las} = 266$ nm est à part puisque la fluence utilisée était bien trop grande pour l'application. L'utilisation d'une distribution spatiale d'intensité laser uniforme joue un non négligeable sur la résolution en profondeur, car cela limite l'ablation latérale et permet une meilleure sélectivité des couches qu'avec une répartition gaussienne. C'est ainsi que l'on peut observer la

disparition totale des raies relatives aux couches supérieures une fois celles-ci ablatées. Le signal ainsi que la profondeur d'ablation augmentent avec la fluence, de sorte qu'un compromis est à déterminer entre un signal suffisamment intense pour être mesuré et une profondeur d'ablation la plus faible possible afin de garantir une bonne résolution en profondeur. Dans notre étude, une fluence d'environ 20 J cm^{-2} est optimale. Enfin, l'étude en fonction du gaz ambiant a montré que l'argon est le meilleur candidat par rapport à l'air ou l'hélium, à pression atmosphérique.

Cependant, le chauffage laser en régime nanoseconde induit la formation d'un bain de fusion. La mobilité élevée des atomes dans cette région conduit à un mélange des couches du matériau durant le chauffage par laser, ce qui fait perdre en résolution spatiale. Ce point peut être un facteur limitant de la technique LIBS pour l'application à l'analyse de l'hydrogène dans les parois de Tokamak, car l'hydrogène diffuse très facilement au sein des matériaux. La répétition des impulsions lors de l'analyse peut donc modifier de façon significative le profil initial de concentration. La résolution obtenue dans les conditions optimales semble déjà suffisante pour l'application mais doit être validée pour l'hydrogène. En cas de nécessité, le meilleur moyen de réduire cet effet thermique est d'utiliser une impulsion de durée plus courte (pico ou femtoseconde).

Dans le cadre d'ITER, une longueur d'onde inférieure à 355 nm n'est pas un choix pertinent car l'implémentation technologique est difficile : le transport par fibre d'un faisceau laser UV engendre une forte absorption, les miroirs et les lentilles doivent avoir des traitements de surface qui risquent d'être endommagés en environnement Tokamak, etc... Des longueurs d'onde de 355 nm ou 532 nm devraient mieux convenir à l'application. L'embarquement d'un laser femtoseconde semble difficile d'un point de vue technologique. En revanche, un laser à rubis de durée d'impulsion 300 ps a déjà été utilisé sur JET [93], et peut tout à fait être envisagé pour notre application. Une étude sur des échantillons métalliques contenant de l'hydrogène ou du deutérium implanté pourrait déterminer quelle durée d'impulsion est optimale.

Enfin, nous avons clairement vu que la profondeur d'ablation dépendait de nombreux paramètres et que sa prédiction est très difficile, surtout lorsqu'il s'agit de couches hétérogènes comme celles déposées sur Tore Supra. Ainsi, l'analyse en profondeur n'est possible qu'en mesurant la dimension des cratères, ce qui peut être difficile à réaliser en environnement Tokamak. La technique d'interférométrie de speckle [134] est une voie à explorer pour effectuer cette mesure.

Pour valider l'analyse en profondeur, tout comme l'analyse quantitative décrite au chapitre 5, des échantillons caractérisés préalablement par une autre technique sont nécessaires. Or, la manipulation d'échantillons contenant de l'hydrogène (tous iso-

topes confondus) est délicate car le contact avec l'air peut modifier la composition de l'échantillon. Suivant les conditions de fabrication de l'échantillon, son conditionnement, le taux d'humidité, la concentration en hydrogène peut varier entre deux caractérisations. Des études complémentaires sur le comportement de l'hydrogène sous l'effet du chauffage laser doivent être menées pour valider la technique d'analyse en profondeur.

Conclusion générale

Dans cette étude, la spectroscopie de plasma induit par laser, LIBS, est proposée pour déterminer la quantité de tritium piégé dans les composants face au plasma de tokamaks. Les objectifs sont, d'une part, de déterminer les paramètres d'un système LIBS pour optimiser de la concentration du tritium dans les CFP de tokamaks, et, d'autre part, de mettre au point une analyse quantitative fondée sur l'étude des spectres d'émission du plasma produit par laser.

Pour cela, le plasma produit par ablation laser en régime nanoseconde de tuiles en CFC de Tore Supra ainsi que d'échantillons de laboratoire est analysé.

Concernant les tuiles en CFC, une étude paramétrique permet de déterminer le plasma d'ablation laser aux propriétés "idéales" pour la mesure de l'hydrogène et de ses isotopes, et de mettre au point un jeu de paramètres expérimentaux pour le créer. Le plasma doit être "chaud" ($T > 10000$ K) pour que la raie d'hydrogène Balmer- α puisse être émise, et dense ($n_e > 10^{17}$ cm⁻³) afin de valider l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL).

La pression du gaz environnant a une influence sur la quantité de matière ablatée et sur la dynamique d'expansion du panache d'ablation. Lorsque la pression augmente :

- La température du plasma diminue en raison de l'augmentation de l'échange thermique avec le gaz environnant.
- La densité électronique augmente à cause du meilleur confinement du panache d'ablation par le gaz.
- La profondeur d'ablation décroît en raison de l'augmentation de l'absorption de l'énergie laser par le plasma. Celui-ci écrante le faisceau laser et le découple de la surface de l'échantillon.

Une pression de 200 à 500 mbar permet d'obtenir des domaines de température et de densité électronique adéquats pour l'application.

Afin de chauffer efficacement le plasma par effet Bremsstrahlung Inverse, la durée

d'impulsion doit être inférieure à la centaine de nanosecondes pour une fluence de l'ordre de 50 à 100 J cm⁻². La longueur d'onde IR est la plus efficace pour le chauffage mais le claquage dans le gaz nuit à la reproductibilité du plasma. Une longueur d'onde UV (266 nm) chauffe moins le plasma et pose des problèmes d'intégration technologique en raison de la forte absorption par fibre optique. Une longueur d'onde de 532 nm ou 355 nm est donc préconisée.

L'augmentation de la fluence laser engendre l'augmentation de la température, de la densité électronique et de la profondeur d'ablation. La fluence doit être choisie en accord avec les valeurs de pression et de longueur d'onde, ainsi, une valeur comprise entre 50 et 100 J cm⁻² permet d'obtenir un plasma de température et densité électronique suffisamment élevées tout en limitant l'endommagement du substrat.

Nous avons finalement déterminé les conditions expérimentales pour l'obtention d'un plasma optimisé pour la détection de l'hydrogène.

La deuxième partie de l'étude consiste à mettre au point une procédure "autocalibrée" pour déterminer la composition élémentaire des CFP. L'analyse autocalibrée proposée est fondée sur le calcul de la luminance spectrale d'un plasma en ETL et prend en compte l'auto-absorption des raies. Pour la mettre au point, la connaissance de la répartition des espèces au sein du panache est nécessaire.

Les expériences de spectroscopie résolue en temps et en espace ont révélé l'existence d'un gradient de température dirigé du centre vers l'extérieur du plasma. Ce gradient est attribué au chauffage initial par l'onde de choc sphérique et à la compression du panache d'ablation au niveau de l'interface gaz/vapeur ablatée. Ainsi, les impuretés métalliques, de faible potentiel d'ionisation, se trouvent sous forme atomique au centre du panache alors qu'elles sont sous forme ionisée dans la périphérie. Les raies de carbone et d'hydrogène, provenant de niveaux d'énergie élevés, sont uniquement observées dans la partie périphérique.

La connaissance de la température d'excitation des raies de carbone et d'hydrogène, ainsi que de la densité électronique, permet d'utiliser la procédure autocalibrée. Un rapport des concentrations atomiques de l'hydrogène (tous isotopes confondus) et du carbone n_H/n_C de 0,2 est déduit de ces analyses. L'évaluation de l'erreur associée est difficile car les paramètres influant sur l'intensité d'émission des raies sont interdépendants. Notons que les conditions expérimentales sont favorables à la mesure de l'hydrogène et du carbone car la température élevée permet non seulement d'augmenter l'intensité d'émission des raies de ces deux éléments, mais également de réduire l'auto-absorption de la raie C I 247.86 nm. Une des difficultés est de vérifier si l'équilibre de Boltzmann s'applique aux densités de population des atomes

de carbone et d'hydrogène. La durée de vie du plasma est plus courte que le temps théorique de relaxation thermodynamique pour l'hydrogène, et le fait de n'observer qu'une raie rend la vérification par diagramme de Boltzmann impossible.

Afin de mesurer la concentration de tritium, la distinction isotopique est étudiée. Lorsque la densité électronique du plasma est suffisamment faible, l'élargissement des raies Balmer- α par effet Stark est réduit et la distinction entre les isotopes est possible. Le moyen le plus simple de diminuer la densité électronique est de baisser la pression. Ainsi, le rapport isotopique D/H a été mesuré sous pression réduite d'argon à partir d'un plasma créé par ablation laser des tuiles de Tore Supra. Un effet de ségrégation dans panache d'ablation a été mis en évidence : en raison de la différence de masse des deux isotopes, l'hydrogène s'échappe plus rapidement des zones chaudes du panache d'ablation, ce qui fait que l'abondance relative de deutérium mesuré augmente au cours du temps. Cet effet a pour conséquence de surestimer la proportion de l'espèce la plus lourde et peut conduire à des erreurs de mesure l'ordre de 50%, pouvant être en partie corrigées. Le déplacement isotopique entre la raie D_α et la raie T_α étant 4 fois plus faible que celui entre D_α et H_α , la détermination du rapport isotopique T/D devrait nécessiter une densité électronique plus faible pour les distinguer et l'effet de ségrégation devrait être amoindri en raison de la différence de masse plus faible.

La détermination de la concentration de tritium par cette méthode nécessite donc deux conditions expérimentales :

- Premièrement, une densité électronique élevée assurant la validité de l'ETL et permettant l'utilisation de la méthode autocalibrée. Ceci conduit à la détermination de la concentration relative d'hydrogène (tous isotopes confondus) dans le matériau.
- Deuxièmement, une densité électronique faible permettant de mesurer l'abondance relative des isotopes.

Si, pour des raisons technologiques, la différenciation isotopique ne peut être effectuée, nous pouvons supposer que l'hydrogène mesuré, tous isotopes confondus, est uniquement constitué de tritium. Cela donne une valeur enveloppe qui, certes, surestime la concentration de tritium, mais permet de répondre au problème posé.

Puisqu'une partie des matériaux des CFP d'ITER sera constituée de tungstène, l'étude de spectres de plasma d'ablation de tungstène pur est réalisée. Les difficultés de mise en œuvre de la procédure autocalibrée viennent principalement des problèmes associés aux manques de données spectroscopiques sur les transitions de tungstène. Dans ce cas, il peut être judicieux de se tourner vers un étalonnage de la technique LIBS à partir d'échantillons calibrés.

Enfin, une étude a été consacrée à valider la détermination de profils de concentration en fonction de la profondeur par LIBS. Dans le contexte du fonctionnement d'ITER, des échantillons multicouches dont la composition s'approche des matériaux constitutifs des CFP du futur tokamak ont été analysés. La comparaison de l'évolution des raies d'émission caractéristiques des éléments de chaque couche avec les résultats d'analyses préalables par GD-OES a révélé un bon accord entre les deux techniques. Cependant, les impulsions successives irradiant la zone analysée induisent un mélange des différentes couches des échantillons, ce qui fait perdre en résolution spatiale. L'existence d'un bain de fusion sur une profondeur plus grande que la profondeur ablatée entraîne une mobilité élevée des atomes dans cette région et conduit à un mélange des couches durant le chauffage par laser. Ce point peut être un facteur limitant de la technique LIBS pour l'application à l'analyse de l'hydrogène dans les parois de Tokamak car l'hydrogène diffuse très facilement, même au sein des matériaux solides. La résolution en profondeur obtenue dans les conditions optimales semble déjà suffisante pour l'application mais doit être validée pour l'hydrogène. En cas de nécessité, elle peut être améliorée en utilisant une impulsion laser de durée inférieure (pico ou femtoseconde) afin de réduire la taille du bain de fusion.

Afin de poursuivre le développement de cette application, nous donnons ici les perspectives de travail qui pourraient être envisagées :

- Des études complémentaires sont à fournir pour la mise au point de l'analyse autocalibrée des parois en CFC. Dans un premier temps, la vérification de l'ETL pour l'hydrogène et le carbone pourrait renseigner sur la précision de la mesure. Pour ce faire, la comparaison de la variation temporelle typique des propriétés du plasma avec les temps de relaxation thermodynamiques pourraient montrer si l'ETL a le temps de s'établir ou pas. Ensuite, la prise en compte du gradient de température pourrait être réalisée en calculant la luminance spectrale à partir de deux zones d'émission ayant des températures et des densités électroniques différentes.
- La mesure du rapport isotopique deutérium/tritium doit être validée en vérifiant si le déplacement isotopique est suffisant pour distinguer les deux raies.
- Pour mettre au point l'analyse autocalibrée du tungstène, la connaissance d'un plus grand nombre de données spectroscopiques est nécessaire. Pour ce faire, les coefficients d'élargissement Stark pourraient être déterminés par spectroscopie résolue en temps et en espace d'un plasma produit par laser.
- Le tungstène étant un métal, son analyse par la technique LIBS devrait être simplifiée, si bien que l'étalonnage par des échantillons standards, qui ne fait pas appel aux données spectroscopiques, est une voie à explorer.

- Enfin, quel que soit le matériau utilisé (CFC ou tungstène), l'étude du comportement de l'hydrogène et notamment de sa diffusion sous l'effet du chauffage par le laser est indispensable. Des échantillons caractérisés préalablement par une autre technique comme l'analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) ou NRA (Nuclear Reaction Analysis), contenant une couche implantée en hydrogène ou deutérium, devraient être analysés en suivant le protocole décrit au chapitre 6. Il est possible que la diffusion de l'hydrogène soit gênante pour la mesure et que l'utilisation d'impulsions de durée sub-nanoseconde soit nécessaire.

Bibliographie

- [1] F. Capitelli et al. Determination of heavy metals in soils by laser-induced breakdown spectroscopy. *Geoderma*, 106 :45–62, 2002.
- [2] A. W. Miziolek et al. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006.
- [3] G. P. Gupta et al. Quantitative elemental analysis of nickel alloys using calibration-based laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Alloys Compd.*, 509 :3740–3745, 2011.
- [4] World Energy Outlook. <http://www.weo.org>.
- [5] J. Wesson. *Tokamaks*. Clarendon Press, Oxford, 2004.
- [6] Peter C. Stangeby. *The Plasma Boundary Of Magnetic Devices*. Taylor and Francis, 2000.
- [7] R. A. Gross. *Fusion Energy*. Wiley, New York, 2004.
- [8] Y. Marandet. Interaction plasma-paroi dans les machines de fusion par confinement magnétique. École d'été du GDR ARCHES, 8-13 June 2008.
- [9] R. A. Pitts et al. Material erosion and migration in tokamaks. *Plasma Phys. Controlled Fusion*, 47 :303 – 322, 2005.
- [10] H. Würz et al. Macroscopic erosion in tokamak off normal events. *Fusion Eng. Des.*, 56 - 57 :397–401, 2001.
- [11] J. Roth et al. Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER. *J. Nucl. Mater*, 390 - 391 :1–9, 2009.
- [12] E. Tsitrone. Key plasma wall interaction issues towards steady state operation. *J. Nucl. Mater*, 363-365 :12–23, 20079.
- [13] G. Federici et al. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors. *Nucl. Fusion*, 41 :1967, 2001.
- [14] T. Loarer. Fuel retention in tokamaks. *J. Nucl. Mater*, 390 - 391 :20–28, 2009.
- [15] J.P. Coad et al. Erosion/deposition issues at jet. *J. Nucl. Mater*, 290-293 :224–230, 2001.

- [16] M. Kaufmann and R. Neu. Tungsten as first wall material in fusion devices. *Fusion Eng. Des.*, 82 :521–527, 2007.
- [17] R. A. Causey. Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components. *Fusion Eng. Des.*, 300 :91–117, 2002.
- [18] G. Federici. Plasma-wall interactions in iter. PSIF, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 21-23 March 2005.
- [19] F. Scaffandi-Argentina et al. Beryllium r & d for fusion applications. *Fusion Eng. Des.*, 51-52 :23–41, 2000.
- [20] M. Merola et al. ITER plasma-facing components. *Fusion Eng. Des.*, 85 :2312–2322, 2010.
- [21] B. Pegourié et al. Overview of the deuterium inventory campaign in Tore Supra : Operational conditions and particle balance. *J. Nucl. Mater*, 390 - 391 :550–555, 2010.
- [22] C. Martin et al. Structure of the carbon layers deposited on the toroidal pump limiter of Tore Supra. *J. Nucl. Mater*, doi :10.1016/j.jnucmat.2010.11.006, 2010.
- [23] C. Pardanaud et al. Raman study of CFC tiles extracted from the toroidal pump limiter of Tore Supra. *J. Nucl. Mater*, doi :10.1016/j.jnucmat.2010.09.053, 2010.
- [24] A. Vatry. *Mise en suspension par laser de poussières générées lors du fonctionnement des réacteurs de fusion*. PhD thesis, Université de la Méditerranée | Aix-Marseille II, 2010.
- [25] C. Grisolia et al. In-situ tokamak laser applications for detritiation and co-deposited layers studies. *J. Nucl. Mater*, 363-365 :1138–1147, 2007.
- [26] A. Widdowson et al. Removal of beryllium-containing films deposited in JET from mirror surfaces by laser cleaning. *J. Nucl. Mater*, article in press, 2010.
- [27] H. Khodja et al. Deuterium inventory in plasma facing materials by means of NRA : A microbeam probe approach. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 266 :1425–1429, 2008.
- [28] L. J. Radziemski. From laser to libs, the path of technology development. *Spectrochim. Act. B*, 57 :1109–1113, 2002.
- [29] M. Capitelli et al. Laser-induced plasma expansion : theoretical and experimental aspects. *Spectrochim. Act. B*, 59 :271–289, 2004.
- [30] N. B. Zorov et al. A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling : From single to multivariate correction. *Spectrochim. Act. B*, 65 :642–657, 2010.
- [31] C. López-Moreno et al. Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At Spectrom.*, 20 :552 – 556, 2005.

- [32] H. Fink and R. Niessne. Process analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Anal. Chem.*, 74 :4334–4342, 2002.
- [33] V. Lazic et al. Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :429–436, 2004.
- [34] L. St-Onge et al. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Act. B*, 57 :1131–1140, 2002.
- [35] P. A. Mosier-Boss and S. H. Lieberman. Detection of lead derived from automotive scrap residue using a direct push fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy metal sensor. *Appl. Spectrosc.*, 59 :1445–1456, 2005.
- [36] W. Lei et al. Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes. *Spectrochim. Act. B*, 64 :891–898, 2009.
- [37] J.-B. Sirven. *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2006.
- [38] C. Hernandez et al. Development of a laser ablation system kit (LASK) for tokamak in vessel tritium and dust inventory control. *Fusion Eng. Des.*, 84 :939–942, 2009.
- [39] J.-M. Weulersse et al. In situ laser breakdown spectroscopy of JET deposited layers. CEA report NT DPC/SCP/08-293-A, 2008.
- [40] F. Brygo. *Etude de l'interaction laser – matière appliquée à la décontamination de peinture*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2005.
- [41] D. von der Linde et al. Laser - solid interaction in the femtosecond time regime. *Appl. Surf. Sci.*, 109-110 :1–10, 1997.
- [42] V.S. Burakov et al. Near-threshold laser-induced sputtering of aluminum surface by UV and IR irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, 138-139 :350, 1999.
- [43] D. V. Giovanielli and R. P. Godwin. Optics in laser-produced plasmas. *Am. J. Phys.*, 43 :808, 1975.
- [44] C. DeMichelis. Laser-induced gas breakdown : A bibliographical review. *IEEE J. Quantum Elect.*, 5 :188–202, 1969.
- [45] L. J. Spitzer. *Physics of fully ionized gases*. Wiley, New York, 1962.
- [46] R. K. Singh and J. Narayan. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films : physics and theoretical model. *Phys. Rev. B*, 41 :8843–8859, 1990.
- [47] C. G. Morgan. Laser-induced breakdown of gases. *Rep. Prog. Phys.*, 38 :621, 1975.

- [48] I. N. Mihailescu and J. Hermann. Laser Plasma Interactions. In P. Schaaf, editor, *Laser Processing of Materials : Fundamentals, Applications and Developments*, pages 49 – 88. Springer series in materials science, Springer Heidelberg, 2010.
- [49] D. H. Gili and A. A. Dougal. Breakdown minima due to electron-impact ionization in super-high-pressure gases irradiated by a focused giant-pulse laser. *Phys. Rev. Lett.*, 15 :845, 1965.
- [50] J. Hermann et al. Multistage plasma initiation process by pulsed CO₂-laser irradiation of a Ti sample in an ambient gas (He, Ar or N₂). *J. Appl. Phys.*, 73 :1091, 1993.
- [51] I. Ursu et al. On the influence of surface condition on air plasma formation near metals irradiated by microsecond TEA-CO₂ laser pulses. *J. Phys. D - Appl. Phys.*, 17 :709, 1984.
- [52] A. S. Kovalev et al. On the mechanism of breakdown of gases by the emission from a CO₂-laser near a metal surface. *Journ. de Physique*, C7 :759, 1979.
- [53] J. Hermann and T. Le Floch. Generation of absorption waves by CO₂ laser pulses at low power density. *J. Appl. Phys.*, 96 :3084, 2004.
- [54] T. E. Itina et al. Laser-generated plasma plume expansion : Combined continuous-microscopic modeling. *Phys. Rev. E*, 66, 2002.
- [55] L.J. Radziemski and D.A. Cremers. *Laser - induced plasmas and applications*. New York, 1989.
- [56] Yu. P. Raizer. Possibility of igniting a traveling laser spark at beam intensities much below the breakdown threshold. *JETP Letters*, 5 :55, 1968.
- [57] G.G. Chernyi. The problem of a point explosion. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 112 :213, 1957.
- [58] M.R. Predtechensky and A.P. Mayorov. Expansion of laser plasma in oxygen at laser deposition of HTSC films : theoretical model. *Appl. Supercond.*, 1 :2011–2017, 1993.
- [59] G. Clair. *Etudes théorique et expérimentale des plasmas produits par laser en vue de leur application à l'anlyse chimique des matériaux en environnement complexe*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille II, 2011.
- [60] R.W.P. McWhirter in : R.H. Huddlestone. *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, New York, 1965.
- [61] H.R. Griem. Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy. *Phys. Rev.*, 131 :1170–1176, 1963.
- [62] H.W. Drawin. Validity conditions for local thermodynamic equilibrium. *Z. Phys.*, 228 :99–119, 1969.

- [63] G. Cristoforetti et al. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy : Beyond the McWhirter criterion. *Spectrochim. Act. B*, 65 :86–95, 2010.
- [64] A. Unsold. *Z. Astrophys.*, 24 :355, 1948.
- [65] P. Debye and E. Huckel. *Z. Phys*, 24 :185, 1923.
- [66] H. R. Griem. High density corrections in plasma spectroscopy. *Phys. Rev.*, 128 :997–1003, 1962.
- [67] A. Escarguel. *Caractérisation spatio-temporelle de plasmas créés par impulsion laser dans un liquide : application à l'étude de l'élargissement Stark de la raie Balmer alpha de l'hydrogène*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille 1, 1998.
- [68] N. Konjevic and W. L. Wiese. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms (a critical review of selected data for the period 1976 to 1982). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 1984.
- [69] N. Konjevic and W. L. Wiese. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms (a critical review of selected data for the period 1983 to 1988). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19 :1307–1385, 1990.
- [70] N. Konjevic et al. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms (a critical review of selected data for the period 1989 to 2000). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 2002.
- [71] N. Konjevic and J. R. Roberts. A critical review of the Stark widths and shifts of spectral lines from non-hydrogenic atoms. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 5, 1976.
- [72] A. Lesage. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (a critical review of selected data for the period 2001 to 2007). *New Astron. Rev.*, 13, 2008.
- [73] W. L. Wiese et al. Detailed study of the Stark broadening of balmer lines in a high-density plasma. *Phys. Rev. A*, 6 :1132–1153, 1972.
- [74] H. R. Griem. Stark broadening of the hydrogen balmer-alpha line in low and high density plasmas. *Contrib. Plasma Phys.*, 40 :46–56, 2000.
- [75] H. R. Griem et al. Comparison of hydrogen balmer-alpha stark profiles measured at high electron densities with theoretical results. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 38 :975, 2006.
- [76] W.L. Wiese. in : *Plasma Diagnostic Techniques*. R.H. Huddlestone and S.L. Leonard, Academic Press, New York, 1965.
- [77] H. R. Griem. *Spectral line broadening by plasmas*. Academic Press, New York, 1974.

- [78] C. Aragón and J. A. Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods. *Spectrochim. Act. B*, 63 :893–916, 2008.
- [79] J. Manrique et al. Determination of transition probabilities by laser-induced breakdown spectroscopy with curve-of-growth measurements. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 112 :85–91, 2011.
- [80] J. Hermann. Système et procédé d'analyse quantitative de la composition élémentaire de la matière par spectroscopie du plasma induit par laser (LIBS). Brevet FR 08/06203, 2008.
- [81] J. Hermann and C. Dutouquet. Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation. *J. Appl. Phys.*, 91 :10188–10193, 2002.
- [82] J. Hermann et al. On the stoichiometry of mass transfer from solid to plasma during pulsed laser ablation of brass. *Spectrochim. Act. B*, 65 :636–641, 2010.
- [83] A. Ciucci et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53 :960–964, 1999.
- [84] H. Roche and X. Courtois. Optimization of laser ablation technique for deposited layer removal on carbon plasma facing components. *J. Nucl. Mater*, in press :doi :10.1016/j.jnucmat.2010.08.033, 2010.
- [85] F. Le Guern et al. Co-deposited layer characterisation and removal control by optical emission spectroscopy coupled to nano-second laser ablation. *Fusion Eng. Des.*, 81 :1503–1509, 2006.
- [86] C. H. Skinner et al. Tritium diagnostics by balmer-alpha emission. Plasma Physics Laboratory, Princeton University, Technical report, 1993.
- [87] A. Semerok et al. Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses. *Appl. Surf. Sci.*, 138-139 :311–314, 1999.
- [88] F. Le Guern et al. Laser ablation tests performed on Tore Supra graphite samples. *J. Nucl. Mater*, 335 :410–416, 2004.
- [89] R.A. Al-Wazzan et al. Spatially and temporally resolved emission intensities and number densities in low temperature laser-induced plasmas in vacuum and in ambient gases. *Appl. Surf. Sci.*, 96-98 :170–174, 1996.
- [90] D. B. Geohegan. Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high-Tc superconductor film growth. *Thin Solid Films*, 220 :138–145, 1992.
- [91] B. Sallé. *Étude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides*. PhD thesis, Université d'Orléans, 1999.

- [92] S. Anders et al. Frozen state of ionisation in a cathodic plasma jet of a vacuum arc. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 21 :213, 1988.
- [93] L. Mercadier et al. In situ tritium measurements and control by laser techniques. En cours de publication, 2011.
- [94] B. N. Chichkov et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A*, 63 :109–115, 1996.
- [95] A. Vatry et al. Tokamak-like dust removal induced by laser next term irradiation. *J. Nucl. Mater*, in press :doi :10.1016/j.jnucmat.2010.08.055, 2010.
- [96] C. Grisolia et al. In-situ tokamak laser applications for detritiation and co-deposited layers studies. *J. Nucl. Mater*, 363-365 :1138–1147, 2007.
- [97] S. Rosanvallon et al. Dust in ITER : Diagnostics and removal techniques. *J. Nucl. Mater*, 386-388 :882–883, 2009.
- [98] H. Roche. Qualification du laser et du scanner optique pour la technique d'ablation laser. CEA report DIAG/NTT-2008.007, 2008.
- [99] Yu. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), [Online]. Available : <http://physics.nist.gov/asd3> [2011, june 18]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2011.
- [100] P. L. Smith, C. Heise, J. R. Esmond, and R. L. Kurucz. Atomic spectral line database built from atomic data files from R.L. Kurucz' CD-ROM 23. <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>, 2011.
- [101] J. Bengoechea et al. Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of Stark broadening parameters. *Spectrochim. Act. B*, 61 :69–81, 2007.
- [102] C. Colon et al. Measurement of the stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum. *J. Appl. Phys.*, 73 :4752, 1993.
- [103] F. Bredice et al. Measurement of Stark broadening of Mn I and Mn II spectral lines in plasmas used for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Act. B*, 62 :1237–1245, 2007.
- [104] M. Cvejic et al. Electron density diagnostics of laser induced plasma in helium. *Publ. Astron. Obs. Belgrade*, 89 :189–192, 2010.
- [105] C. Froese Fischer. Some improved transition probabilities for neutral carbon. *J. Phys. B*, 39 :2159–2167, 2006.
- [106] C. E. Moore. Selected tables of atomic spectra, atomic energy levels and multiplet tables C I, C II, C III, C IV, C V, C VI. *Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, 3 :73, 1970.

- [107] T. M. Bieniewski. Absolute oscillator strengths for chromium and the chromium solar abundance. *Astrophys. J.*, 208 :228, 1976.
- [108] U. Becker et al. Lifetime measurements of excited chromium I levels. *Astron. Astrophys.*, 59 :145, 1977.
- [109] J. Marek and J. Richter. Lifetime measurements of optical levels for 6 elements of astrophysical interest. *Astron. Astrophys.*, 26 :155, 1973.
- [110] J. Marek. Lifetime measurements of some levels of Mn I and Cr I by use of dye laser excitation. *Astron. Astrophys.*, 44 :69, 1973.
- [111] W. F. Meggers et al. Tables of spectral-line intensities, part I - arranged by elements, part II - arranged by wavelengths, Natl. Bur. Stand. Monograph 145. *Nat. Bur. Stand. U.S.*, 1 :600, 1975.
- [112] R. M. Measures et al. Atomic lifetime measurements obtained by the use of laser ablation and selective excitation spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 16 :1093, 1977.
- [113] T. R. O'Brian et al. Lifetimes, transition probabilities, and level energies in Fe I. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8 :1185, 1991.
- [114] P. Hannaford and R. M. Lowe. Determination of atomic lifetimes using pulsed laser excitation of sputtered metal vapours. *J. Phys. B*, 14 :L5, 1981.
- [115] D. Engelke et al. Radiative lifetimes of Fe I levels of astrophysical interest. *Z. Phys. D*, 27 :325, 1993.
- [116] G. Nave et al. A new multiplet table for Fe I. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 94 :221–459, 1994.
- [117] D. E. Blackwell et al. Precision measurement of relative oscillator strengths VI. Measures of Fe I transitions from levels a5F1-5 (0.86-1.01 eV) with an accuracy of 0.5 percent. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 186 :657, 1979.
- [118] E. Tognoni et al. A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma. *Spectrochim. Act. B*, 62 :1287–1302, 2007.
- [119] J. Gonzola et al. Expansion dynamics of the plasma produced by laser ablation of BaTiO₃ in a gas environment. *J. Appl. Phys.*, 81 :951–955, 1996.
- [120] K. H. Kurniawan et al. Detection of deuterium and hydrogen using laser-induced helium gas plasma at atmospheric pressure. *J. Appl. Phys.*, 98 :093302, 2005.
- [121] V.S. Burakov et al. Calibration-free laser spectral analysis of glasses and copper alloys. *J. Appl. Spectrosc.*, 71 :740–746, 2004.
- [122] E. Tognoni et al. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy : State of the art. *Spectrochim. Act. B*, 65 :1–14, 2010.

- [123] Z. Weiss and K. Marshall. Elemental depth profiling of coated and surface-modified materials by GD-OES : hard coatings on cutting tools. *Thin Solid Films*, 308-309 :382–388, 1997.
- [124] J. Pisonero et al. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. *Trends Anal. Chem.*, 25 :11–18, 2006.
- [125] D. Luo and A. K. Pradhan. Atomic data for opacity calculations 11. The carbon isoelectronic sequence. *J. Phys. B*, 22 :3377, 1989.
- [126] A. E. Kramida and T. Shirai. Compilation of wavelengths, energy levels, and transition probabilities for W I and W II. *J. Phys. Chem Ref. Data*, 35 :423–683, 2005.
- [127] J. O. Ekberg et al. *Phys. Scr.*, 61 :146–163, 2000.
- [128] R. Kling et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 67 :227–238, 2000.
- [129] S. E. Schenhage et al. Oscillator strengths of neutral and singly ionised Molybdenum. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 29 :507–516, 1983.
- [130] W. F. Meggers et al. Tables of spectral-line intensities 1. arranged by element. *NBS Mono*, 145, 1975.
- [131] J. R. Roberts et al. *Astrophys. J.*, 181 :567, 1973.
- [132] J. R. Roberts et al. Experimentally determined absolute oscillator-strengths of Ti I, Ti II, and Ti III. *Astrophys. J.*, 197 :791, 1975.
- [133] W. Sdorra and K. Niemax. Basic investigation for laser microanalysis : III Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes. *Mikrochim. Act.*, 107 :319–327, 1992.
- [134] E. Gauthier. Progress in diagnostics for characterization of plasma wall interaction in tokamaks. *J. Nucl. Mater*, 390-931 :1059–1065, 2009.

Liste de publications

L. Mercadier, J. Hermann, C. Grisolia, A. Semerok

Plume segregation observed in hydrogen and deuterium containing plasmas produced by laser ablation of carbon fiber tiles from a fusion reactor

Spectrochim. Act. B, 65 :715-720, 2010

L. Mercadier, J. Hermann, C. Grisolia et A. Semerok

Analysis of deposited layers on plasma facing components by laser-induced breakdown spectroscopy : Towards ITER tritium inventory diagnostics *J. Nucl. Mater.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.079>, 2010

J. Nucl. Mater., 414 :485-491, 2011

L. Mercadier, J. Hermann, C. Grisolia, A. Semerok

In-depth analysis of ITER-like samples composition using laser-induced breakdown spectroscopy

J. Nucl. Mater., 414 :485-491, 2011

M. Naiim Habib, L. Mercadier, Y. Marandet, Ph. Delaporte, C. Hernandez, C. Grisolia, P. Monier-Garbet

Feasibility study of carbon particles injection by laser ablation to calibrate spectroscopic erosion measurements in Tore Supra

J. Nucl. Mater., <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.011>, 2010

C. Hernandez, H. Roche, C. Pocheau, C. Grisolia, L. Gargiulo, A. Semerok, A. Vatry, P. Delaporte, L. Mercadier

Development of a Laser Ablation System Kit (LASK) for Tokamak in vessel tritium and dust inventory control

Fusion Eng. Des., 84 :939-942, 2009

L. Mercadier, C. Grisolia, H. Roche, A. Semerok, J. Hermann, C. Pocheau, P.-Y. Thro, J.-B. Sirven, J.-M. Weulersse, P. Mauchien, M. Sentis

In situ tritium measurements and control by laser techniques

Accepté pour publication dans *Fusion Sci. Technol.*, 2011

H. Roche, X. Courtois, Ph. Delaporte, T. Dittmar, D. Farcage, E. Gauthier, C. Hernan-

dez, P. Languille, T. Loarer, L. Mercadier, M. Naiim Habib, J.-Y. Pascal, C. Pocheau, A. Semerok, E. Tsitrone, N. Vignal, C. Grisolia

Optimization of laser ablation technique for deposited layer removal on carbon plasma facing components

J. Nucl. Mater., <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.08.033>, 2010

S. Beldjilali, D. Borivent, L. Mercadier, E. Mothe, G. Clair, J. Hermann

Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy

Spectrochim. Act. B, 65 :727-733, 2010

J. Hermann, L. Mercadier, E. Mothe, G. Socol, P. Alloncle

On the stoichiometry of mass transfer from solid to plasma during pulsed laser ablation of brass

Spectrochim. Act. B, 65 :636-641, 2010

M. Cvejic, S. Jovicevic, E. Mothe, L. Mercadier, N. Konjevic, J. Hermann

Electron Density Diagnostics of Laser-Induced Plasma in Helium

Publ. Astron. Obs. Belgrade 89 :189-192, 2010

Spectroscopie de plasma induit par laser pour l'analyse des composants face au plasma de tokamaks : étude paramétrique et mesures autocalibrées

Lors du fonctionnement d'un réacteur de fusion nucléaire par confinement magnétique comme ITER, une fraction de tritium est piégée par les composants face au plasma et doit être mesurée pour des raisons de sûreté nucléaire. La spectroscopie de plasma induit par laser est proposée pour effectuer cette mesure. Le plasma laser produit sur des tuiles de *Tore Supra* en composite à fibre de carbone est analysé à l'aide d'une étude paramétrique : il doit avoir une température supérieure à 10000 K et une densité électronique supérieure à 10^{17} cm^{-3} pour optimiser l'application. Une méthode "autocalibrée" prenant en compte l'auto-absorption des raies est utilisée pour déterminer la concentration relative d'hydrogène à partir des spectres expérimentaux. La caractérisation spatio-temporelle du panache d'ablation révèle la présence d'un gradient de température dirigé du centre vers la périphérie du plasma. La prise en compte de ce gradient permet de déduire le rapport des concentrations H/C. L'incertitude de la mesure est évaluée et discutée. La mesure du rapport isotopique D/H sous pression réduite d'argon met en évidence un effet de ségrégation qui doit être pris en compte afin d'éviter des erreurs de mesure de l'ordre de 50%. Les matériaux à base de tungstène sont analysés et les difficultés associées aux données spectroscopiques sont abordées. Enfin, la faisabilité de l'analyse LIBS résolue en profondeur est validée pour des échantillons métalliques multicouches préalablement étalonnés.

Mots clés : Spectroscopie, plasma laser, LIBS, fusion nucléaire, tokamak, tritium

Laser-induced breakdown spectroscopy for the analysis of plasma facing components of tokamaks : parametric study and calibration-free measurements

During the operation of a nuclear fusion device like the future reactor ITER, a fraction of tritium is trapped in the plasma facing components and has to be measured in order to fulfill nuclear safety requirements. Laser-induced breakdown spectroscopy is proposed to achieve this measurement. The laser plasma produced on carbon fibre composite tiles from the *Tore Supra* reactor is analyzed via a parametric study : it has to have a temperature over 10000 K and an electron density over 10^{17} cm^{-3} to optimize the application. A calibration-free procedure that takes into account self-absorption is proposed to determine the relative concentration of hydrogen from the experimental spectra. The time- and space-resolved spectral emission of the plasma plume is investigated and reveals the presence of a temperature gradient from the core towards the periphery. This gradient is taken into account and the H/C concentration ratio is deduced. The accuracy of the results is evaluated and discussed. The study of the D/H isotopic ratio under low pressure argon reveals the presence of plume segregation that leads to an error of about 50%, error that can partially be reduced. Tungsten materials are investigated and difficulties related to spectroscopic databases are discussed. Finally, the feasibility of LIBS analysis with depth resolution is validated for multilayered metallic samples.

Keywords : Spectroscopy, laser plasma, LIBS, nuclear fusion, tokamak, tritium