

Thèse en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université Paris XI

Discipline: Physique des matériaux

Comportement du deutérium dans les matériaux d'intérêt pour la fusion thermonucléaire

Elodie BERNARD

Soutenance le 31/10/2012

JURY

Ian VICKRIDGE	Rapporteur
Jean-Marcel RAX	Rapporteur
Jacques CHENE	Directeur de thèse
Hicham KHODJA	Encadrant
Bernard PEGOURIE	Examinateur
Pierre MILLET	Examinateur
Michel CHATELIER	Examinateur
Cédric PARDANAUD	Membre invité

Remerciements

Lorsqu'on m'a proposé cette thèse, j'ai fait une petite enquête autour de moi auprès de ceux qui étaient déjà passés par là ; avant de m'attaquer aux interactions plasma-paroi, j'ai pu constater l'importance des interactions doctorant-encadrant... Aujourd'hui, si je repartirais presque pour un tour, je le dois pour beaucoup à mon encadrant Hicham Khodja, chef d'équipe du LEEL. Merci d'avoir été présent à mes côtés en première ligne de cette thèse, même le dimanche matin pour venir au labo redémarrer la source ; merci pour ta confiance, ta rigueur toujours constructive, et ta disponibilité pour répondre à mes questions et discuter de ce projet... J'ai beaucoup appris à tes côtés, et j'espère qu'on pourra travailler ensemble à nouveau !

Mon directeur de thèse, Jacques Chêne du LECA, a lui aussi été présent tout au long de cette étude, et m'a beaucoup apporté par ses réflexions et son point de vue axé matériau. Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité et ses conseils. Bernard Pégourié, de l'IRFM, m'a permis de garder le contact avec la 'communauté fusion', moi qui parfois me sentais un peu seule sur Saclay à croire aux tokamaks ; merci pour tes conseils, tes commentaires, et tous ces bons moments passés à discuter de l'avenir de la fusion, au bureau, au téléphone, en bus ou autour d'un verre !

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans le co-financement du SIS2M et de l'IRFM ; c'est aussi grâce au soutien financier d'Eric Eliot, directeur du SIS2M, que l'achat de la pièce centrale du dispositif expérimental a été possible. Je les remercie d'avoir cru en ce projet et mon profil un peu atypique.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Jean-Marcel Rax du LOA et Ian Vickridge de l'UPMC pour avoir accepté de rapporter mon travail. Je n'oublie pas Pierre Millet du LPCES, Michel Chatelier de l'IRFM, Bernard Pégourié, Jacques Chêne, Hicham Khodja et Cédric Pardanaud, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury.

Lorsque nous avons voulu mettre en place des analyses complémentaires, j'ai pu bénéficier de l'aide et du soutien de spécialistes dans l'étude de CFC exposés au plasma de tokamaks. Merci à Céline Martin, Cédric Pardanaud, Gregory Giacometti et Pascale Roubin, qui m'ont chaleureusement accueillie dans le laboratoire PIIM à Marseille ; votre disponibilité et vos conseils m'ont été très profitables tout au long de ce projet.

Je remercie également Alixe Dekeyrel de Snecma Propulsion Solide, qui m'a apporté ses lumières sur le CFC étudié ; Loïc Marchetti du LECA, qui a réalisé les mesures de TDS ; Marius Costin du LIST et Ion Tiseanu du INFLPR, qui m'ont aidée à exploiter mes données obtenues par μ tomographie à rayons X ; et enfin Xavier Bonnin du LSPM, qui a levé le voile sur les modélisations du phénomène étudié.

Tous les ans, je présentais mon travail à un comité de thèse, dont faisaient partie Patrick Trocellier, de l'équipe JANNUS, et Bernard Berthier, de l'IPN-Orsay. Je les remercie vivement pour leur implication dans mon travail, leurs suggestions et l'aide

qu'ils m'ont apportée ; ces réunions m'ont été précieuses pour faire le point sur mon avancement et amener d'autres idées d'expériences.

J'ai décidément été très bien entourée tout au long de ces trois ans, et toute l'équipe du LEEL n'y est pas pour rien. De près ou de loin, tous ont apporté leur pierre à l'édifice ; d'un point de vue plus personnel, c'est grâce à leur bonne humeur communicative que pas une seule fois, même dans les moments difficiles où rien ne semblait vouloir fonctionner correctement, ils ont échoué à me faire tout oublier au café du matin. Merci à François Saillant, pour ses pièces réalisées en urgence le vendredi après-midi et ses remarques vestimentaires qui m'ont permis de perfectionner mon 'style' ; merci à Franco Pontiggia pour l'automate qui m'a permis de dormir (presque) sur mes deux oreilles pendant les implantations et ses blagues qui à défaut d'être toujours de bon goût, détendent inmanquablement l'atmosphère ; merci à Jim Hoarau pour ses talents de conception de nouvelles pièces et de réparation de vélos ; merci à Caroline Raepsaet pour ses explications sur la microsonde et ses services de bibliothécaire personnalisée ; merci à Suzy Surble pour 'SOS Origin' et nos petits cafés entre filles ; merci à Didier Guillier pour les nuits à surveiller la source et le faisceau et ses petites blagues ; merci à Yvan Kilisky pour son aide comme déménageur de source et ses étourderies légendaires ; merci à Pascal Berger, Robert Delmas et Said Yagoubi pour leurs coups de main scientifiques et leur bonne humeur. Je n'oublie pas Thomas, Marouan et Giulia, qui ont quitté la microsonde avant moi, mais ont été des collègues de bureau supers, chacun dans leur style !

Je remercie aussi Gérard, ses tests des bornes de radioprotection et son vélo qui le suit partout ; Christian, qui me taquinait à cause des bouteilles de gaz, mais pas seulement ; Valérie, toujours souriante et disponible ; et Hervé, qui a sauvé mon ordinateur lorsque le ventilateur m'a fait une belle frayeur...

Toute cette fine équipe ne serait pas complète sans celle du LAPA, avec qui ils partagent beaucoup plus que le bâtiment 637 : merci à Delphine qui m'a initiée au Raman, merci à Marie-Pierre et Anne qui m'ont 'formée' à la préparation des échantillons, merci à Eddy qui a risqué ses mains pour polir mes pauvres petites grilles toutes noircies, et merci à tous, Mandana, Jean-Paul, Florence, Florian, Alexandre, Hugues, pour tous les bons moments passés ensemble.

Enfin, je voudrais terminer cette longue liste par tous ceux qui m'ont permis d'en arriver là. Merci au professeur José Maria Perlado, dont les yeux pétillaient pendant les cours de fusion, je crois bien qu'il m'a transmis cette drôle de maladie. Merci à ma famille, ma grand-mère qui m'a fait aimer l'école, ma maman qui m'envoyait des tablettes de chocolat pour que je tienne le coup pendant les concours, mon papa qui me rechargeait en musique et en espèces pour que je puisse aussi me changer les idées, ma petite soeur à qui je chipe de justesse le titre de premier docteur Aragües (je ne peux pas m'empêcher de la taquiner !). Cette thèse, c'est aussi grâce à votre confiance que j'ai voulu - osé ! - m'y aventurer. Mes amis n'ont pas été en reste, leur patience et leur intérêt représente beaucoup à mes yeux ; je pense à ma vilaine, qui a arrêté la physique depuis longtemps mais se passionne pour les aventures de mes

petits échantillons ; à ma binôme qui ne lâche rien, pas même sa proposition de relire mon manuscrit une fois que je lui ai annoncé qu'il frôle les 200 pages ; aux Abcel et à Laura - qui aurait cru en nous voyant en première section de maternelle qu'un quart de siècle plus tard nous discuterions de nos aléas de thèse, qui de cellules et qui d'ions ? Enfin, il y a celui qui a plus que tout autre supporté mes moments de cafards et de doute, sacrifié ses nuits de sommeil parce que je rédige mieux à la lueur de la lune, pris le relais avec l'informatique quand je me tapais la tête contre les murs, et qui aujourd'hui me laisse toute latitude pour la suite de nos aventures. Il ne veut pas que je le remercie, mais je crois qu'il se reconnaîtra...

Available energy is the main object at stake in the struggle for existence and the evolution of the world.

L. Boltzmann

COMPORTEMENT DU DEUTÉRIUM DANS LES MATÉRIAUX D'INTÉRÊT POUR LA FUSION THERMONUCLÉAIRE

Dans la conception des futurs réacteurs de fusion, l'impact des interactions plasma-paroi pèse grandement sur le choix des matériaux à utiliser en première interface. L'utilisation du tritium en tant que combustible impose de plus des limites de sécurité quant à la quantité totale contenue dans le réacteur. L'analyse d'échantillons de parois de Tokamaks a montré une pénétration et une rétention du deutérium (utilisé à la place du tritium) au sein des matériaux carbonés ; cette rétention est problématique car contrairement à la rétention dans les couches co-déposées, on ne peut espérer l'éliminer facilement. De part l'accès difficile aux échantillons réels, l'étude de ce phénomène se limite souvent à des analyses *post-mortem*.

Afin d'accéder à la dynamique du phénomène et de s'affranchir de potentielles redistributions des éléments lors du stockage, un dispositif couplant micro analyse nucléaire (μ NRA) et implantation basse énergie simultanée, visant à reproduire l'interaction entre le deutérium et les matériaux de la première paroi a été mis en place. L'analyse μ NRA permet de caractériser les profils de répartition en trois dimensions du deutérium en temps réel, à des échelles micrométriques. Des tests ont permis de confirmer le caractère non-perturbateur du faisceau d'analyse.

On observe sur l'ensemble des données obtenues que la surface de l'échantillon (0-1 μ m) présente une teneur en deutérium élevée et quasi constante ; la répartition du deutérium y est uniforme. A contrario, le deutérium piégé en profondeur (1-11 μ m) se concentre dans des sites préférentiels liés à la microstructure du matériau. L'inventaire deutérium en profondeur semble augmenter avec la fluence incidente, malgré une grande dispersion des données attribuée à la variation de structure des zones étudiées. La saturation surfacique comme la migration en profondeur sont instantanés ; la stockage sous vide entraîne une légère désorption du deutérium.

Les observations faites par μ NRA ont été croisées avec celles obtenues via d'autres techniques expérimentales. La μ tomographie X a permis d'identifier clairement les porosités comme sites de localisation préférentielle du deutérium en profondeur. La micro-spectrométrie Raman a révélé la formation d'une couche amorphe (~ 30 nm) et saturée en deutérium à la surface du CFC suite à l'exposition au faisceau de deutérium.

Enfin, la caractérisation expérimentale de la migration du deutérium dans les CFC obtenue est confrontée aux modèles existants, et un modèle simplifié original est proposé. Considérant que le dépôt en profondeur se produit par le biais de l'implantation et de la diffusion coulombienne du deutérium à la surface des porosités, il permet de reproduire qualitativement les profils de migration observés.

Mots clés : fusion, interaction plasma-paroi, CFC, deutérium, migration, NRA.

Plasma-wall interactions play an important part while choosing materials for the first wall in future fusion reactors. Moreover, the use of tritium as a fuel will impose safety limits regarding the total amount present in the tokamak. Previous analyses of first-wall samples exposed to fusion plasma highlighted an in-bulk migration of deuterium (as an analog to tritium) in carbon materials. Despite its limited value, this retention is problematic : contrary to co-deposited layers, it seems very unlikely to recover easily the deuterium retained in such a way. Because of the difficult access to in situ samples, most published studies on the subject were carried out using post-mortem sample analysis.

In order to access to the dynamic of the phenomenon and come apart potential element redistribution during storage, we set up a bench intended for simultaneous low-energy ion implantation, reproducing the deuterium interaction with first-wall materials, and high-energy micro beam analysis. Nuclear reaction analysis performed at the micrometric scale (μ NRA) allows to characterize deuterium repartition profiles in situ. This analysis technique was confirmed to be non-perturbative of the mechanisms studied.

We observed on the experimental data set that the material surface (0-1 μ m) display a high and nearly constant deuterium content, with a uniform distribution. On the contrary, in-bulk deuterium (1-11 μ m) localizes in preferential trapping sites related to the material micro structure. In-bulk deuterium inventory seems to increase with the incident fluence, in spite of the wide data scattering attributed to the structure variation of studied areas. Deuterium saturation at the surface as well as in-depth migration are instantaneous ; in-vacuum storage leads to a small deuterium global desorption. Observations made via μ NRA were coupled with results from other characterization techniques. X-ray μ tomography allowed to identify porosities as the preferential trapping sites for in-depth deuterium retention. Raman μ spectrometry disclosed the formation of an amorphous layer at the surface, very thin (\sim 30 nm) and deuterium saturated, following deuterium irradiation,. At last, we confronted the experimental characterization obtained with existing models for deuterium behaviour in carbon materials and proposed a simple and original one. Considering that in-depth retention is due to deuterium implantation and Coulombian diffusion at the open porosity surface, it allows to reproduce qualitatively the experimental profiles observed.

Keywords : fusion, plasma-wall interaction, CFC, deuterium, migration, NRA.

Table des matières

1 Synthèse bibliographique	9
1.1 Le rôle des interactions plasma-paroi dans un réacteur de fusion . . .	9
1.1.1 La fusion nucléaire	9
1.1.2 La première paroi d'un tokamak	15
1.1.3 Les interactions plasma-paroi	18
1.2 État de l'art des connaissances sur le comportement du deutérium dans les matériaux face-plasma	22
1.2.1 Tungstène	22
1.2.2 Béryllium	26
1.2.3 CFC	28
1.2.4 Autres alternatives et récapitulatif	32
1.3 Les interactions ion-surface	34
1.4 La migration d'un élément dans un matériau solide	39
1.5 Les dispositifs d'implantation-analyse simultanés	43
2 Matériau d'étude et méthodes expérimentales	47
2.1 Fabrication et caractéristiques du matériau d'étude : le CFC NB31 de Snecma	47
2.1.1 Le cycle de fabrication	47
2.1.2 Propriétés du matériau et caractéristiques	51
2.2 Reproduire l'interaction deutérium-CFC : le banc d'implantation en deutérium	52
2.2.1 La source d'implantation en deutérium : GenII	53
2.2.2 Se rapprocher des conditions d'interactions dans un tokamak .	57
2.3 La microsonde nucléaire et la μ NRA	68
2.3.1 Présentation du laboratoire	68
2.3.2 La μ NRA	71
2.3.3 L'ERDA	78
2.4 Techniques d'analyse complémentaires	80
2.4.1 La μ spectrométrie Raman	80
2.4.2 L'AFM	84
2.4.3 La μ tomographie à rayons X	85
2.4.4 La TDS	87
2.4.5 Le MEB	87

3	Étude paramétrique du comportement du deutérium	91
3.1	Étude préliminaire : calibration et exploitation des spectres	91
3.2	Études post-mortem	98
3.3	Validation de notre dispositif expérimental	100
3.4	Paramètre température	104
3.5	Paramètre fluence déposée	107
3.6	Paramètre temps	111
3.7	Paramètre flux	114
3.8	Facteur microstructure du matériau	116
3.9	Étude complémentaire de la surface par Raman et AFM	121
3.10	Étude complémentaire du deutérium piégé par TDS	128
3.11	Synthèse de l'étude paramétrique	132
4	Discussion et mise en perspective des résultats obtenus : vers un modèle de comportement du deutérium	133
4.1	Mécanisme de surface	133
4.2	Caractérisation de la migration profonde	136
4.3	Autres paramètres	140
4.4	Vers un modèle de migration	143
4.4.1	La diffusion thermique	143
4.4.2	Comparaison avec un modèle global du comportement de l'hydrogène dans les PFM	146
	Bibliographie	169

Glossaire

AFM *Atomic Force Microscope*

BSE *Back-Scattered electrons*

CCD *Charge-Coupled Device (dispositif à transfert de charge)*

CFC *Composite à Fibre de Carbone*

CPM *Channel PhotoMultiplier*

DEMO *DEMONstration Power Plant*

DITS *Deuterium Inventory in Tore Supra*

ELM *Edge Localized Modes*

ERDA *Elastic Recoil Detection Analysis*

ESRF *European Synchrotron Radiation Facility*

F4E *Fusion For Energy*

FIB *Focused Ion Beam*

HAP *Hydrocarbure Aromatique Polycyclique*

HIIPC *Hydrogen Isotope Inventory Processes Code*

IAE *International Energy Agency*

IBA *Ion Beam Analysis*

ITER *initialement International Thermonuclear Experimental Reactor*

JET *Joint European Torus*

KMC *Kinetic Monte-Carlo*

MCD *Monte-Carlo Diffusion*

MD *Molecular Dynamics*

MEB *Microscopie Electronique à Balayage*

NRA *Nuclear Reaction Analysis*

PAN *PolyAcryloNitrile*

PFM *Plasma-Facing Material*

PID *Proportional/Integral/Derivative controller*

PIGE *Particle Induced Gamma-ray Emission*
PIIM *Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires*
PIXE *Particle Induced X-ray Emission*
PKA *Primary Knock-out Atom*
PSI *Plasma-Surface Interactions*
RBS *Rutherford Backscattering Spectrometry*
scm *standard cubic centimeter per minute*
SIMION *Simulation of Ion in Matter*
SPS *Snecma Propulsion Solide*
SRIM *Stopping and Range of Ion in Matter*
STIM *Scanning Transmission Ion microscopy*
TDS *Thermal Desorption Spectroscopy*
TEM *Transmission Electron Microscopy*
TPD *Temperature Programmed Desorption*
TPL *Toroidal Pump Limiter*
UV *Ultra-Violet*

Introduction

L'apparition de nouvelles sources d'énergies dominantes a toujours engendré de grandes mutations des civilisations concernées. Dans nos sociétés européennes, à chaque époque a été associé un système énergétique dominant, basé sur une ou plusieurs ressources principales. Les sociétés du Moyen-Age et de la Renaissance se fondaient sur l'utilisation du bois, la production de métal et la force de l'eau comme moyen de production d'énergie. Lorsqu'à la fin du XVIII^e siècle la machine à vapeur prit son essor, ces sociétés basculèrent dans une nouvelle économie, avec le charbon comme combustible principal et l'expansion de la sidérurgie : on parle du système énergétique fer/charbon/vapeur. Suite à cette première révolution industrielle, les premières mégalo-poles apparurent, les classes sociales connurent de profondes transformations, les échanges furent facilités et accélérés par les premiers chemins de fer et les bateaux à vapeur. Au début du vingtième siècle, on assista à une transition vers notre système énergétique actuel, à savoir pétrole/électricité/alliages, du fait notamment de l'invention du moteur à explosion. L'automobile connut un essor fulgurant, la mobilité des hommes et des biens s'accrut, et l'accès aux réserves fossiles devint un enjeu économique et politique majeur.

Sommes-nous aujourd'hui à un nouveau carrefour technologique et sociétal ? On assiste en tout cas depuis quelques années à un intérêt croissant pour la question énergétique et pour les enjeux qui y sont liés, comme en atteste l'ampleur des publications, débats et émissions sur le sujet. De nombreux experts pensent que nous sommes à un tournant de notre histoire énergétique et que le basculement vers un nouveau modèle technique prédominant est imminent ; comme les révolutions techniques précédentes, il y a fort à parier ce choix technique influera considérablement sur l'évolution de nos sociétés.

La croissance mondiale actuelle nous entraîne vers un système toujours demandeur de plus d'énergie. Les modes de production d'énergies dites durables (éolien, solaire thermique, solaire photovoltaïque, géothermie, marémoteur...) ne permettent pas encore de répondre à une part importante de ces besoins croissants (voir Figure 0.1). Notre dépendance vis à vis des énergies fossiles, qui représentent en 2010 81% de la consommation énergétique mondiale [1], a déjà engendré deux crises économiques, et de nombreux spécialistes craignent une répétition de ces crises suite à l'épuisement certain des ressources fossiles. D'ici 2030, l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) prévoit une augmentation de la demande de plus de 50 % par rapport à aujourd'hui ; selon ce scénario moyen, les ressources connues en pétrole seront épuisées dans 40 ans, celles de gaz naturel en 64 ans, celles de charbon en 200 ans et celles d'uranium

en 35 ans. Grâce aux technologies émergentes d'extraction et d'exploitation, on estime que de nouvelles ressources seront découvertes et accessibles prochainement ; nous disposerions alors de pétrole pendant encore 50 à 70 ans, de gaz naturel pour 70 ans, et d'uranium pour 40 à 60 ans. La transition énergétique vers de nouveaux modes de production d'énergie paraît donc imminente.

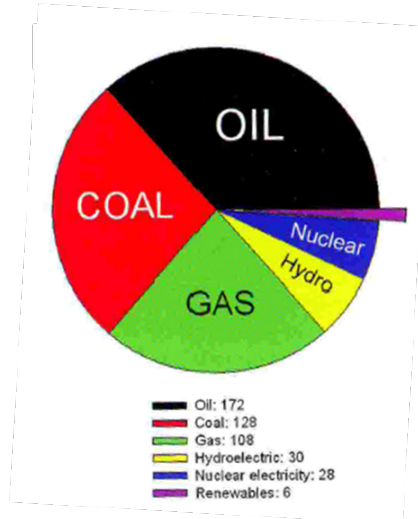


Figure 0.1: Part des différentes sources d'énergie dans la consommation mondiale en 2006 [2].

A ce problème d'épuisement de nos ressources énergétiques principales, s'ajoutent les effets constatés de leur exploitation sur la planète. L'accident nucléaire de Fukushima et ses conséquences ont considérablement marqué les esprits ; la problématique du traitement des déchets nucléaires à vie longue n'a quant à elle pas encore trouvé de solution satisfaisante. Faire le choix du non-nucléaire, c'est le plus souvent se tourner vers des sources d'énergie à fort dégagement de CO_2 , comme le pétrole, le gaz ou surtout le charbon, moins cher, plus abondant et facile à transporter mais aussi bien plus polluant. L'impact du dégagement massif de gaz à effet de serre est visible un peu partout dans le monde : fonte de la banquise et des glaciers, intensification des catastrophes climatiques telles que les inondations ou les tempêtes, désertification galopante... Face au réchauffement climatique anthropogène, des stratégies d'atténuation et d'adaptation sont nécessaires ; on distingue trois types d'action à plus ou moins long terme :

- l'adaptation, à savoir mettre en œuvre des moyens immédiats pour faire face et protéger les populations et les lieux des conséquences directes des changements climatiques (digues, barrages, renforcement des structures...);
- la conservation, c'est-à-dire réduire la consommation énergétique et donc les émissions de CO_2 grâce aux techniques existantes et disponibles (recyclage, baisse des températures des thermostats, incitation à l'usage des transports en commun...);
- l'invention de nouvelles solutions pour la production d'énergie, objectif à plus long terme par rapport aux deux premières actions dont la mise en place est déjà

initée.

A court terme, l'invention passe par la réalisation de meilleures batteries ou de nouveaux carburants synthétiques ; le développement des énergies dites renouvelables et la fusion nucléaire sont des solutions envisagées à plus long terme. Ces deux pistes ne s'excluent pas forcément l'une l'autre, et elles présentent des atouts et des inconvénients différents.

Le grand avantage des énergies renouvelables est que leur faisabilité est déjà prouvée. Cependant, les infrastructures sont coûteuses, et des améliorations considérables quant au transport et au stockage de l'énergie sont nécessaires afin d'étendre leur champ d'application, souvent réduit du fait des conditions nécessaires à leur mise en place. C'est le cas de la géothermie : son application à la production d'électricité n'est applicable qu'en des points bien précis du globe (ceux à fort gradient thermique tels l'Islande ou la Nouvelle-Zélande) ; il en est de même pour les usines marémotrices ou les pelamis. De plus, les rendements sont faibles : ainsi, le rendement des centrales solaires thermiques est actuellement de l'ordre de 16%, celui du photovoltaïque de 8% [2]. L'énergie verte la plus économique actuellement est l'énergie éolienne, et pourtant la puissance moyenne d'une unité de production d'énergie éolienne atteint seulement 19 à 39% de la capacité de l'installation. Une turbine conçue pour générer 5 MW produit en fait bien moins en moyenne sur une année de fonctionnement (1.3 MW) : la puissance générée variant avec le cube de la vitesse du vent, la puissance produite diminue d'un facteur 8 si la vitesse du vent diminue de moitié.

La fusion nucléaire, bien qu'encore en développement, pourrait apporter une solution à la fois à la demande en énergie croissante et à la limitation de l'impact humain sur le climat. Ses atouts sont nombreux : pas d'émission de CO₂, pas de pollution ni de déchet radioactif à vie longue, un combustible inépuisable, une réaction intrinsèquement sûre. Les recherches, menées depuis les années 1950, se poursuivront dans les décennies qui viennent par le développement et la mise en route d'ITER, premier réacteur de fusion nucléaire international unissant dans un même effort de recherche l'Union Européenne, les États-Unis, le Japon, la Corée du Sud, la Russie, la Chine et l'Inde. Si la faisabilité technologique d'une machine telle qu'ITER produisant de l'énergie à partir de la fusion est considérée comme acquise, il reste cependant à surmonter plusieurs verrous technologiques majeurs, qui risquent de compromettre la mise en œuvre industrielle de la fusion. Un effort de recherche important doit encore être mené avant d'affirmer que la fusion nucléaire est une source d'énergie viable, et beaucoup critiquent le coût de ces travaux qui privent d'autres secteurs de financement en ces temps de crise économique. Il est vrai que le budget initialement estimé pour ITER a été largement réévalué à la hausse depuis le début du programme. Néanmoins, il convient de garder à l'esprit les coûts d'autres programmes de recherches majeurs, tels Apollo ou Manhattan (voir Figure 0.2), supportés quant à eux par un seul état. Au vu des perspectives offertes par la fusion nucléaire, le coût financier d'ITER n'apparaît pas comme extravagant.

Un des verrous technologiques à lever avant toute application industrielle à la production d'énergie concerne les matériaux de première paroi : ceux-ci interagissent

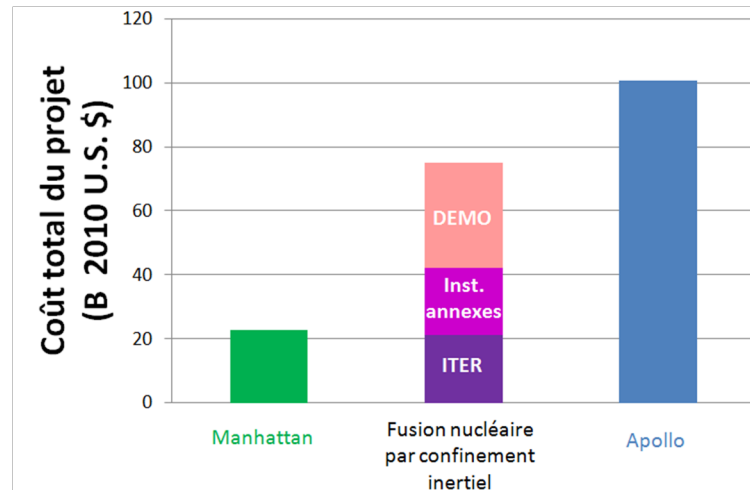


Figure 0.2: Comparaison du coût des programmes Manhattan, Apollo et de celui estimé pour la fusion nucléaire par confinement inertiel (en séparant le coût d’ITER, des installations annexes de recherche et de DEMO) selon les données de [2].

avec le plasma, avec des conséquences à la fois sur les performances et sur la sûreté du réacteur. Il existe différents types d’interaction entre les particules issues du plasma et la paroi, notamment :

- l’implantation dans le matériau, sur une profondeur de l’ordre de quelques nanomètres ;
- l’érosion de la surface, soit par un processus chimique (mettant en jeu des affinités particulières entre les éléments et la formation de composés), soit par un processus physique (transfert d’énergie d’un élément à un autre lors d’une collision) ;
- la redéposition et codéposition des particules érodées, qui forment alors une nouvelle couche à la surface du matériau.

Le carbone et ses composés sont utilisés depuis longtemps dans les tokamaks du fait de leurs propriétés remarquables : excellente résistance aux chocs thermiques et à la corrosion, stabilité à haute température, peu de perte de puissance par radiation, absence de fusion... L’analyse d’échantillons de parois de tokamaks a montré une pénétration et rétention de combustible au sein du matériau ; or, l’application de la fusion à la production d’énergie se fera avec un combustible faiblement radioactif, le tritium, et il est indispensable de contrôler et limiter la quantité piégée dans les matériaux de première paroi. L’accès difficile aux échantillons réels, exposés au plasma, limite les types de diagnostics possibles aux analyses post-mortem et aux bilans de particules : l’objectif de cette thèse est d’obtenir une caractérisation dynamique des profils d’implantation et de rétention du deutérium, grâce à un dispositif couplant analyse et implantation simultanées.

Une fois le contexte de la fusion nucléaire et de l’interaction plasma-paroi introduit, la première partie de ce manuscrit est consacrée à une synthèse bibliographique du cadre de notre étude, à savoir les connaissances actuelles sur les comportements des

principaux matériaux face-plasma, les mécanismes d'interaction d'un ion avec un solide en surface et en profondeur, et enfin les dispositifs existants couplant implantation et analyse. Le deuxième chapitre présente le matériau étudié et les différentes techniques expérimentales utilisées, avec notamment une description détaillée du dispositif mis en place pour reproduire l'interaction plasma-paroi. Les résultats obtenus sont exposés dans le troisième chapitre sous forme d'une étude paramétrique, complétée par les observations réalisées par μ spectrométrie Raman et TDS. Enfin, la quatrième partie présente une discussion de ces résultats au regard des autres études menées sur le sujet, et notre étude se clôt par la proposition d'un modèle simplifié de comportement du deutérium dans le composite carbone-carbone étudié.

1 Synthèse bibliographique

1.1 Le rôle des interactions plasma-paroi dans un réacteur de fusion

1.1.1 La fusion nucléaire

La fusion nucléaire est la plus importante source d'énergie sur Terre Figure 1.1 : en effet, la chaleur et la lumière que nous recevons proviennent d'une réaction nucléaire au cœur du soleil entre deux atomes d'hydrogène qui fusionnent, formant au cours d'une chaîne de réactions (voir Figure 1.2) différents éléments plus lourds, dont le deutérium (D) et l'hélium (^3He et ^4He). La masse de ce dernier étant inférieure à la somme des masses des noyaux ayant fusionné (voir Figure 1.3), sa création s'accompagne d'un dégagement d'énergie considérable selon le principe d'équivalence masse-énergie.

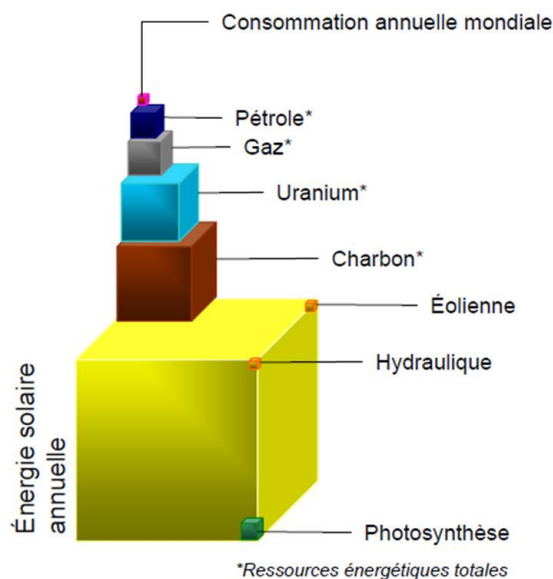


Figure 1.1: Origine et répartition des ressources énergétiques terrestres [3].

Comme on peut le voir sur la courbe Figure 1.3, l'énergie de liaison par nucléon est maximale pour les éléments mi-lourds (comme le fer). De part et d'autre, l'intensité

de l'énergie de liaison décroît, et avec elle le défaut de masse de la particule. Toute transformation des noyaux à faible défaut de masse pour former des éléments à défaut de masse plus important se traduit par une libération d'énergie. Pour produire de l'énergie par une réaction nucléaire, il faut donc soit créer des noyaux moins lourds à partir de noyaux très lourds (fission de l'uranium), soit créer des noyaux plus lourds à partir de noyaux légers (fusion de l'hydrogène). On remarque que la variation d'énergie de liaison par nucléon est bien plus importante au niveau des éléments légers que des éléments lourds : c'est pour cela que la fusion nucléaire est bien plus énergétique que la fission nucléaire .

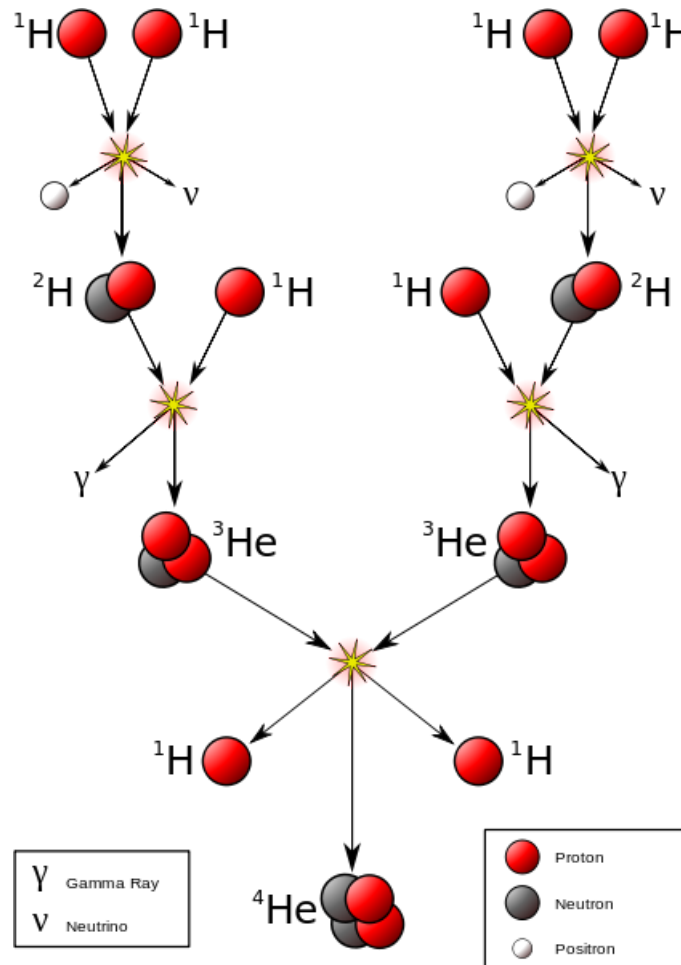


Figure 1.2: Les réactions de fusion nucléaire au cœur du Soleil transforment, en son noyau, l'hydrogène en hélium, tout en produisant une énergie considérable. Elle se produit du fait du temps de confinement très long et des températures qui règnent au cœur du soleil.

Une partie de cette énergie parvient jusqu'à nous sous forme de rayonnement ; celui-ci est absorbé et transformé par photosynthèse, ce qui permet la production de la quasi totalité de la matière organique et donc l'apparition et le maintien de la vie

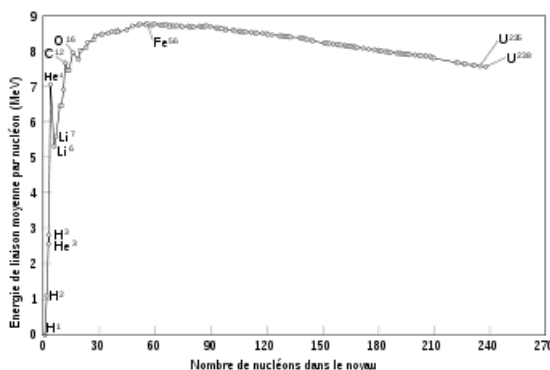


Figure 1.3: Energie de liaison par nucléon en fonction du nombre de nucléons [4]

sur notre planète. La source de cette énergie solaire fut la principale énigme des débuts de l'ère scientifique moderne et il y a moins d'un siècle que nous comprenons son origine. Depuis, une nouvelle ambition scientifique a vu le jour : reproduire et utiliser ces réactions thermonucléaires. Il ne s'agit plus aujourd'hui d'une démarche limitée à la recherche fondamentale mais bien d'un enjeu de civilisation : dans un contexte d'épuisement des ressources énergétiques, de pollution liée aux énergies fossiles qui constituent notre modèle technologique actuel, de réchauffement climatique, de risque nucléaire inhérent aux réacteurs à fission, la fusion nucléaire représente une option majeure dans l'éventail des choix énergétiques [5]. Si elle permet de s'affranchir de ces problèmes environnementaux (pas d'émission de CO_2 , aucun déchet radioactif à vie longue) et de sûreté (sécurité absolue vis-à-vis d'un emballement des réactions nucléaires), un de ses autres attraits est son combustible, élaboré à partir d'éléments abondants et non radioactifs : le deutérium, naturellement présent dans l'eau de mer, et le lithium, contenu principalement dans la croûte terrestre, qui permet de former le tritium (cf Équation 1.1). Au rythme actuel de consommation énergétique mondiale, les ressources connues de ces deux éléments permettraient de satisfaire à eux seuls la demande énergétique pour plusieurs milliers d'années.



Ceci est lié au dernier atout de la fusion nucléaire : elle permet un dégagement énergétique sans égal. A même masse de combustible, la fusion produit en effet 10^7 fois plus d'énergie qu'une réaction chimique comme la combustion, et 160 fois plus qu'une réaction de fission nucléaire (cf Tableau 1.1). Ce sont toutes ces raisons qui incitent scientifiques et ingénieurs du monde entier à essayer de résoudre les différents problèmes technologiques qui font encore obstacle à l'exploitation industrielle de cette énergie.

Le principe à l'œuvre au sein du soleil est simple : un combustible d'atomes légers est porté à une température supérieure à la température d'allumage et confiné afin d'empêcher sa dissipation sous l'effet de la pression générée par les réactions de

	Réaction chimique	Réaction de fission nucléaire	Réaction de fusion nucléaire
Exemple	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	$^1_0n + ^{235}_{92}U \rightarrow ^{143}_{54}Ba + ^{91}_{38}Kr + 2^1_0n$	$D+T \rightarrow ^4_2He + ^1_0n$
Combustible	Charbon, pétrole, gaz	UO_2	D, T
Déchets	CO_2	$^{93}Zr, ^{135}Cs, ^{99}Tc, \dots$	PFM implantés en T
Température (K)	1000	1000	150 000 000
Énergie générée par tonne de combustible (J/kg)	3.3×10^7	2.1×10^{12}	3.4×10^{14}

Table 1.1: Récapitulatif des différentes réactions énergétiques

fusion. Dans les étoiles, allumage et confinement sont assurés par la force gravitationnelle : celle-ci permet de maintenir les atomes du cœur sous forme de plasma extrêmement dense et chaud. Au sein du soleil, on estime la pression à 2×10^4 GPa et la température à 15×10^6 °K ; de telles conditions sont nécessaires pour surmonter la barrière coulombienne, et permettre la fusion des nucléons dans un nouveau noyau grâce à l'interaction forte.

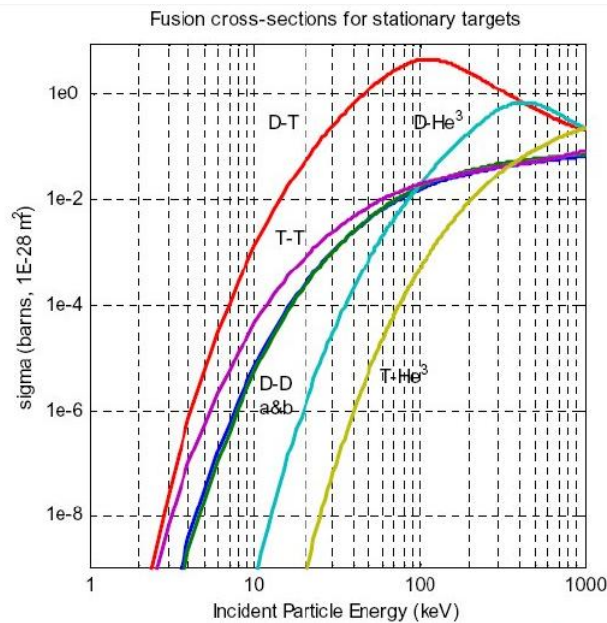


Figure 1.4: Section efficace des différentes réactions de fusion en fonction de l'énergie des particules incidentes [4]

Pour une application à la production d'énergie sur Terre, la fusion nucléaire du deutérium et du tritium est la réaction optimale : c'est à la fois la plus facile à réaliser aux températures de plasma les plus basses (sa section efficace permet un

taux de réaction optimal, voir Figure 1.4) et celle dont le dégagement énergétique est maximal. Deutérium et tritium sont chauffés jusqu'à $1.5 \times 10^8 \text{K}$, température minimale pour que l'énergie de fusion soit significative, fusionnent et génèrent un ^4He à 3.5 MeV et un neutron à 14.1 MeV (cf Équation 1.2).



Afin de permettre cette réaction, il faut imaginer une configuration permettant d'assurer l'allumage de la réaction et le confinement. L'ensemble des conditions que le plasma doit remplir pour être rentable énergétiquement est décrit par le critère de Lawson : pour que la puissance perdue dans le processus soit inférieure à la puissance générée par celui-ci, il faut que le produit de la densité du plasma n et du temps de confinement de l'énergie τ soit supérieur à une constante numérique dépendant de la réaction concernée. Dans le cas de la réaction D-T, nous avons :

$$n\tau \geq 10^{14} \text{s.m}^{-3}$$

Deux voies sont possibles pour remplir ce critère :

- on se place dans des conditions de densité élevée et de durée de confinement courte : il s'agit de la fusion par confinement inertiel, dite fusion rapide. Une sphère solide deutérium-tritium d'environ 1 mm de diamètre ayant une densité de $5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ est fortement comprimée et portée à la température désirée par de très brèves et très intenses impulsions d'énergie délivrées par des faisceaux laser, provoquant son implosion. La durée de confinement nécessaire est alors de $2 \times 10^{-10} \text{s}$, valeur minimale pour une combustion efficace.
- on se place dans des conditions de densité faible avec un confinement énergétique important, donc un temps de décroissance de l'énergie long. A des températures aussi élevées, le milieu réactionnel ne peut être confiné par aucun matériau, c'est pourquoi on utilise des champs magnétiques : on parle de fusion par confinement magnétique, ou fusion lente. A $1.5 \times 10^8 \text{K}$, ces champs magnétiques ne permettent pas d'avoir une densité de plasma supérieure à 10^{14}cm^{-3} : le temps de confinement τ est donc de l'ordre de la seconde.

Parmi les architectures développées pour les réacteurs à confinement magnétique, la plus avancée à l'heure actuelle est celle du tokamak, acronyme russe pour 'chambre toroïdale à bobines magnétiques'. Le plasma de fusion, composé de particules chargées, est confiné sous la forme d'un anneau par un champ magnétique à deux composantes :

- un champ toroïdal généré par les bobines formant un solénoïde toroïdal (cf Figure 1.5)
- un champ poloïdal : la variation du courant dans le solénoïde central induit un courant dans la spire de plasma, ce qui crée le champ poloïdal.

Les plasmas sont constitués de particules chargées, qui sont donc soumises aux champs magnétiques : c'est cette propriété qui est utilisée afin de maintenir à distance des parois le combustible extrêmement énergétique. En créant des lignes de

champ magnétique en forme de tore, on réalise le confinement du plasma de fusion dans une enceinte immatérielle, permettant la conservation de son énergie le plus longtemps possible. Les $1.5 \times 10^8 \text{K}$ nécessaires au cœur du tokamak sont obtenus en combinant différentes techniques de chauffage : l'effet Joule ou chauffage ohmique, qui résulte de la circulation d'un courant électrique de forte intensité dans le plasma résistif (puissance fournie dans le tokamak JET : 2-3 MW) ; l'injection de neutres, particules de deutérium accélérées puis injectées au sein du plasma (21 MW) ; les ondes électromagnétiques aux hautes fréquences caractéristiques du milieu plasmatique (20 MW) ; et l'effet Compton par le biais de lasers à haute puissance/microondes (10 MW). À terme, les scientifiques espèrent utiliser l'énergie cinétique des noyaux d'hélium produits par la fusion pour entretenir la réaction et atteindre l'état de plasma en combustion ; en minimisant le recours aux méthodes de chauffage externe, on augmenterait considérablement le rendement du réacteur, il s'agit donc d'une étape déterminante sur la voie de l'exploitation industrielle.

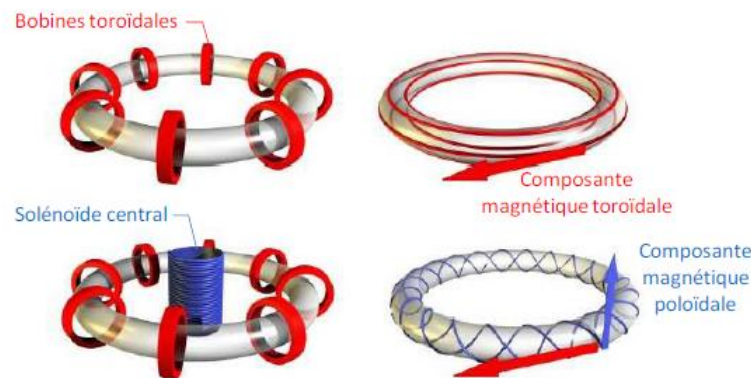


Figure 1.5: Les dispositifs magnétiques (à gauche) et les lignes de champs magnétique de confinement en résultant (à droite) dans un tokamak

À l'heure actuelle, une dizaine de tokamaks sont en activité dans le monde, notamment Tore Supra en France, JET en Angleterre et JT60 au Japon. Le futur réacteur ITER, du latin "chemin", en cours de construction sur le site de Cadarache, utilisera les enseignements et innovations technologiques obtenus dans les tokamaks existants afin de les compléter et de les mettre en œuvre à une nouvelle échelle. Cette installation unique, fruit d'une collaboration entre 32 pays représentant plus de la moitié de la population mondiale, vise à démontrer la faisabilité de la fusion thermonucléaire contrôlée et ouvrir la voie à DEMO, premier réacteur prototype à visée industrielle. Les caractéristiques et objectifs techniques d'ITER sont présentées dans le Tableau 1.2 ci-dessous et comparés à Tore Supra et JET. Au delà des 500 MW de puissance nominale que devrait atteindre ITER, le défi principal est d'atteindre un fonctionnement où la puissance de fusion générée sera plus importante que la puissance reçue par le plasma via les chauffages extérieurs : le rapport de ces deux grandeurs est appelé facteur d'amplification Q . L'objectif est d'obtenir un facteur d'amplification supérieur à 10 : la majeure partie de l'énergie injectée dans

le plasma proviendra alors des α générés par les réactions de fusion, c'est-à-dire que l'auto-chauffage de la réaction suffit à compenser toutes les pertes d'énergies, si bien qu'il n'est plus nécessaire de mobiliser des sources de chauffage externes pour entretenir la réaction (auto-ignition). Dans la perspective d'une application à la production électrique, un autre enjeu majeur sera d'augmenter la durée des chocs plasma pour aller vers un fonctionnement quasi continu des réacteurs.




	Tore Supra 	JET 	ITER 
Grand rayon du plasma (m)	2.40	3	3.21
Petit rayon (m)	0.72	1.25	2
Volume de plasma (m ³)	25	155	837
Courant plasma (MA)	1.5	5-7	15
Champ magnétique (T)	4.2	3.4	5.3
Durée des chocs plasma (s)	390	~10	>300
Type de plasma	D-D	D-D & D-T	D-D & D-T
Puissance thermonucléaire (MW)	/	10	500
Facteur d'amplification Q	/	0.7	>10

Table 1.2: Caractéristiques de Tore Supra [6], JET [7] et ITER [8]

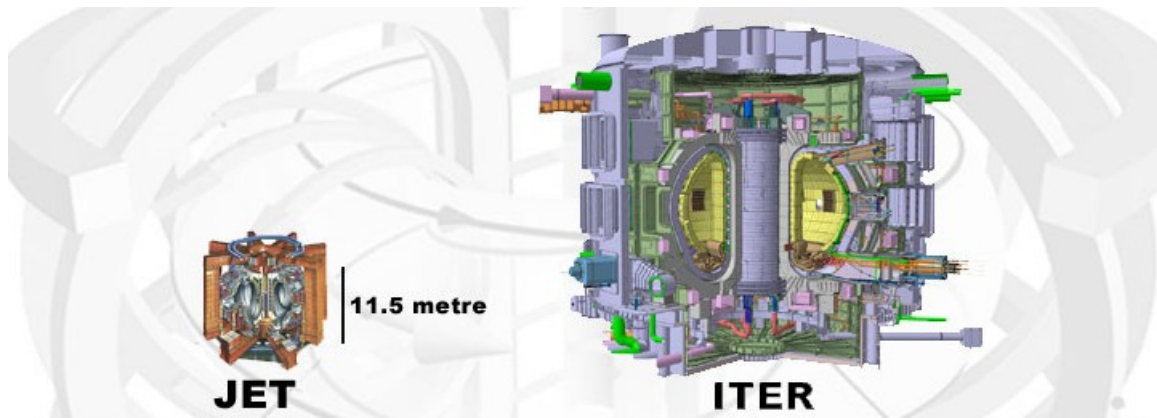


Figure 1.6: ITER sera le plus grand tokamak jamais construit (aujourd'hui, c'est JET) [8]

1.1.2 La première paroi d'un tokamak

Lors des cinquante dernières années, des progrès considérables ont été réalisés, notamment concernant les performances des plasmas produits par les machines de fusion (temps de confinement, températures atteintes..) qui a été multipliée par 10

000 [8]. Il subsiste cependant trois principales limites physiques à dépasser avant d'envisager toute exploitation industrielle, notamment par de la recherche technologique [5] :

- l'optimisation de la stabilité et du confinement du plasma : les turbulences générées par le champ magnétique, qui dominent le transport des particules au sein du plasma, sont relativement bien décrites et prévues ; on souhaite les minimiser afin d'optimiser la décharge. Les instabilités tridimensionnelles dites 'disruptions' sont quant à elles des phénomènes accidentels qui provoquent une perte de confinement et sont absolument à éviter. On observe des précurseurs des disruptions mais on ne peut pas encore les prévoir, c'est pourquoi des études technologiques essaient de limiter leur impact.
- la limitation des modélisations numériques actuelles : du fait de la complexité et la disparité des phénomènes considérés, les modélisations numériques ne peuvent pas permettre une prédiction des performances complètes, limitant ainsi la compréhension aux voies expérimentales menées.
- l'interaction plasma-paroi : malgré le confinement magnétique, la première enceinte physique du tokamak doit pouvoir assurer de nombreuses fonctions tout en résistant à des contraintes fortes, du fait notamment des disruptions.

C'est sur ce dernier point, crucial quant aux performances du plasma et donc au rendement du tokamak, que se porte notre étude. La première paroi est un élément central du tokamak : c'est le point d'intégration entre la physique des plasmas d'une part et la technologie du solide et la physique des matériaux faisant face au plasma (Plasma Facing Materials, PFM) d'autre part. La première paroi assure des fonctions liées au plasma central, à savoir le contrôle du taux d'impuretés du plasma (pompage des cendres de réaction, i.e. l'He produit dont la teneur doit être maintenue en dessous de 10 %) et l'alimentation en combustible (D et T). A cela s'ajoutent les fonctions liées à la technologie du réacteur : enceinte de confinement physique en cas de rupture du confinement magnétique, extraction de la puissance générée par la réaction de fusion, contrôle de l'influx d'impuretés issues de l'érosion des PFM.

Ces différentes fonctions doivent être remplies dans des conditions très agressives pour les matériaux. La condition favorable pour le plasma central impose que la température soit la plus élevée possible au niveau de la séparatrice (dernière surface magnétique fermée, limitant le plasma chaud), typiquement 200 eV ; la température du plasma au niveau de la gaine électrostatique doit quant à elle être la plus basse possible, soit 1 eV. Le plasma contenu dans l'espace ainsi délimité entre la séparatrice et les parois de la machine Figure 1.7 est dit plasma de bord ; sa gamme de température recouvre à la fois les domaines de la physique atomique et de la physique moléculaire, d'où la complexité des problèmes d'interaction à cet endroit.

Les matériaux utilisés pour la première paroi doivent avoir un comportement compatible avec le plasma de bord lors du fonctionnement du réacteur [9]. Cela nécessite en premier lieu une bonne conductivité thermique afin de permettre l'extraction de la puissance conduite (α) et rayonnée (protons) qu'ils reçoivent du plasma. Ces matériaux doivent de plus présenter une faible activation sous irradiation neutronique,

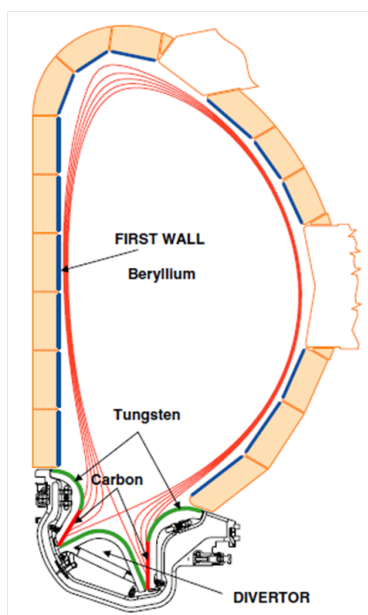


Figure 1.7: Coupe des matériaux de première paroi et localisation du divertor, à l'extérieur de la dernière ligne de champ fermée et intercepté par les lignes de champ ouvertes (en rouge) [10]

sous peine que celle-ci n'engendre l'accumulation de matière radioactive et l'endommagement des matériaux de structure du réacteur. Pour les mêmes raisons de sûreté et sécurité nucléaire, la quantité de tritium contenue dans le réacteur est limitée à 700 g dans ITER [11] : celui-ci étant radioactif (de demi-durée de vie 12.32 ans), il faut minimiser la quantité de tritium qui ne participe pas à la réaction, principalement le tritium résiduel qui s'implante dans les matériaux de première paroi. On veut donc que ceux-ci aient un faible taux de rétention des isotopes de l'hydrogène. Il faut d'autre part que les PFM présentent un faible taux d'érosion par le plasma : ce phénomène génère des impuretés qui polluent le plasma chaud, dissipent son énergie par rayonnement Bremsstrahlung et dégradent ainsi les performances du réacteur. L'érosion ne pouvant être complètement évitée, les effets des particules émises peuvent être limités, notamment dans les zones soumises aux plus hauts flux de particules, si le matériau choisi a un faible numéro atomique : en effet, la perte d'énergie par rayonnement Bremsstrahlung est proportionnelle à Z^2 . Enfin, dernière propriété souhaité pour les PFM, ces matériaux doivent conserver leurs caractéristiques mécaniques et thermiques sous des flux thermiques très importants (plusieurs MW.m^{-2}) et ne pas atteindre leur température de fusion ou de sublimation.

Actuellement, trois types de matériaux sont utilisés comme PFM et envisagés pour ITER : le béryllium, le tungstène et les composites carbone-carbone dits CFC (Carbon Fiber Composites). Les propriétés de chacun de ces matériaux sont référencées dans le Tableau 1.4 plus loin. Ces matériaux, selon leurs propriétés, seront employés sur une des deux régions de la première interface (cf Tableau 1.3) :

- la couverture : cette partie, la plus importante en surface, est soumise à un bas flux de particules très énergétiques et une charge thermique modérée. C'est le lieu de ralentissement des neutrons : leur énergie cinétique se transforme en énergie thermique, récupérée par les fluides de refroidissement, à terme pour produire de l'électricité. Elle doit aussi assurer la protection du reste de la chambre (aimants supraconducteurs, structure..) de la chaleur et du flux neutronique.
- le divertor : situé sur le plancher de la chambre à vide, cet élément assure l'extraction de la chaleur et de particules issues du plasma (cendres d'hélium, combustible non consommé, impuretés liées à l'érosion des PFM). Il est composé de trois parties Figure 1.7 : les plaques (en carbone sur l'architecture proposée), soumises aux plus hauts flux de particules car situées à l'intersection des lignes de force du champ magnétique ; les baffles (en tungstène), soumises à un flux résiduel de particules ; et enfin le dôme (en tungstène, partie centrale), soumis à des flux de particules très faibles. Certaines parties du divertor sont soumises à une charge thermique très élevée due à un bombardement à haut flux de particules peu énergétiques. Du fait des températures atteintes à sa surfaces (de l'ordre de 3300 K) un refroidissement actif par circulation d'eau est indispensable.

	Couverture	Divertor
Température en fonctionnement (K)	~820	<1570
Charge thermique moyenne (MW.m ⁻²)	<0.5	<15
Charge neutronique moyenne (MW.m ⁻²)	2-2.2	~1
Flux du bombardement en hydrogène (at.m ⁻² .s ⁻¹)	<10 ¹⁸	<10 ²⁴
Énergie moyenne des particules incidentes (eV)	<10000	<5
Durée de vie souhaitée (an)	5	10

Table 1.3: Conditions et caractéristiques requises des différents éléments de la première paroi

Les valeurs indiquées dans le Tableau 1.3 ne concernent pas les phases transitoires et les disruptions ; lors d'une ELM par exemple, la charge thermique peut aller de 0.5 à 5 MJ.m⁻² pendant 0.2 à 2 ms, soit une charge thermique de 0.02 MW.m⁻² à 2.5 TW.m⁻².

1.1.3 Les interactions plasma-paroi

Malgré le confinement magnétique des particules du plasma, le piégeage de ces dernières n'est pas parfait : une partie de la chaleur et de la matière se transmettent du cœur vers l'extérieur de la décharge. Lors de la collision de ces particules avec la paroi, celles-ci se neutralisent et sont dès lors insensibles au champ magnétique : leur parcours n'est alors plus déterminé par le confinement mais par les diverses collisions avec les matériaux de première paroi ou les particules du plasma. Au contact du plasma elles s'ionisent à nouveau, ce qui entraîne leur participation au cœur du

plasma, ou alors de nouveaux mécanismes d'interaction avec les composants face plasma si cette ionisation a lieu dans la zone de bord. L'ensemble de ces mécanismes constitue le recyclage, et il se poursuit jusqu'à ce que la particule soit extraite du système, que ce soit par le pompage externe ou son absorption par la paroi.

L'importance de ce phénomène d'interaction a commencé à apparaître lorsqu'on s'est approché, dans les divers tokamaks expérimentaux, des dimensions et conditions physiques souhaitées pour un plasma et que le temps de décharge a commencé à augmenter [5]. Les mécanismes principaux impliqués sont les suivants (cf Figure 1.8) :

- l'implantation : l'hydrogène occupe les sites disponibles à la surface du matériau (les premiers nanomètres d'épaisseur) ;
- le piégeage : l'hydrogène se lie avec d'autres éléments présents en surface. Lorsqu'on a formation de di-hydrogène, on parle de recombinaison ;
- l'érosion physique : le bombardement de particule crée un arrachage des atomes de surface du matériau ;
- l'érosion chimique : l'hydrogène incident génère la formation d'hydrocarbures (C_xH_y) ;
- le dépôt : les différents types de particules générées par les mécanismes précédents se redéposent à la surface d'une paroi ;
- la co-dépôt : l'hydrogène et les autres impuretés formées se redéposent à la surface du matériau ;
- la diffusion : l'hydrogène migre dans le matériau à des profondeurs de plusieurs micromètres.

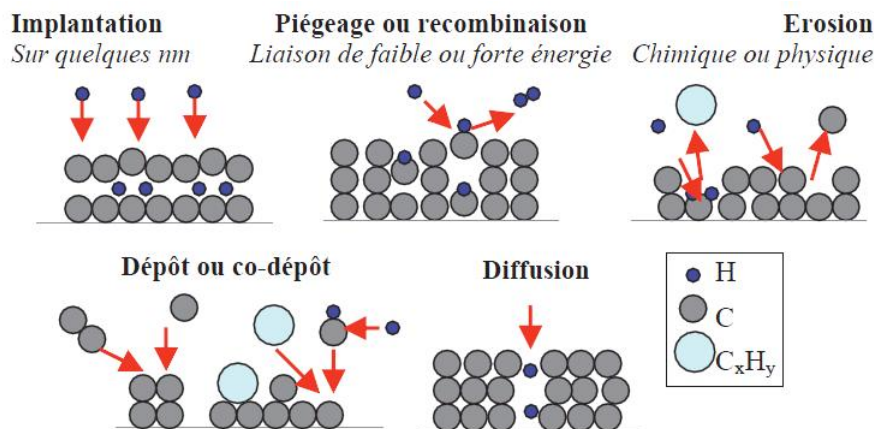


Figure 1.8: Mécanismes d'interaction plasma-paroi [12].

L'ensemble de ces phénomènes a deux types de conséquences sur le fonctionnement du tokamak. D'une part, on a l'effet des PFM sur le plasma chaud : la présence d'impuretés libérées dans le plasma (C, W, Be, H_2 , C_xH_y ...) provoque une dilution du combustible. La pression du plasma confiné restant constante, c'est la densité d'hydrogène qui diminue, et donc la puissance de fusion : on peut voir sur la Figure 1.9

l'évolution du facteur de dilution du combustible, G_z [13], en fonction de la concentrations des différents types d'impureté.

$$G_z = \left(2 + (1 + Z) \frac{n_F}{n_Z}\right)^{-2}$$

avec Z le numéro atomique de l'élément considéré, n_F la densité ionique du combustible et n_Z la densité ionique de l'impureté.

Dans l'hypothèse d'une dilution du combustible limitée à 20 % (soit $G_z=0.2$, le plasma pur correspondant à $G_z=0.25$), les concentrations maximales admises sont de 3 % pour le carbone et 5 % pour le béryllium. Comme vu précédemment, dans le cas des impuretés à haut numéro atomique s'ajoute une perte d'énergie thermique du plasma par rayonnement : moins de 1 % de poussières de tungstène dans le plasma suffisent à rendre le fonctionnement du réacteur impossible. Pour atteindre l'ignition du plasma, on estime la concentration maximale en tungstène à 0.01 % [14].

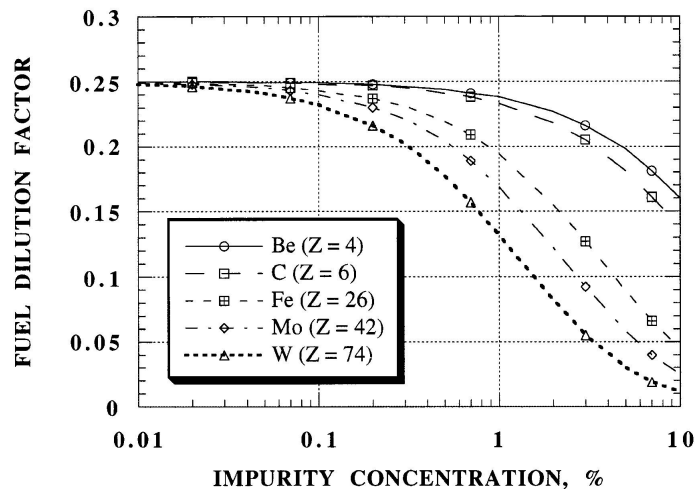


Figure 1.9: Facteur de dilution du plasma de plusieurs matériaux en fonction de la concentration des impuretés [14]

On assiste d'autre part à un effet du plasma sur les PFM : ces derniers sont altérés et leur durée de vie raccourcie (arrachage des atomes de surface, dépôts, présence d'hydrogène). Ces phénomènes de dépôt et de poussières, dont l'intensité et la teneur en hydrogène sont variables selon les zones de la première paroi, sont étroitement liés aux conditions de formation et à la température de la surface concernée.

Ces conséquences physiques de l'interaction sont à l'origine de nombreux problèmes de fonctionnement d'un tokamak :

- dégradation des performances du cœur du plasma : l'étude de la circulation des particules montre qu'en moyenne, un ion est recyclé 50 à 3000 fois avant de participer au plasma chaud, qu'il fait 3 aller-retours entre le cœur du plasma et la paroi

du tokamak avant d'être pompé puis réinjecté dans le plasma chaud, et qu'il subit 20 fois ce cycle pompage/injection avant de participer aux réactions de fusion (cf Figure 1.10). On voit ainsi à quel point les interactions plasma-paroi pèsent sur le rendement du réacteur : on ne peut obtenir de bonnes conditions au cœur du plasma si on ne comprend ni ne contrôle son bord ;

- problème de sureté lors du fonctionnement en tritium : dans ITER et les futurs réacteurs électrogènes, la réaction de fusion utilisera du tritium radioactif. La quantité limite autorisée de 700 g contenue dans les poussières et dépôts pourrait être atteinte dès 20 à 200 décharges selon les configurations ;
- problème de sureté de l'installation : les poussières chaudes ont une grande aire spécifique du fait de leur formation, elles sont donc réactives. Dans le cas d'une ouverture accidentelle de l'enceinte de la machine, leur réaction avec la vapeur d'eau pourrait libérer une quantité d'hydrogène assez importante pour rendre le milieu explosif.
- perturbation des mesures de température des composants : en effet, le transfert thermique entre la couche déposée et la paroi originelle est médiocre, ce qui crée des points chauds et fausse les mesures par émission infrarouge. Or celles-ci permettent de contrôler la sécurité de fonctionnement du réacteur ; cet effet est cependant mineur par rapport aux points présentés plus haut.

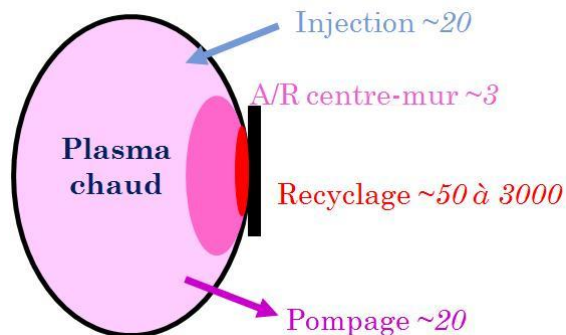


Figure 1.10: Le poids des interactions plasma-paroi sur les performances d'un tokamak

Il est donc fondamental de comprendre les interactions plasma-paroi afin de les maîtriser et de limiter leur impact sur les différents composants de la première paroi. Ces dernières dépendant fortement du type de matériau utilisé, nous allons à présent nous intéresser à l'état de l'art sur le comportement du deutérium, isotope de l'hydrogène utilisé comme analogue au tritium, dans les trois types de PFM envisagés.

1.2 État de l'art des connaissances sur le comportement du deutérium dans les matériaux face-plasma

Dans les tous premiers tokamaks, les matériaux de première paroi étaient principalement des métaux. A mesure que la performances des plasmas obtenus augmentaient, les problèmes d'interaction avec la surface apparurent. La priorité fut alors donnée à l'optimisation des performances du plasma : des matériaux à faible numéro atomique ont donc principalement été choisis, tels le carbone (graphite et CFC). Si leur utilisation a permis de grandes avancées, de nouvelles conditions sont à présent requises pour les matériaux de premières paroi afin d'avancer vers la réalisation d'un réacteur tel que DEMO : durée de vie suffisante, rétention à long terme du tritium faible (pour des raisons de sécurité), et résistance à l'irradiation neutronique [9]. Les composés carbonés ont montré lors de leurs diverses et nombreuses utilisations qu'ils présentaient comme inconvénient certain une forte érosion face au plasma, ce qui limite leur durée de vie et conduit à la formation de dépôts dont l'impact sur l'inventaire tritium du tokamak est très important.

1.2.1 Tungstène

Le tungstène est à l'heure actuelle le matériau de premier plan en ce qui concerne la première paroi des tokamaks, notamment de part ses propriétés intrinsèques [15]. Ce métal a un point de fusion élevé (3680K), une bonne conductivité thermique (150 W.mK^{-1}) qui ne diminue quasiment pas lorsque la température augmente, et un coefficient d'expansion thermique faible. Cependant, sa température de transition ductile/fragile (DBTT) est comprise entre 430 K et 670 K, ce qui le rend fragile aux températures de fonctionnement pour un refroidissement à l'eau. Afin d'éviter que la DBTT ne soit franchie en opération, tout en restant au dessous de la température limite de fluage, l'utilisation du tungstène est limitée au domaine de température 700-1000 K [15], plage qui se réduit sous l'effet de l'irradiation neutronique. De nouveaux alliages (W-Re, W-Ti, W-Va) sont à l'étude afin d'améliorer cette propriété [16].

Du point de vue de l'érosion physique, le tungstène est un matériau très attractif : l'énergie seuil pour les isotopes de l'hydrogène étant de 100 eV, il est idéal pour le plasma de bord où la température est inférieure à 50 eV. Face à des ions plus lourds, notamment le tungstène lui-même, la situation se dégrade : à des températures supérieures à 770 K, le taux d'érosion est supérieur à 1 ; le taux d'érosion du tungstène par de l'hélium à 1 keV atteint quant à la lui la valeur de 0.03. La majeure partie de l'érosion du tungstène est due à l'oxygène résiduel du plasma, élément pour lequel l'énergie seuil du tungstène est particulièrement faible à basse énergie ; il s'agirait en partie d'une érosion chimique, et d'autres impuretés pourraient avoir une action

similaire [9]. Expérimentalement, on a constaté que le carbone intensifie considérablement l'érosion du tungstène : l'utilisation combinée dans un même tokamak de tungstène avec du béryllium et/ou du carbone dégrade donc ses performances. Ce point est d'autant plus problématique que l'érosion du tungstène doit absolument être maintenue à un niveau très bas du fait de son fort potentiel de refroidissement du plasma Tableau 1.4. On estime que dans les conditions d'ITER, le taux d'érosion du tungstène sera de 0.1 mm par année fonctionnement nominal (ce qui reste inférieur à celui du béryllium, ~3 mm). Du fait de cette érosion très faible et d'un taux de piégeage peu élevé, la co-déposition hydrogène-tungstène est quasi nulle. On a constaté d'autre part que la probabilité de redéposition locale était élevée, du fait de l'énergie faible et du rayon de Larmor élevé du tungstène.

Si l'érosion physique du tungstène est faible, un autre mécanisme peut générer des poussières, empoisonnant le plasma et dégradant considérablement les performances : la fusion des couches superficielles du tungstène (Figure 1.11), possible lors des phases transitoires de puissance. Dans TEXTOR, on a ainsi pu observer la fusion du tungstène en surface suite à une décharge.

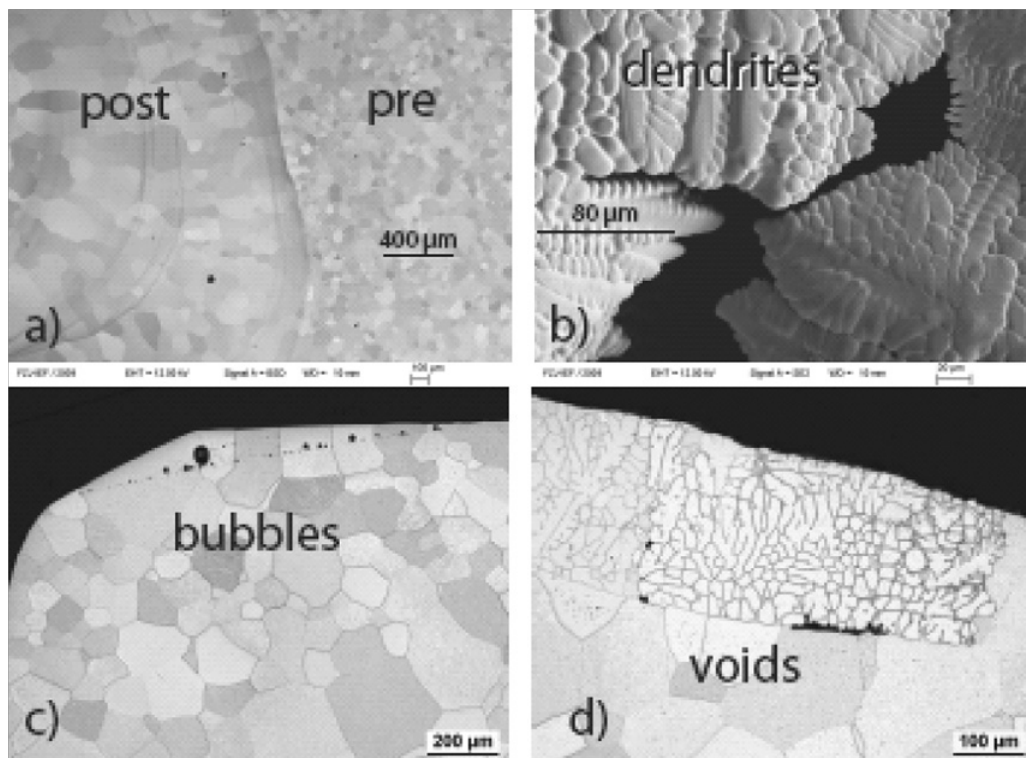


Figure 1.11: Coupes du tungstène fondu dans TEXTOR : (a) comparaison pré et post fusion, (b) croissance en dendrite du tungstène resolidifié, (c) apparition de bulles après la resolidification, (d) zone resolidifiée au sein d'une zone non fondue [15]

Un avantage majeur du tungstène est sa faible rétention de l'hydrogène [17] ; celle-

ci est quasiment uniquement dûe à l'implantation et au piégeage à l'intérieur du matériau, les couches co-déposées W-H étant peu nombreuses et pauvres en hydrogène (plus de 10^2 fois moins riches que les co-dépôts C-H ou Be-H Figure 1.12). Comme dans de nombreux métaux, l'hydrogène est très mobile et n'est piégé qu'au niveau des défauts de la structure ou des dommages dus aux radiations dans la structure cristalline. La rétention de l'hydrogène augmente proportionnellement à la racine carrée de la fluence incidente selon les études réalisées hors tokamak, et on observe des signes de saturation à très haute fluence. Pour ITER, on estime que la rétention en tritium du tungstène non endommagé restera en dessous des limites imposées pour toute la durée d'opération. Cependant, des incertitudes subsistent quant à l'augmentation des défauts, et donc de l'hydrogène piégé, consécutifs à l'irradiation neutronique du matériau : des études montrent clairement que l'endommagement neutronique augmente la rétention en créant des sites de piégeage, mais une évaluation précise est encore difficile (facteur 3 à 10).

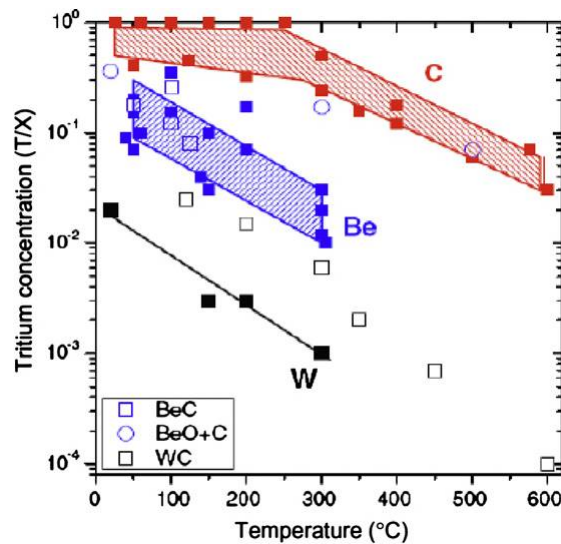


Figure 1.12: Fraction de tritium dans les couches co-déposées de C, Be et W en fonction de la température [18]

Ces déplacements créés par irradiation neutronique dans la structure cristalline ont une autre conséquence : ils entraînent une augmentation de la température de transition ductile/fragile (DBTT). Le tungstène subit une accumulation de défauts d'irradiation qui sont autant d'obstacles aux dislocations et entraînent son durcissement. L'exposition engendre aussi des défauts ponctuels et lacunes qui sont autant de pièges pour l'hydrogène et l'hélium. Ce métal subit de plus l'activation neutronique selon la réaction suivante :



1.2 État de l'art des connaissances sur le comportement du deutérium dans les matériaux face-plasma

Cette réaction permet la transmutation du tungstène en rhénium puis osmium, et on estime qu'au bout de 5 ans de fonctionnement dans un tokamak, un composant initialement fait de tungstène pur aura la composition 91W-6Re-3Os. Des alliages W-Re ont été étudiés ([Re] \approx 5%) lors d'une irradiation neutronique : on a pu observer la formation de précipités qui contribuent au durcissement du matériau et augmentent la température de transition ductile/fragile. L'impact de ces diverses altérations dues aux neutrons issus de la fusion sur les propriétés du composant est encore difficile à évaluer du fait du manque de données expérimentales, et des études plus approfondies sont actuellement menées.

L'irradiation par l'hydrogène et l'hélium produit lors de la réaction de fusion a des effets indésirables sur le tungstène : des dommages importants peuvent être causés au matériau, à la surface comme à la structure interne [15]. A basse température (<800 K) et pour des énergies inférieures au seuil de création de défauts d'irradiation, l'hydrogène mais surtout l'hélium créent des bulles au sein du matériau. Dans le cas de l'hydrogène, ces bulles permettent une migration de l'élément au delà de la profondeur d'implantation par court-circuit (plusieurs dizaines de microns), lui permettant d'atteindre des sites de piégeage plus profonds où se fixer (joints de grains, dislocations). Dans le cas de l'hélium, sa très faible solubilité dans le tungstène entraîne la formation de bulles de plus en plus grandes, ce qui crée des contraintes internes dans la structure. La croissance de ces bulles entraîne une modification de la morphologie de surface Figure 1.13 : il y a apparition d'une couche filamenteuse très poreuse de l'ordre du nanomètre ("W fuzz"), mécaniquement instable et dont l'épaisseur croît avec le temps dès des températures intermédiaires (1000-1500 K). La surface prend alors une forme ondulée irrégulière, voire même perforée par des bulles suffisamment grande pour atteindre la surface dès 1500 K. De telles modifications de la morphologie de surface peuvent dégrader les propriétés du matériau, affecter les mécanismes de recyclage et l'inventaire tritium ; des études plus poussées afin d'évaluer l'impact dans ITER sont nécessaires.

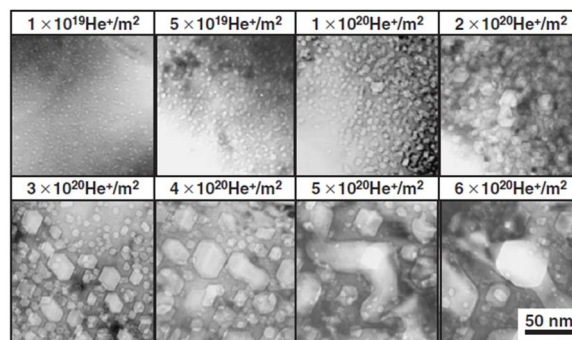


Figure 1.13: Images MET in situ décrivant l'évolution de la microstructure de tungstène à 1273 K au cours de l'irradiation par des ions He^+ à 8 keV [16]

Le tungstène présente donc des avantages indéniables en tant que PFM. Il convient cependant de souligner l'importance des incertitudes qui pèsent encore sur son com-

portement en situation : l'unique expérience à grande échelle menée tout récemment est l'ASDEX-Upgrade, où la première paroi est entièrement en tungstène. Si elle a démontré la possibilité d'obtenir des plasmas à haute performance, elle a aussi confirmé la réduction du domaine opérationnel et la nécessité de limiter les décharges de puissance. Des problèmes critiques restent à résoudre pour ITER, tels que la fiabilité du plasma, le contrôle des ELM (Edge-Localized Mode) et des disruptions, les conséquences d'une fusion du tungstène et la compatibilité avec le béryllium : un effort accru de recherche et développement est actuellement mené sur ces domaines.

1.2.2 Béryllium

De par son numéro atomique faible, sa conductivité thermique élevée et son affinité avec l'oxygène permettant de capter d'éventuels résidus dans le plasma, le béryllium présente des propriétés certaines en tant que PFM. Cependant, ses températures de fusion et d'ébullition sont relativement basses et son taux d'érosion physique par le plasma est élevé, ce qui limite son utilisation comme PFM dans un tokamak à la zone de couverture.

Le béryllium subit une érosion physique pour des particules dont l'énergie est supérieure à 10 eV, avec un pic à 1000 eV. Le taux d'érosion est compris entre 0.01 et 0.1 pour les ions d'hydrogène Figure 1.14 et d'hélium. Ces mêmes atomes ne provoquent aucune érosion chimique, contrairement au carbone. La grande affinité chimique du béryllium avec l'oxygène est à la fois un atout (il constitue ainsi un piège pour l'oxygène résiduel du plasma) et un inconvénient (la présence de ce nouvel oxyde, BeO, entraîne des dangers et une augmentation de la rétention du tritium).

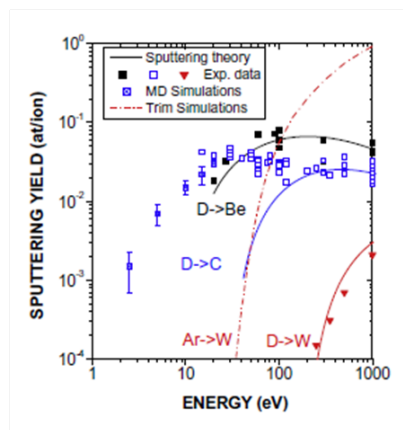


Figure 1.14: Taux d'érosion physique du carbone, tungstène et béryllium par des ions deutérium [11]

L'irradiation neutronique a peu de répercussion sur la structure cristalline anisotrope du béryllium ; par contre, l'hélium (et le tritium) incidents peuvent s'accumuler dans des bulles jusqu'à des profondeurs de plusieurs microns sous la surface,

1.2 État de l'art des connaissances sur le comportement du deutérium dans les matériaux face-plasma

dans lesquelles la pression liée au gaz piégé s'élève fortement. A haute fluence, ces bulles forment des réseaux et grossissent jusqu'à générer des cloques à la surface du matériau. Expérimentalement, l'hélium contenu dans le béryllium est apparu très mobile aux températures de fonctionnement : on observe une migration jusqu'aux zones de joints de grains (jusqu'à 100 nm de profondeur). L'hélium se fixe alors au niveau des lacunes du cristal. Les bulles en résultant (voir Figure 1.15) sont fines et nombreuses à basse température, puis grandes et plus rares lorsque la température s'élève. Les liaisons créées sont fortes, et on ne peut libérer une quantité significative de l'hélium piégé sans atteindre des températures proches de la température de fusion du matériau. Il en est de même pour le tritium : il faut atteindre 900 K pour permettre la libération de 90% du tritium piégé [9]. Ces bulles ont peu d'impact en dessous de 700 K : fines et nombreuses, elles ont même plutôt un effet bénéfique en empêchant la propagation des dislocations au sein du matériau, ce qui le rend plus solide. Au delà, leur croissance fragilise les joints de grains et crée un gonflement sous forme de cloques à la surface. Malgré cet endommagement du matériau, aux conditions normales de fonctionnement de la couverture, c'est-à-dire de charge thermique de l'ordre de 0.5 MW.m^{-2} , la conductivité thermique du béryllium devrait convenir. Cependant, les températures de fonctionnement doivent être limitées à 1100 K.

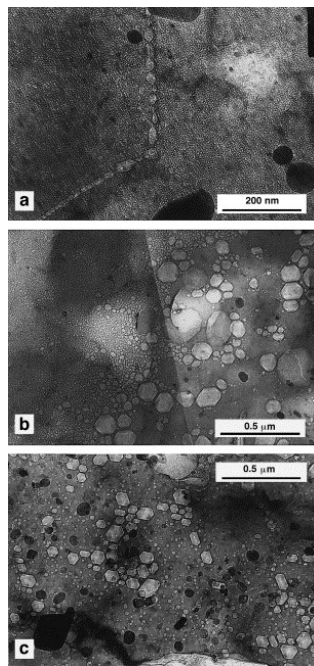


Figure 1.15: Bulles d'hélium dans du béryllium après irradiation de $3 \times 10^{20} \text{ He.m}^{-2}$ à 500 K [19]

Quant au comportement de l'hydrogène dans le matériau, les expériences ont montré que sa solubilité dans le béryllium est très faible, bien que plus élevée que dans le tungstène, ce qui prévient sa rétention en solution solide au cœur du matériau [20]. Dans les zones de contact avec le plasma, l'implantation d'hydrogène crée des zones

de porosités ouvertes, zones qui réagissent chimiquement avec l'oxygène résiduel pour former une fine couche en nid d'abeille principalement constituée d'oxyde BeO. Le taux de rétention étant considérablement plus élevé dans cet oxyde que dans le métal initial, on peut s'attendre à une augmentation substantielle de la quantité d'hydrogène (et donc de tritium) contenue dans cette couche ; cependant on estime son épaisseur à quelques nanomètres à peine, cette part de la rétention restera donc négligeable face à celle issue de la co-déposition.

Le béryllium pourrait poser des problèmes de sûreté et de sécurité de l'installation. Son affinité avec l'oxygène a un inconvénient majeur car il forme alors un oxyde stable (BeO) qui pose plusieurs problèmes : il est hautement toxique (décontamination et protection des travailleurs nécessaires) et a un taux de rétention du tritium élevé. Dans le cas d'un réacteur refroidi à l'eau, la haute réactivité chimique de ce métal à haute température pourrait aussi, en cas d'incident, générer un fort dégagement d'hydrogène à haute température, présentant des risques d'explosion.

1.2.3 CFC

Que ce soit sous forme de graphite à grains fins ou de composite carbone-carbone, les matériaux carbonés sont largement utilisés dans les tokamaks depuis de nombreuses années. Ses propriétés en tant que PFM sont particulièrement attractives : faible numéro atomique, activation négligeable, bonne résistance des propriétés thermomécaniques aux chocs thermiques. Son domaine d'opération est limité à des températures inférieures à 1600 K du fait de la sublimation induite par les radiations. Cependant, ces matériaux présentent le fâcheux inconvénient d'être des sources privilégiées d'implantation et de rétention de l'hydrogène, ce qui empêche leur utilisation à long terme dans les plasmas contenant son isotope radioactif, le tritium [20, 21].

On distingue trois types d'érosion du carbone dans un tokamak : l'érosion physique liée aux particules s'échappant du plasma, l'érosion chimique due à la formation d'hydrocarbures volatiles, et l'érosion consécutive à la sublimation du carbone sous exposition aux rayonnements. L'érosion physique, ou pulvérisation, est un problème majeur du fait de l'importance du phénomène : ce phénomène a lieu lorsqu'une particule énergétique impacte une surface solide et cède à un atome une énergie supérieure à l'énergie de liaison de la structure. Or, pour le carbone, l'énergie seuil d'érosion est très faible (10 à 30 eV), et le taux d'érosion (nombre d'atomes arrachés par ion incident) atteint un pic pour des ions incidents aux énergies comprises entre 100 et 1000 eV, allant jusqu'à 1 pour le bombardement d'ions C à 1 keV. Des études synthétisant les données obtenues dans plusieurs dispositifs expérimentaux mettent en évidence la dépendance du flux de particule incident sur l'érosion.

L'érosion chimique est liée à la forte affinité du carbone avec l'hydrogène constituant le combustible. Les réactions chimiques existant entre celui-ci et le carbone provoquent la formation de nouveaux composés hydrocarbures tels CH_4 ou C_2H_2 . Les mécanismes qui président à leur formation sont complexes et dépendent de la

1.2 État de l'art des connaissances sur le comportement du deutérium dans les matériaux face-plasma

température de la paroi, du spectre d'énergie des particules incidentes ou encore de l'état de surface. Il est cependant clair qu'il s'agit d'un mécanisme se produisant aux basses températures (typiquement de 1 à 30 eV), c'est-à-dire lorsque l'énergie des ions incidents est nettement inférieure à l'énergie-seuil de l'érosion physique E_s . Les hydrocarbures ainsi formés désorbent facilement de la surface, entraînant son érosion. Le rendement d'érosion chimique dépend fortement de la température de surface du matériau carboné, mais aussi de sa structure : le carbone amorphe subit une érosion chimique bien plus importante que le carbone graphitique. On a constaté dans les différents dispositifs une dépendance au flux incident (voir Figure 1.16). Dans JET, où la température de la première paroi était d'environ 600 K, l'érosion chimique a été identifiée comme la principale cause d'érosion dans les PFM carbonés : on estime les taux d'érosion des CFC à 75 cm par année de fonctionnement à pleine puissance au point d'impact du divertor extérieur, sous une densité de puissance de 5 MW.m^{-2} . Dans les futurs tokamaks combinant plusieurs PFM, on envisage une action positive du béryllium sur ce mécanisme d'érosion chimique : en effet, le béryllium érodé de la couverture et se redéposant à la surface du divertor en carbone, pourrait former un film protecteur empêchant la formation d'hydrocarbures et donc toute érosion chimique.

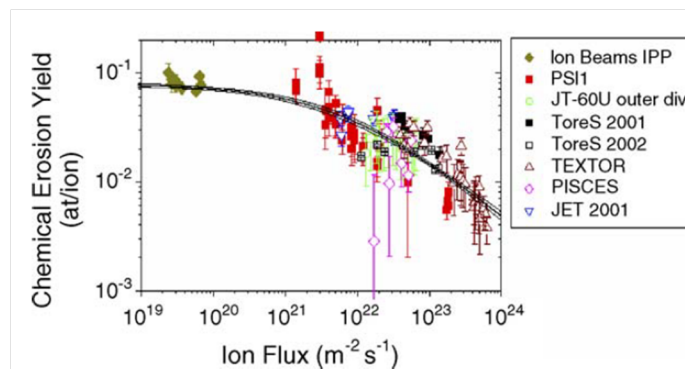


Figure 1.16: Taux d'érosion chimique du carbone en fonction du flux incident par des ions D^+ à 30 eV [22]

Aux températures élevées, un dernier phénomène d'érosion du carbone est possible : la sublimation accrue par l'irradiation. Mise en évidence en laboratoire et dans JET, elle ne devrait pourtant pas jouer de rôle dans les tokamaks du futur.

La plupart des atomes de carbone et les hydrocarbures émis par érosion sont quasi instantanément ionisés et dirigés via les lignes de champs vers des zones proches de leur situation initiale ; c'est une alternance de cycles érosion/dépôt, dans lequel la distance parcourue est faible, qui permet le transport du carbone sur de plus grandes échelles de distance. L'érosion du carbone étant importante, la co-déposition de couches carbonées l'est aussi. Le souci principal lié à ces films est qu'ils augmentent grandement l'inventaire tritium de la chambre : en effet, le carbone se redépose avec une forte teneur en hydrogène liée à l'énergie du flux d'hydrogène incident : le

ratio H/C est de l'ordre de 0.4 dans les dépôts dus à des ions énergétiques (“hard films”), alors qu’il peut atteindre 1 lorsque l’hydrogène est peu énergétique (“soft films”). Ces couches se forment préférentiellement sur les surfaces soumises à des flux énergétiques peu intenses, c’est-à-dire en des endroits qui ne sont pas directement face au plasma. Toujours dans JET, un des seuls tokamaks à avoir pu fonctionner en plasma D-T, on a observé des couches de co-déposition sur le divertor, à la structure complexe et riches en tritium. Suite au taux d’érosion chimique élevé, des hydrocarbures très mobiles se forment et vont alors migrer vers les surfaces plus froides du divertor, où ils se déposent. Ces films friables peuvent être érodés à nouveau et produire de la poussière. Dans la version initialement prévue pour ITER, c’est le carbone contenu dans ces couches co-déposées qui constituait le facteur limitant le plus contraignant : on estime que la limite en tritium serait atteinte en 100 à 300 décharges de 400 s avec $Q=10$.

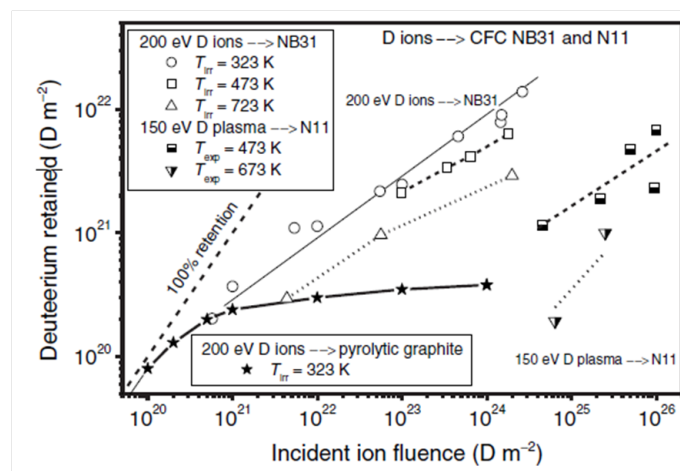


Figure 1.17: Rétention du deutérium dans le graphite et les CFC N11 et NB31 en fonction de la fluence incidente mesurée par TDS [21]

L’implantation de l’hydrogène dans le carbone est comprise et traitée par la physique des interactions entre particules et ses caractéristiques connues (pouvoir d’arrêt, profondeur d’implantation). Cependant, ce qui se passe au delà des quelques nanomètres affectés par l’implantation ionique est moins clair. Contrairement aux graphites, les matériaux carbonés plus poreux tels les CFC ne voient pas de saturation de la quantité d’hydrogène implanté en fonction de la fluence comme on peut le voir sur Figure 1.17. Les diverses expériences menées semblent au contraire indiquer un accroissement proportionnel de l’hydrogène piégé avec la racine carrée de la fluence incidente. On observe aussi une migration au delà de la profondeur d’implantation : des études post-mortem sur des échantillons issus du limiteur de Tore Supra montrent que le deutérium est présent profondément dans le CFC (voir Figure 1.18), de manière inhomogène, dans ce qui semble être des porosités ou interstices du matériau. On sait peu de choses de ce phénomène, et actuellement aucune

1.2 État de l'art des connaissances sur le comportement du deutérium dans les matériaux face-plasma

méthode ne permet de l'empêcher voire de débarrasser le matériau de cet hydrogène indésirable pour un fonctionnement du réacteur en D-T.

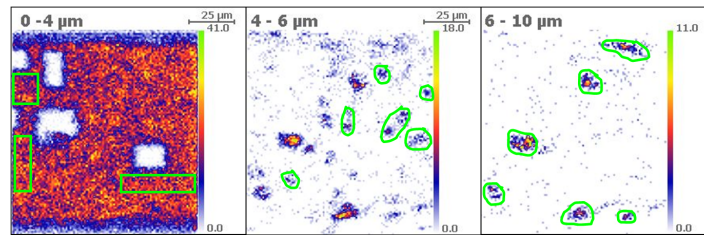


Figure 1.18: Images deutérium obtenues par μ NRA sur un échantillon de CFC N11 issu de la campagne DITS sur Tore Supra [23]

Le carbone présente l'avantage de ne pas être activé sous irradiation neutronique. Cependant, celle-ci dégrade fortement la conductivité thermique du graphite : les neutrons incidents entraînent la fermeture des pores et le déplacement des atomes du réseau cristallin vers les positions interstitielles, d'où un gonflement de la structure. Les défauts que sont interstices et lacunes réduisent la conductivité thermique alors que le gonflement provoque des fractures internes et une perte de résistance mécanique du fait de l'augmentation des contraintes mécaniques. De plus, les défauts créés par irradiation neutronique sont des pièges très attractifs pour l'hydrogène incident, et l'inventaire tritium pourrait en être augmenté.

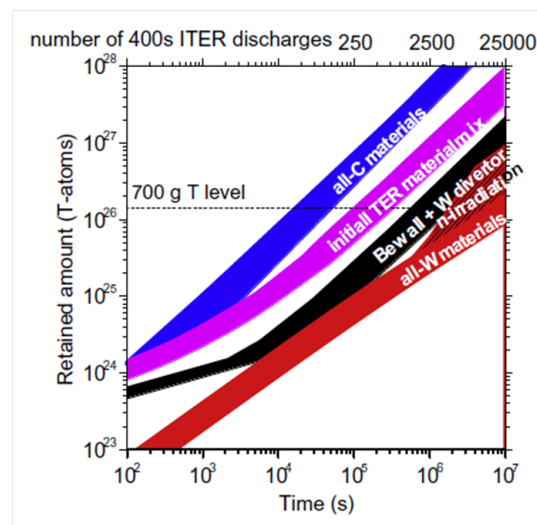


Figure 1.19: Estimation de l'inventaire tritium de la première paroi d'ITER selon les différentes configurations pour les PFM [11]

A l'heure actuelle, les estimations montrent que la quantité limite autorisée dans la première paroi de 700 g de tritium pourra être atteinte en 20 à 200 décharges

dans ITER avec une configuration carbone (cf Figure 1.19), notamment par extrapolation des résultats de JET. Ce problème de dépôts et de rétention de tritium est actuellement un des verrous majeurs pour l'utilisation du carbone lors des plasmas D-T. L'unique alternative afin d'utiliser le carbone dans les tokamaks du futur consiste à en comprendre l'origine et éviter la formation des dépôts tritiés, ou le cas échéant à s'en débarrasser régulièrement. Plusieurs méthodes existent afin d'enlever ces dépôts : ablation des dépôts par laser ou réalisation de décharges avec des bouffées d'oxygène. Du fait des contraintes budgétaires pesant sur ITER, et du coût considérable de la réalisation de deux divertors distincts pour les phases successives d'ITER (première phase H/He avec un divertor mixte W/CFC, deuxième phase D/DT avec un divertor W), il a été décidé en novembre 2011 d'étudier la mise en place d'un unique divertor W pour les deux phases. La décision finale sera validée en novembre 2013, suite à deux années d'études expérimentales et de simulations afin de valider une version du divertor W qui pourrait sans risque subir la phase non-active (H/He) : la possible fusion du tungstène lors des états transitoires du plasma reste un problème à étudier, que le CFC ne poserait pas.

1.2.4 Autres alternatives et récapitulatif

D'autres matériaux sont actuellement envisagés pour la première paroi du réacteur, notamment le lithium liquide, ainsi que des matériaux mixtes (CFC avec une couche de tungstène). Néanmoins les recherches sur ces derniers n'en sont encore qu'aux prémices, c'est le béryllium, le tungstène et le carbone que l'on retrouve pour les premières parois des réacteurs actuels et en construction. Leurs principales caractéristiques en tant que PFM sont résumées dans le Tableau 1.4.

1.2 État de l'art des connaissances sur le comportement du deutérium dans les matériaux face-plasma

	Béryllium	Tungstène	Graphite et CFC
Généralités	Faible numéro atomique Utilisé dans JET	Numéro atomique élevé Utilisé dans ASDEX-U	Faible numéro atomique Utilisé dans de nombreux tokamaks
Propriétés thermiques	T_{fusion} basse : 1558 K Bonne conductivité thermique : 190 W.mK ⁻¹ $T_{\text{opération}} < 1100$ K	T_{fusion} élevée : 3690 K Bonne conductivité thermique : 140 W.mK ⁻¹ $1100 < T_{\text{opération}} < 1600$ K	$T_{\text{sublimation}}$ élevée : 3800 K Excellente conductivité thermique : 200-500 W.mK ⁻¹ Bonnes propriétés thermo-mécaniques $T_{\text{opération}} < 1600$ K
Érosion	Érosion physique importante Évaporation Érosion due à l'oxygène (BeO)	Énergie-seuil d'érosion élevé pour l'hydrogène, mais érosion par le carbone problématique	Énergie-seuil d'érosion bas Érosion chimique à basse température Taux d'érosion élevé
Teneur maximale dans le plasma	15%	1 ppm	12%
Rétention du tritium	Sites de piégeage dans les bulles d'He	Faible rétention aux défauts de surface Désorption entre 700-1100 K	Co-déposition C-H Implantation et migration profonde de l'hydrogène
Effet de l'irradiation neutronique	Activation faible Transmutation de l'He Fragilisation du matériau et formation de cloques à la surface	Activation modérée Potentiellement radioactif Transmutation en alliages W-Re-Os	Pas d'activation Perte de conductivité thermique
Utilisation envisagée dans ITER	Parois les plus éloignées du plasma 700 m ²	Surfaces plus chaudes et proches du plasma du divertor 100 m ²	Zones soumises aux plus hauts flux du divertor 50 m ²

Table 1.4: Les différents PFM

1.3 Les interactions ion-surface

L'interaction entre le plasma de la zone de bord (au delà de la dernière surface magnétique fermée) et la paroi a tout d'abord lieu à la surface des matériaux de cette dernière, qui subit le flux de diverses particules issues du plasma. Afin de comprendre les effets à la fois sur les matériaux et sur le fonctionnement du réacteur, il nous faut nous arrêter sur les différents types d'interaction entre ces ions et la surface de la première paroi [24, 25].

Tout processus entre deux particules est étroitement lié aux forces inter-atomiques. Lorsqu'un ion impacte une cible, il subit une série de collisions avec les noyaux et les électrons de la cible. La perte d'énergie dans le matériau $\frac{dE}{dx}$ se distribue entre d'une part l'énergie transmise aux noyaux de la cible par collision (pouvoir d'arrêt nucléaire ou perte d'énergie élastique) et d'autre part l'énergie transmise aux électrons de la cible (pouvoir d'arrêt électronique) :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx \text{ électronique}} + \frac{dE}{dx \text{ nucléaire}}$$

Le poids de chacune de ces contributions dépend de la charge de l'ion, de son énergie cinétique et de la nature de la cible : à des énergies élevées E , l'énergie sera majoritairement transmise aux électrons et le pouvoir d'arrêt varie en $\frac{1}{E}$ (voir Figure 1.20). Un ion incident avec une énergie cinétique plus faible voit sa charge diminuer car il récupère ses électrons les plus profonds ; le pouvoir d'arrêt électronique devient proportionnel à \sqrt{E} . Lorsque l'énergie cinétique diminue encore, le pouvoir d'arrêt nucléaire, lié aux collisions avec les atomes de la cible, devient prédominant. Enfin, aux énergies inférieures à 1 keV/uma, l'interaction électronique domine le ralentissement de l'ion dans la cible.

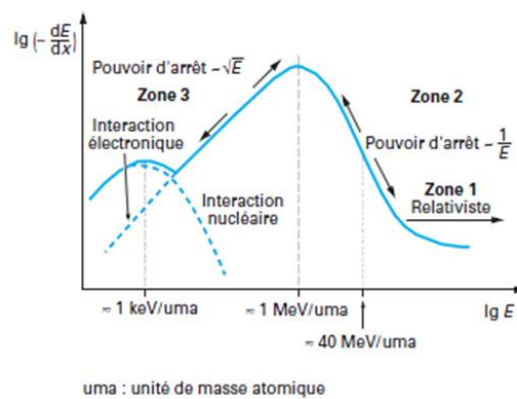


Figure 1.20: Représentation de l'évolution du pouvoir d'arrêt d'une particule dans un milieu en fonction de son énergie [26]

Les collisions entre un ion incident et une cible sont de plusieurs types :

- les collisions entre ions incidents et noyaux de la cible sont dites élastiques, car l'énergie cinétique est conservée. Lorsque le libre parcours moyen est inférieur à la distance inter atomique, on parle d'une collision à deux corps ou binaire (comme présenté Figure 1.21) ; dans les autres cas, les effets de corrélation avec le recul des atomes voisins sont non négligeables et on parle de collisions multiples, qui ne seront pas exposées ici.
- lorsque les collisions se font avec les électrons de la cible, on parle de collision inélastique car l'énergie cinétique n'est pas conservée : par exemple, une partie de l'énergie cinétique initiale est convertie lorsque des électrons passent dans des états plus énergétiques.

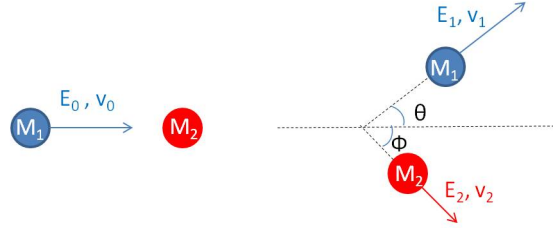


Figure 1.21: Diagramme d'une collision élastique : une particule incidente de masse M_1 , d'énergie E_0 et de vitesse v_0 entre en collision avec une particule de masse M_2 au repos. Suite à la collision, la particule diffusée d'énergie E_1 et de vitesse v_1 est déviée de sa trajectoire d'un angle θ ; l'atome de recul est animé d'une énergie E_2 et d'une vitesse v_2 sur une trajectoire faisant un angle Φ avec la direction initiale de la particule incidente.

Une collision élastique binaire peut être résolue uniquement par les principes de conservation d'énergie cinétique et de la quantité de mouvement, à savoir :

$$E_0 = \frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \quad (1.4)$$

$$M_1v_0 = M_1v_1\cos\theta + M_2v_2\cos\phi \quad (1.5)$$

$$0 = M_1v_1\sin\theta - M_2v_2\sin\phi \quad (1.6)$$

Ces équations nous permettent de calculer l'énergie transmise à la particule cible lors de l'impact avec un ion incident, lorsqu'on connaît le noyau cible et l'angle de diffusion de l'ion incident, ou vice versa.

$$E_1 = E_0 \left(\frac{M_1\cos\theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta}}{M_1 + M_2} \right)^2$$

$$E_2 = E_0 \frac{4M_1M_2\cos^2\theta}{(M_1+M_2)^2}$$

Lors du bombardement d'une surface par un faisceau d'ions, de nombreuses particules incidentes impactent les atomes de la cible : les paramètres des collisions, énergie transmise ou angle de diffusion, suivent une loi de probabilité liée aux éléments mis en jeu. La statistique d'une collision, comme de toute autre réaction, est exprimée par sa section efficace : il s'agit d'une surface fictive $\sigma = \pi b^2$ représentant l'aire d'influence de la particule, c'est-à-dire reproduisant la probabilité observée de réaction avec une particule incidente donnée. Si un projectile approche l'atome cible avec un paramètre d'impact inférieur ou égal à la distance b , sa trajectoire interceptera le cercle d'aire σ dont la cible est le centre, et une collision aura lieu. En réalité, cette grandeur est essentiellement liée à la nature de la collision et aux interactions entre les types de particules concernées, et est peu dépendante de la taille réelle de la particule cible.

On définit la profondeur d'implantation R par la relation Équation 1.7 :

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE \quad (1.7)$$

avec E_0 l'énergie incidente de l'ion lorsque qu'il pénètre le solide, et $\frac{dE}{dx}$ la perte d'énergie dans le matériau. R est donc la distance totale parcourue par l'ion dans le matériau avant qu'il ne s'immobilise ; il est souvent plus utile de travailler avec la profondeur R_p , sa projection sur la direction d'incidence originelle de l'ion. Les ions incidents peuvent s'implanter dans le matériau cible jusqu'à cette profondeur R_p , développant des énergies de liaisons plus ou moins importantes avec la structure.

Si l'énergie transmise au noyau cible est inférieure à l'énergie de liaison de la structure, l'atome restera à la position occupée, et dissipera cette énergie sous forme de vibration. Par contre, si l'ion incident entrant en collision avec un atome du matériau lui communique une énergie supérieure à son énergie de liaison dans la structure, celui-ci va être éjecté de son site : sa mise en mouvement peut déclencher d'autres collisions dans le matériau (cf Figure 1.22). L'atome cible éjecté est appelé PKA (primary knock-out atom) : il peut à son tour déplacer d'autres atomes du cristal s'il leur transmet une énergie supérieure à l'énergie de liaison de la structure lors de nouvelles collisions, créant alors une cascade de collision (SKA, TKA...). Dans un matériau cristallin, ces modifications entraînent une distribution de lacunes, d'atomes interstitiels et autres défauts de la structure cristalline dans l'aire d'impact de l'ion incident. Plus l'irradiation est importante, plus ces zones de défauts s'élargissent et se rejoignent, jusqu'à former une région hautement endommagée. La distribution de ces défauts dépend de l'espèce ionique, de la température, de l'énergie, de la dose totale reçue, et des effets de canalisation. Une mesure de la quantité de dommages créés dans la structure est le dpa (déplacement par atome) :

2 dpa indiquent qu'en moyenne, chaque atome de la structure a été déplacé deux fois de sa position d'équilibre dans la maille du volume sondé. SRIM nous permet de calculer, pour un ion incident d'énergie fixée et un matériau choisi, le nombre de déplacements D créés dans le réseau cristallin en fonction de la profondeur. En intégrant D sur la profondeur d'implantation, on obtient le nombre d'atomes déplacés par ion incident ; il suffit alors de multiplier ce chiffre par la fluence d'implantation rapportée à la densité atomique du matériau pour obtenir le nombre de dpa créés par le faisceau d'ions.

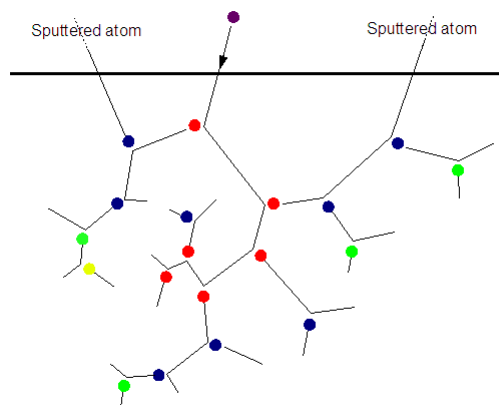


Figure 1.22: Cascade de collisions

Parmi ces atomes éjectés de leur site initial dans le réseau cristallin, certains peuvent atteindre la surface avec une énergie supérieure à l'énergie de liaison de surface, et s'échapper du matériau : on parle d'érosion. La majorité des atomes érodés provient de collisions entre ions incidents et atomes de surface, au cours desquelles une énergie supérieure à l'énergie de liaison de surface du matériau a été transmise à l'atome cible. Le nombre moyen d'atomes arrachés à la cible par ion incident, ou taux d'érosion physique, est lié aux masses des ions et des atomes du matériau considéré, aux paramètres d'incidence de l'ion (énergie et angle) et à l'énergie de liaison de surface de la cible. Dans un matériau cristallin, l'énergie seuil de déplacement dépend de la direction cristallographique face à l'exposition. La majorité des atomes érodés provenant des premières couches atomiques du matériau, plus il y a de collisions en surface, plus le taux d'érosion sera élevé. Celui-ci est donc proportionnel au pouvoir d'arrêt nucléaire de l'ion incident dans les couches surfaciques. La majorité des atomes érodés possèdent des énergies faibles et proviennent de la surface : la probabilité d'érosion est ainsi extrêmement sensible aux conditions de surface : oxyde, film de protection...

Lorsque l'énergie communiquée par collision n'est pas ou plus suffisante pour mettre en mouvement de nouvelles particules, la pointe de déplacement prend fin. Les atomes déplacés conservent cependant une énergie cinétique non nulle : les transferts énergétiques sont alors inférieurs à l'énergie-seuil, et l'énergie est transmise aux

atomes voisins qui la dissipent par vibration cristalline ou chaleur. Un équilibre apparaît au bout de 10^{-12} s lorsque la distribution de l'énergie de vibration s'approche d'une fonction de Maxwell-Boltzmann. On parle de pointe thermique pour cette période d'échauffement du cristal. La densité des collisions entraîne des pics thermiques localisés, ce qui provoque la fusion du réseau cristallin et une accentuation de l'érosion.

Aux faibles doses, les profils de concentration en éléments implantés sont le plus souvent représentés par une distribution gaussienne centrée sur le parcours projeté R_p . Lorsque les phénomènes d'érosion apparaissent, ceux-ci arrachent de la surface à la fois atomes de la cible et atomes implantés, selon leur énergie de liaison de surface. Si une espèce est érodée préférentiellement car son énergie de liaison en surface est plus faible que celles des autres espèces, sa concentration diminuera, elle subira donc moins d'impacts par les particules incidentes et donc moins d'érosion. Un équilibre est atteint lorsqu'autant d'atomes d'une espèce sont érodés qu'implantés. La distribution des atomes incidents a un maximum en surface, puis la concentration chute autour d'une profondeur de l'ordre de R_p .

Les collisions inélastiques s'abordent différemment. Les interactions avec les électrons du matériau sont comparables à un phénomène de friction entre l'ion incident et la mer d'électrons entourant chaque noyau. Le pouvoir d'arrêt électronique représente une perte d'énergie inélastique liée aux effets physiques suivants :

- capture électronique ou neutralisation du projectile ;
- excitation ou ionisation des atomes de la cible.

Lorsque la vitesse de l'ion incident est inférieure à ν_0 la vitesse de Bohr des électrons du matériau, l'ion a tendance à capturer des électrons de la cible et à se neutraliser ; c'est alors les collisions binaires élastiques qui dominent. Cependant, lorsque la vitesse augmente, la charge de l'ion augmente jusqu'à la perte de tous ses électrons si sa vitesse dépasse $Z^{2/3}\nu_0$: la collision a alors pour effet un transfert énergétique court et intense du projectile vers l'électron.

On utilise le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ion in Matter) [27] pour calculer la trajectoire des ions venant impacter un matériau solide lors d'une implantation ou irradiation : celui-ci permet de calculer la distribution d'implantation des particules incidentes choisies (type, énergie, durée d'exposition...) dans la matière (épaisseur et composition des différentes couches, densité...) par un traitement des collisions entre ions incidents et atomes de la matrice. Cet outil de simulation utilise un code de type Monte Carlo calculant la distribution finale des ions incidents mais aussi les phénomènes annexes liés à leur traversée du matériau : déplacement d'atomes, ionisation, création de phonons... Le matériau cible est considéré comme amorphe (le réseau cristallin est ignoré), ses éléments occupant des positions aléatoires avec une distance moyenne définie par la distance inter-atomique du matériau.

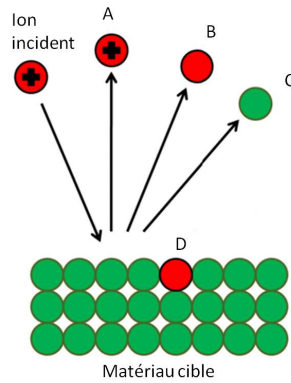


Figure 1.23: Récapitulatif des différentes interactions ion-surface : (A) diffusion, (B) neutralisation et diffusion, (C) érosion physique, (D) implantation dans le matériau

1.4 La migration d'un élément dans un matériau solide

Le déplacement d'un corps dans un milieu, qu'il soit solide, liquide ou gazeux, est appelé migration. Les différents types de migration sont liés à l'existence d'un gradient dans le milieu diffusif (gradient de potentiel chimique, gradient de température, gradient de potentiel électrostatique, gradient de pression...) ou à l'effet d'une force d'inertie (pesanteur, force centrifuge...). En général, on peut décrire le flux de l'espèce migrante j (souvent exprimée en quantité de matière par unité de surface et par unité de temps) en fonction d'un paramètre de frottement f et d'un paramètre déclencheur de la migration X sous la forme d'une loi de type Fourier :

$$\vec{j} = -f \cdot \vec{grad}(X)$$

La migration la plus courante dans les solides sous conditions stables est la migration par agitation thermique aléatoire, dite diffusion : il s'agit d'un mouvement de particules sous un gradient de concentration [28]. Ce phénomène témoigne de la tendance naturelle d'un système à rendre homogène les concentrations des différentes espèces chimiques qu'il comporte : les constituants migrent des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration. Il y a donc particulièrement lieu de s'intéresser aux mécanismes mis en jeu au cœur d'un matériau qui a subi une exposition à un faisceau d'ions, afin d'aborder le devenir des éléments implantés dans la couche superficielle. Dans un milieu isotrope, le transfert par diffusion obéit aux lois de Fick suivantes :

- première loi de Fick : le flux de diffusion J des particules i (atomes, ions ou molécules) contenues dans le solide j est proportionnel au gradient de concentration de

celles-ci dans le milieu.

$$J = -D_{ij}\Delta C \quad (1.8)$$

D_{ij} est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le milieu j considéré. Lorsque la diffusion est liée à l'agitation thermique, par exemple pour la diffusion de l'hydrogène dans les métaux, il suit une loi d'Arrhénius du type : $D_i(T) = D_{i0}e^{-\frac{E}{kT}}$ avec E l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température. Cette première loi permet d'avoir accès au flux de particules à travers une surface quelconque.

- seconde loi de Fick : sous réserve qu'aucune espèce diffusante ne subisse de réaction (chimique, nucléaire..) avec les éléments du milieu, le nombre des particules est conservé lors de la diffusion. Celles-ci sont donc soumises à l'équation de conservation :

$$-\nabla \cdot J = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.9)$$

En combinant cette équation et la première loi de Fick, on obtient la seconde loi de Fick, dite aussi équation de diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ij}\nabla C) \quad (1.10)$$

Lorsque le coefficient de diffusion dépend de la concentration, cette équation est non linéaire (c'est le cas par exemple pour la diffusion de traceurs dans des systèmes homogènes chimiquement). Dans le cas contraire, on peut la simplifier sous sa forme appelée équation linéaire de diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ij}\Delta C \quad (1.11)$$

En formulant des conditions au limites ou des conditions de bord, et sous réserve que le coefficient de diffusion soit connu pour les espèces concernées aux conditions adéquates, on peut résoudre cette équation. Voici quelques exemples simples :

- état stationnaire : $\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \implies C(x) = A + ax$ pour un flux de particules diffusantes linéaire ou $C(r) = B + \frac{b}{r}$ pour un flux sphérique (A , B , a et b des constantes)
- source plane instantanée : $C(x, 0) = M\delta(x)$, M étant le nombre de particules diffusantes par unité de surface déposées à l'instant $t=0$ au plan $x=0$ et qui vont diffuser pour $t>0$. On obtient alors des solutions gaussiennes dans les deux types de géométrie les plus courants :

- en sandwich : le milieu de diffusion occupe les deux demi-espaces $-\infty < x < 0$ et $0 < x < \infty$ aux mêmes coefficients de diffusion. On obtient : $C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$
- film fin : les particules diffusantes sont déposées à la surface du matériau et vont migrer dans un demi-espace. Ainsi : $C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$
- concentration surfacique constante : la concentration en particules diffusantes est maintenue à la valeur C_s dans le plan $x=0$. On a alors $C(x, t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$, et $2\sqrt{Dt}$ est appelé longueur de diffusion.

Ces lois générales s'appliquent au comportement macroscopique des phénomènes de diffusion. D'un point de vue microscopique, la diffusion a lieu du fait du mouvement brownien des atomes ou des ions. La plupart des solides sont cristallins, et la diffusion se produit grâce aux sauts successifs des atomes d'un site initial à un site libre voisin à travers le cristal. Ces sauts sont de l'ordre de grandeur de la maille du réseau cristallin. Ils font intervenir les interstices ou les lacunes, et sont favorisés dans les régions où le cristal présente des défauts linéaires (dislocations) ou des défauts planaires (joints et sous-joints de grains, surface de l'échantillon). Les particules diffusantes (de faible dimension) migrent à travers la maille du réseau : on parle de mécanisme interstitiel (voir Figure 1.24). Les mécanismes de diffusion mettent aussi en jeu les lacunes présentes dans le matériau : un atome adjacent à une lacune peut venir se loger dans ce site inoccupé, provoquant ainsi le déplacement en sens inverse de la lacune : on parle de mécanisme lacunaire (voir Figure 1.25). Dans les deux cas, l'énergie potentielle de l'élément qui se déplace est maximale au point col, et minimale aux sites A et B.

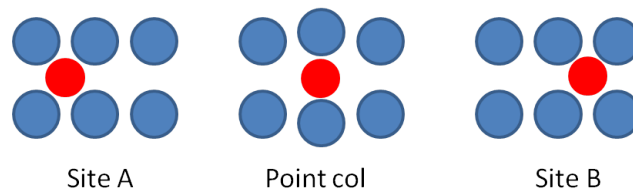


Figure 1.24: Processus interstitiel

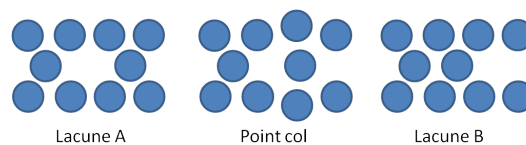


Figure 1.25: Processus lacunaire

Pour qu'un atome situé au voisinage d'une lacune (ou un atome en position d'interstitiel) puisse se déplacer, il faut lui conférer une énergie suffisante pour qu'il puisse écarter les atomes adjacents de leur position d'équilibre. La diffusion implique donc le passage d'une barrière d'énergie potentielle liée à l'enthalpie et l'entropie de migration d'un site à un autre. Les mécanismes de diffusion sont favorisés par une faible

énergie de liaison entre atomes et activés thermiquement : le nombre d'atomes ayant une énergie supérieure à cette barrière croît avec la température. Ces sauts d'une position à une autre sont caractérisés par une fréquence de saut Γ décrite par une loi d'Arrhénius (voir Équation 1.12) :

$$\Gamma = \nu^0 e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \quad (1.12)$$

où ν^0 est la fréquence de saut, ΔG l'énergie potentielle de la barrière, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Le coefficient de diffusion (ou diffusivité) D_{ij} , paramètre de description macroscopique de la diffusion de l'espèce i dans j , s'exprime en fonction de la fréquence de saut Γ , caractérisant les processus microscopiques mis en jeu :

$$D_{ij} = \frac{\Gamma a^2}{z}$$

où a est la distance entre deux sites d'adsorption et z représente la dimensionnalité du réseau cristallin (2 pour une diffusion à une dimension, 4 pour un réseau carré ou un réseau hexagonal).

L'hydrogène est un élément particulièrement concerné par ces phénomènes de migration ; c'est le plus réactif des gaz qui existent. Il a un fort pouvoir réducteur, provoque la formation d'oxydes métalliques pour les métaux chauffés à une certaine température, et peut former à la fois des ions positifs (perte de son électron) et négatifs (gain d'un électron). C'est le seul élément dont chaque isotope a un nom spécifique car leur différence de masse est importante comparativement à celle de l'atome d'hydrogène. Deux domaines principaux concentrent les efforts de recherche sur la diffusion de l'hydrogène : les matériaux de première paroi pour la fusion et l'endommagement par l'hydrogène des matériaux.

Du fait de sa faible masse et de sa petite taille, sa diffusion au sein des matériaux se fait plus facilement que celle des autres éléments, même en présence de faibles quantités d'hydrogène : son rayon atomique est du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels dans la plupart des métaux. Du fait de la forte densité de sites interstitiels, sa mobilité dans les métaux est élevée ; les systèmes métal-hydrogène présentent les enthalpies d'activation les plus faibles et les plus grands effets isotopiques connus. La diffusion de l'hydrogène peut être observée à basse température : même à température ambiante, la diffusivité de l'hydrogène dans les métaux est très élevée. A titre de comparaison, la diffusivité à température ambiante de H dans le niobium ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est supérieure à celles du carbone, de l'azote ou de l'oxygène de 10 à 15 ordres de grandeur : il a une très grande mobilité par rapport aux autres espèces. A cette diffusion via le réseau cristallin peut s'ajouter une diffusion plus rapide via les court-circuits que peuvent représenter les défauts

linéaires (dislocations) ou planaires (joints de grain) du matériau ; cependant pour les matériaux dans lesquels sa diffusivité est très élevée, on n'observe pas de court-circuit de diffusion. Enfin, sa capacité à interagir avec les défauts microstructuraux tels que les dislocations ou les joints de grain est très importante : ces défauts sont des sites de piégeage, ce qui se traduit par une diminution de la diffusivité apparente de l'hydrogène dans le matériau.

1.5 Les dispositifs d'implantation-analyse simultanés

L'intérêt principal des dispositifs couplant implantation et analyse, dits *in situ*, est qu'ils permettent d'accéder à la dynamique des mécanismes étudiés, de s'affranchir de perturbations ou de modifications liées à une manipulation de l'échantillon post-implantation et de réaliser des études paramétriques grâce au contrôle des conditions expérimentales. Du fait des conditions extrêmes dans les tokamaks, l'étude *in situ* du comportement des matériaux de la première paroi se limite à des diagnostics de spectrométrie photonique : on doit recourir soit à des analyses post-mortem d'échantillons précédemment exposés dans un réacteur, soit à des dispositifs recréant l'interaction plasma-paroi, dans notre cas l'implantation en deutérium, tout en permettant une analyse simultanée.

Un tel dispositif étudiant les processus dynamiques d'implantation du deutérium est présenté par I. Takagi [29]. Il s'agit de l'étude *in situ* grâce à la NRA d'un échantillon d'acier inoxydable, recouvert sur une face d'une couche céramique ; l'implantation se fait par l'exposition à un plasma produit par radiofréquence, permettant d'atteindre des densités surfaciques de deutérium de l'ordre de $10^{21} - 10^{22} \text{ D.m}^{-2}$. On remarque la présence d'un dispositif de radiateur ohmique et d'un thermocouple sur le porte-échantillon (Figure 1.26). Ce dispositif permet d'observer des profils de deutérium dans la couche céramique en deux parties : un pic surfacique de deutérium piégé, puis une pente de diffusion en profondeur. La densité surfacique du deutérium atteint une valeur constante peu après le début de l'exposition au plasma et est indépendante de la température de l'échantillon ; le deutérium diffuse en profondeur très lentement (diffusivité de $6 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 563 K).

Le dispositif présenté par G. M. Wright [30] possède plusieurs points communs avec le dispositif précédent (Figure 1.27) : l'exposition du molybdène au deutérium se fait par le biais d'un plasma radio-fréquence (ce qui permet un flux élevé de $10^{20} - 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) et on retrouve un dispositif de réglage de la température. La plateforme sur laquelle est monté l'échantillon est rotative, permettant ainsi de faire varier l'angle d'incidence entre le faisceau et l'échantillon, et donc d'interrompre l'irradiation pour effectuer des analyses successives. Afin de contrôler l'énergie d'impact des ions, le porte-échantillon est polarisé entre 30 et 600 V.

La poursuite de ce travail [31] se concentre sur l'analyse NRA de l'échantillon simultanément exposé au plasma de deutérium. Le faisceau d'ions ${}^3\text{He}^{++}$ à 3.5 MeV

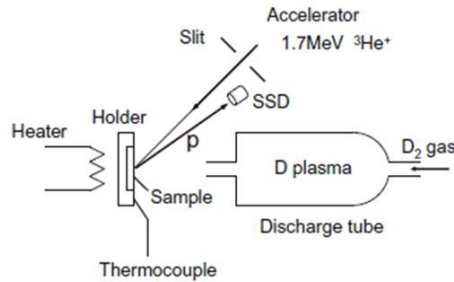


Figure 1.26: Schéma d'un dispositif couplant exposition à un plasma de deutérium-analyse NRA pour étude de la diffusion du deutérium [29]

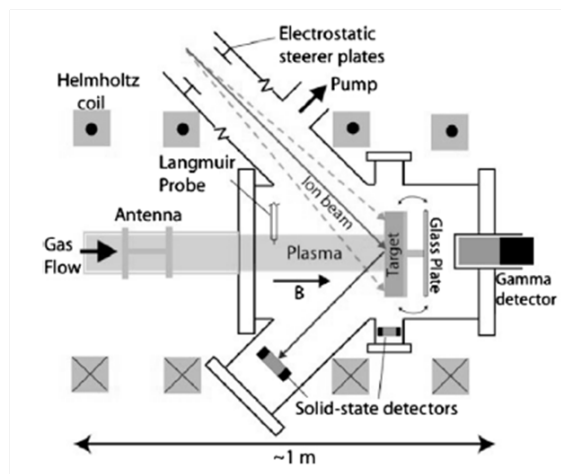


Figure 1.27: Schéma du dispositif DIONISOS

exploite la réaction nucléaire ${}^3\text{He}(d,p)\alpha$ afin de déterminer la dynamique de l'implantation en profondeur du deutérium. Des tests visant à évaluer l'impact du faisceau d'analyse, d'ordinaire considéré comme non perturbateur, ont permis de comparer les profils obtenus pour des échantillons exposés au plasma avec au sans irradiation simultanée par l' ${}^3\text{He}$. Le faisceau d'hélium n'est pas seulement un moyen de diagnostic, c'est aussi un faisceau d'ions qui peut être une cause de dommage dans le matériau en modifiant sa structure cristalline. Il est constaté que la rétention totale du deutérium dans les 5 premiers microns du molybdène est plus importante lorsque le faisceau NRA est présent durant toute la durée de l'exposition au plasma (voir Figure 1.28) : 85% du deutérium piégé le serait du fait des pièges créés par l'irradiation par l' ${}^3\text{He}$. Cet aspect nous concerne en premier lieu, car si notre méthode d'analyse perturbe l'échantillon, il nous faut savoir précisément comment afin d'obtenir malgré tout des résultats applicables à une paroi de réacteur de fusion.

L'étude du tantale sous irradiation par des ions ${}^3\text{He}$ menée par I. Takagi [32] confirme

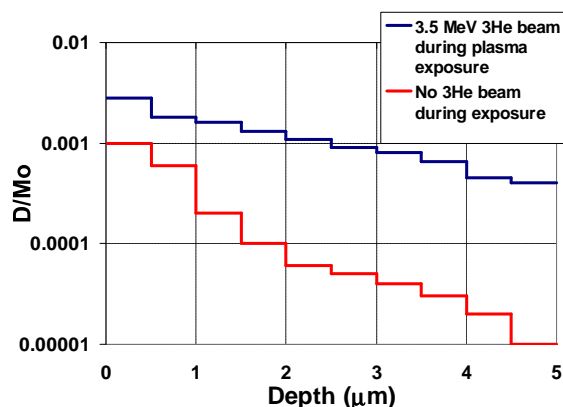


Figure 1.28: Variation des profils en deutérium sous l'effet de l'analyse simultanée par NRA [31]

l'aspect potentiellement perturbateur du faisceau d'analyse NRA. Suite à l'exposition au plasma radio-fréquence de deutérium, l'échantillon est irradié pré et post NRA par un faisceau d' ^3He à 0.8 MeV à une fluence totale de $9.10^{20} \text{part.m}^{-2}$: les profils d'implantation de ces ions (voir Figure 1.29), et les profils de déplacements de la structure estimés par TRIM, correspondent très bien au profil de deutérium piégé obtenu par NRA. Ces ions ^3He seraient donc responsables d'une production de pièges et donc d'une rétention accrue du deutérium.

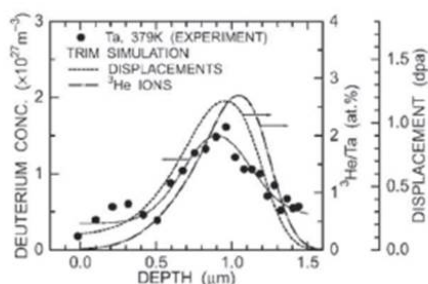


Figure 1.29: Profils comparés du deutérium piégé dans du tantale à 379 K (NRA) d'une part, et des ^3He implantés et des déplacements atomiques créés dans la structure par ce faisceau d' ^3He (TRIM) d'autre part [32]

2 Matériau d'étude et méthodes expérimentales

2.1 Fabrication et caractéristiques du matériau d'étude : le CFC NB31 de Snecma

2.1.1 Le cycle de fabrication

Le carbone, de symbole C, est un élément extrêmement courant. Sa configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ permet deux possibilités d'hybridation de ses orbitales atomiques au niveau des électrons de la couche $n=2$. Cet élément est présent dans la nature sous deux formes principales :

- le graphite : empilement de structures cristallines hexagonales et monoplanes, il s'agit de la forme stable sous les conditions ambiantes de température et de pression. Les plans bidimensionnels, appelés feuillets ou graphènes, sont espacés de 0.335 nm. Les liaisons chimiques entre les plans sont faibles, de type Van der Waals (7 kJ. mol^{-1}) ; les graphènes peuvent donc glisser facilement les uns par rapport aux autres, ce qui explique le clivage et la faible dureté du graphite. L'hybridation des orbitales du carbone est dite sp^2 : une orbitale p est non hybridée, les trois orbitales hybridées se placent dans le même plan avec un angle de 120° entre elles dans une configuration trigonale. Les trois orbitales hybridées peuvent créer des liaisons de type σ , alors que l'orbitale non hybridée, qui se place perpendiculairement au plan des orbitales hybridées, peut créer une liaison π .
- le diamant : sous des conditions de température et de pression élevées, une structure cristalline tétraédrique se met en place. Chaque atome est lié à quatre autres, et du fait de la résistance des liaisons carbone-carbone, cette structure est l'une des plus solides connues. Les électrons de la couche $n=2$ sont alors répartis dans quatre orbitales hybridées, baptisées sp^3 du fait de la combinaison entre une orbitale 2s et 3 orbitales 2p. Les quatre orbitales, situées selon une géométrie tétraédrique régulière, peuvent créer des liaisons σ avec d'autres atomes. Les propriétés de cette forme sont nombreuses : résistance extrême aux radiations neutroniques, très haute conductivité thermique, dureté et rigidité exceptionnelles...

Une troisième hybridation, peu courante, est possible : il s'agit de la configuration sp, où seulement deux orbitales sont hybridées (par exemple dans les alcynes). A ces formes cristallines principales, aux caractéristiques et propriétés bien distinctes, s'ajoute l'ensemble des formes amorphes hautement désordonnées (a-C) : on parle de

structures mixtes, mélanges de sites à 3 et à 4 liaisons, caractérisées par leur rapport sp^2/sp^3 . On considère généralement la structure selon le modèle de Robertson [33], comme un ensemble de zones sp^2 réduites et isolées au sein d'un "ciment" sp^3 .

Dans les tokamaks, le carbone est utilisé comme PFM sous la forme d'un composite à fibre de carbone et matrice carbone (CFC). Ce matériau, comme nous l'avons vu dans le point 1.2, a d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques, un faible numéro atomique et un bon comportement face à l'irradiation neutronique et aux pics thermiques. Nous allons détailler ses différents composants, les particularités de sa fabrication et de la structure obtenue [34].

Les matériaux composites utilisent des fibres qui peuvent être de plusieurs types (fibre de verre, fil de tungstène...) qui jouent toujours le rôle de renfort de la structure : cet élément assure la tenue mécanique, tandis que la matrice garantit la cohésion et la transmission des efforts vers le renfort. Le développement des fibres de carbone, débuté dès les années 1950, s'est considérablement accru depuis 1970 du fait de plusieurs paramètres :

- leurs propriétés mécaniques sont remarquables (module d'élasticité de 200 à plus de 500 GPa, résistance à la tension de 3000 à 4000 MPa), et leurs propriétés en traction sont nettement supérieures à celles des autres fibres de renfort ;
- leur résistance à la fatigue et la conductivité thermique suivant l'axe de la fibre sont excellentes ;
- leur densité est faible (inférieure à 2) ;
- leur prix au kilogramme est peu élevé (entre 20 et 250€ pour des fibres classiques).

Il existe différents types de fibres, selon le précurseur carboné à partir desquels elles sont synthétisées, et dont vont dépendre leurs propriétés : les fibres ex-PAN (Poly-AcryloNitrile), les fibres ex-brai ou les fibres ex-rayonne. Le PAN est actuellement le précurseur le plus utilisé, car il permet d'obtenir des fibres de haute performance. La fabrication d'une fibre ex-PAN suit le procédé suivant :

- Filage : une solution de PAN et de diméthylformamide (le PAN doit être dissous pour éviter sa détérioration), extrudée dans un bain de coagulation, est injectée dans une filière. La fibre se forme en faisant "tourner" la solution.
- Étirage : afin d'obtenir un réseau carboné avec une orientation préférentielle parallèle à l'axe de la fibre, on étire la fibre obtenue directement dans la chambre de filage.
- Oxydation : cette étape permet de rendre la fibre infusible, du fait des liaisons doubles C=C et des groupements OH et CO incorporés à la cible. Elle s'effectue entre 500 à 600 K durant 30 min à 3h.
- Carbonisation : la fibre est soumise à des températures élevées (1000 à 1800 K) sous gaz inerte pendant quelques minutes, afin d'éliminer les hétéro atomes et d'acquérir une haute résistance en traction. Cette étape peut être complétée par une éventuelle graphitisation, phase semblable à des températures plus élevées (2300 à 3300 K), qui confère aux fibres un haut module de traction.
- Traitements de surface : différents processus physiques et chimiques permettent d'améliorer l'adhérence de la fibre vis à vis de la matrice par le biais d'une création

de défauts de surface ou de rugosité.

- Ensimage : cette étape vise une limitation des frottements entre les fibres d'une même mèche de fibres, sources de possibles défauts de surface qui limitent les propriétés mécanique de la structure finale.

Même s'il est possible d'améliorer les propriétés en traction des fibres ex-PAN en contrôlant les divers traitements thermiques lors de la fabrication, les très hauts modules de traction ne peuvent être obtenus qu'à partir d'un autre précurseur, le brai, mélange d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Le procédé d'élaboration des fibres ex-brai est semblable à celui des fibres ex-PAN ; ces fibres sont utilisées pour des applications thermiques (textiles isolants) mais fragiles et bien plus difficiles à mettre en œuvre.

Ces fibres permettent de réaliser le renfort mécanique qui sera la base du matériau final. Plusieurs techniques peuvent être utilisées : croisement de fils par tissage, tricotage, tressage... L'architecture fibreuse, ou préforme carbonée, est orientée selon les propriétés souhaitées du matériau : le maillage de fibres peut ainsi être linéaire (1D), laminaire (2D) ou intégré (3D). Snecma Propulsion Solide (SPS), qui produit les matériaux utilisés dans notre étude, a notamment développé un procédé d'aiguilletage de nappes (2D) de fils non tissés, Novoltex® : il permet de relier une nappe horizontale de fibres à la suivante comme le montre Figure 2.1, tout en assurant une répartition homogène des fibres verticales dans toute l'épaisseur de la préforme [34]. La direction d'aiguilletage, notée z, améliore la tenue du matériau en évitant le délaminage et augmente la résistance à l'impact ; il suffit de 2 % de fibres aiguilletées dans cette direction pour augmenter considérablement (de 10 à 30 %) les propriétés du matériau par rapport aux stratifiés 2D. Une répartition isotrope des fibres dans les trois directions, plus compliquée à obtenir, n'est nécessaire que pour d'important transferts de charge dans la direction z. Les composites ainsi obtenus ont une bonne résistance au cisaillement, et sont notamment utilisés dans l'aéronautique pour les tuyères de propulseurs à poudre et les freins aéronautiques.

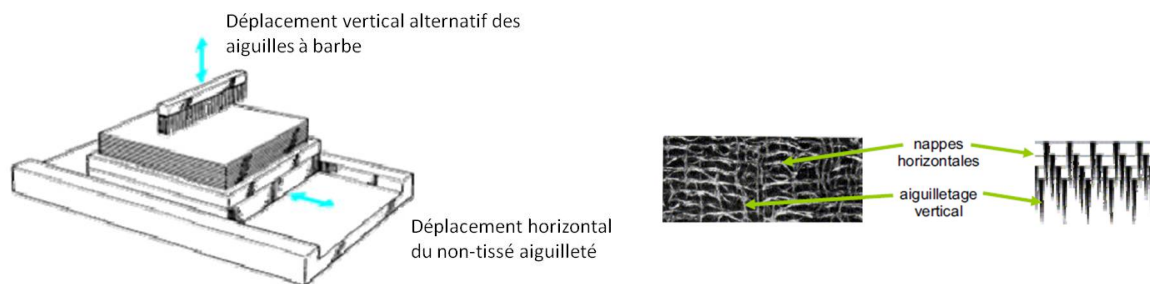


Figure 2.1: Procédé d'aiguilletage Novoltex® (à gauche), coupe verticale d'un échantillon (au centre) et architecture correspondante (à droite) [34]

L'étape suivante consiste à déposer la matrice sur la préforme obtenue afin de diminuer la fragilité du matériau et sa porosité. La méthode de densification choisie doit être adaptée au type de structure fibreuse du matériau afin d'obtenir un résultat

satisfaisant. Les structures obtenues grâce à l'aiguilletage Novoltex® sont aisément densifiables par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) de pyrocarbone [35] dont le dispositif est présenté Figure 2.2. La préforme fibreuse est placée dans un four où elle est chauffée par convection sous faible pression ; la matrice va se déposer sous la forme de carbone pyrolytique obtenu à partir de la décomposition thermique d'un gaz d'hydrocarbure, tels le méthane ou le propane. Ce procédé est long (jusqu'à plusieurs semaines) et irrégulier : du fait de la diffusion des produits secondaires à la réaction de craquage, qui bloquent l'accès des hydrocarbures précurseurs au cœur du matériau, on observe une densification préférentielle de la surface. Il faut donc régulièrement arrêter le processus pour écrouter la surface et permettre à nouveau l'accès à toutes les porosités. Ainsi la CVI peut être à l'origine de porosités fermées au sein du matériau.

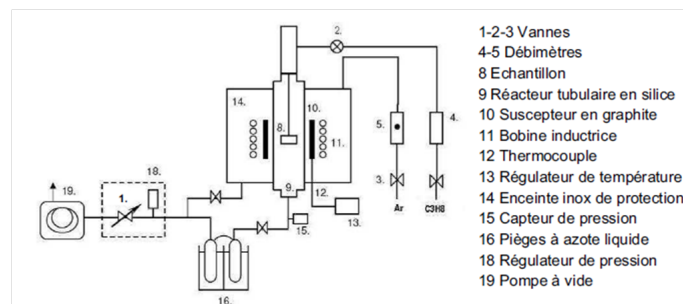


Figure 2.2: Réacteur CVI à paroi chaude d'après [35]

Selon le type de composite réalisé, un procédé additionnel de densification peut-être réalisé : l'imprégnation de brai liquide sous haute pression. Une fois le brai ramolli (à des températures comprises entre 500 et 700 K), il pénètre par capillarité dans le matériau, avant d'être pyrolysé sous haute pression (100 MPa) afin que les molécules se condensent à l'intérieur du matériau. Enfin, une nouvelle carbonisation (1300-2200 K) est réalisée afin d'éliminer tous les hétéro atomes, suivie d'une éventuelle graphitisation (2300-3100 K). Une fois la densité souhaitée atteinte, le matériau est prêt : on distingue les différents composants sur la Figure 2.3.

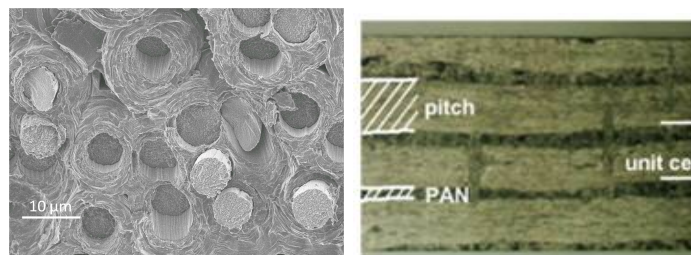


Figure 2.3: Détail des fibres sur un faciès de rupture de NB31 (à gauche, [36]) et de la structure finale d'un composite NB31 (à droite, [37]) avec un pas matériau ("unit cell") d'environ 1.4 mm.

2.1.2 Propriétés du matériau et caractéristiques

Les deux CFC que nous avons utilisés sont produits par SNECMA Propulsion Solide (SPS) :

- le Sepcarb®N11 : c'est le CFC utilisé dans Tore Supra pour le limiteur toroïdal (TPL). La structure fibreuse du N11 est exclusivement composée de fibres ex-PAN, de diamètre 7 μm ; celles-ci sont rassemblées par mèches de 0.25 mm de diamètre, mèches tissées en un maillage 2D de pas 1 mm. On utilise le procédé d'aiguilletage Novoltex® pour lier les différents plans de fibres et créer la préforme, puis la densification est réalisée par CVI.
- le Sepcarb®NB31 : envisagé pour les tokamaks futurs, ce CFC est composé de fibres ex-brai (de diamètre 10 μm) dans la direction x (plus de 50 % en volume), de fibres ex-PAN (de diamètre 8 μm) dans la direction y (moins de 50 % en volume), et de fibres aiguilletées par aiguilletage Novoltex dans la direction z (1 à 5 %). Une phase de CVI additionnelle est réalisée (à partir du précurseur N31), ainsi qu'un traitement thermique à haute température et une imprégnation liquide sous haute pression [38].

Les propriétés et caractéristiques de ces deux matériaux sont exposés dans Tableau 2.1. La face exposée au plasma est perpendiculaire à la direction x de haute conductivité thermique (i.e. perpendiculaire aux fibres ex-brai).

	N11	NB31
Densité (g.cm^{-3})	1.71-1.78	1.81-1.89
Pas matériau (mm)	1.20	1.20-1.60
Conductivité thermique selon la direction x à T_{ambiante} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	240	350
Conductivité thermique selon la direction y à T_{ambiante} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	240	100
Conductivité thermique selon la direction z à T_{ambiante} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	150	85
Taux de porosité (%)	10.5-12.5	8.1
Rapport résine/fibre (%)		56

Table 2.1: Propriétés des Sepcarb N11 et NB31 [38],[39].

Les échantillons vierges de NB31 sont découpés sous eau à partir du bloc présenté sur la Figure 2.4 à la scie diamantée programmable (voir Figure 2.5), tout d'abord en blocs ($15 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$) puis en fines allumettes ($30 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) afin de pouvoir les soumettre après implantation et analyse NRA à d'autres types d'analyses (voir Figure 2.6). Le découpage est suivi d'un polissage manuel aux disques de polissages (1200 puis 2400) puis aux draps de polissage avec pâte diamantée (3 μm et 1 μm) pour atteindre la meilleure finesse de polissage possible. La face polie est celle exposée au plasma, c'est-à-dire la face perpendiculaire aux fibres ex-brai.

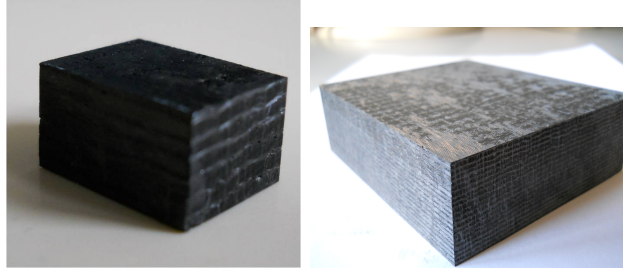


Figure 2.4: Sepcarb®N11 issu de Tore Supra après la campagne DITS (à gauche, dimensions $15 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$) et Sepcarb®NB31 (à droite, dimensions $120 \times 90 \times 30 \text{ mm}^3$) fourni par Fusion For Energy (F4E) ; la face exposée au plasma (perpendiculaire à la direction x, i.e. aux fibres ex-brai) est ici la face supérieure pour le N11, et la face latérale gauche pour le NB31.



Figure 2.5: Scie diamantée utilisée pour le découpage des échantillons



Figure 2.6: Bloc (à gauche) et allumette (à droite) polis de NB31 prêts à être implantés et analysés

2.2 Reproduire l'interaction deutérium-CFC : le banc d'implantation en deutérium

Les conditions souhaitées pour l'implantation sont celles se rapprochant le plus possible des conditions réelles d'interaction dans un tokamak, à savoir :

- énergie d'implantation : ~ 200 eV.
- fluence d'implantation : 10^{24} - 10^{25} D.m⁻², avec un flux le plus élevé possible afin de minimiser le temps d'implantation et donc de réaliser le plus de mesures possibles lors des campagnes.

Le faisceau d'implantation est produit par une source d'ions présentée ci-dessous ; plusieurs dispositifs additionnels détaillés en 2.2.2 permettent d'améliorer ses performances afin de se rapprocher des conditions souhaitées.

2.2.1 La source d'implantation en deutérium : GenII

Afin d'obtenir un flux d'implantation important, nous avons choisi une source d'ions de type ECR (Electron Cyclotron Resonance) ; ce genre de source présente en effet l'intérêt d'obtenir des faisceaux d'ions avec une intensité de courant élevée [40]. Les sources ECR, largement utilisées, fonctionnent selon le principe du chauffage micro-ondes à la résonance cyclotron électronique (voir Figure 2.7). Le plasma obtenu à partir de l'injection d'un gaz est confiné par un champ magnétique dans une configuration appelée champ minimum, c'est-à-dire que la valeur du champ est minimale au centre de la source et augmente dans toutes les directions à partir de ce point. Un tel champ magnétique est obtenu par la superposition d'une composante radiale et d'une composante axiale, fournies par divers aimants.

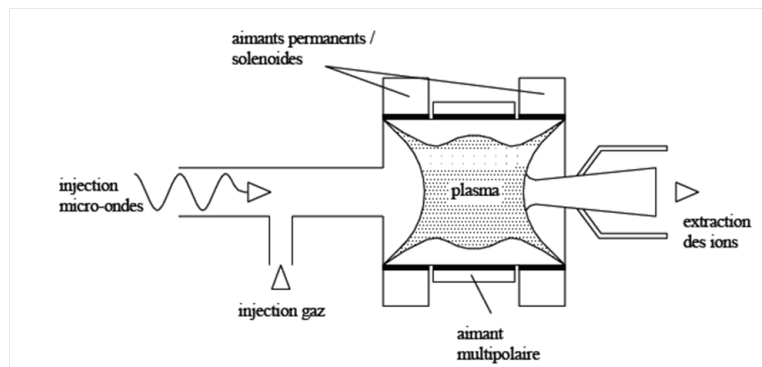


Figure 2.7: Principe d'une source d'ions ECR

Les électrons au sein de ce champ magnétique ont un mouvement circulaire autour des lignes de champ avec une fréquence dite cyclotron f_{cyc} ; cette fréquence est liée à la charge de l'électron e , sa masse m et le champ magnétique subi B :

$$f_{cyc} = \frac{e}{2\pi m} B$$

Des ondes électromagnétiques produites par le magnétron vont accélérer par résonance les ions de la surface magnétique de fréquence $f_{cyc} = f_{magnétron}$, avec ici

$f_{\text{magnétron}} = 2.45 \text{ GHz}$: la vitesse transversale subit alors une augmentation Δv_T de valeur :

$$\Delta v_T = \frac{e}{m} E \cdot \cos(\phi) \cdot \Delta t \quad (2.1)$$

où E est l'intensité du champ électrique, ϕ l'angle entre le champ électrique et la vitesse transversale et Δt le temps pendant lequel les électrons sont restés dans la région de résonance. Les électrons peuvent alors atteindre des énergies très élevées, dépassant les 100 keV pour certains ; comme on peut le voir dans l'Équation 2.1, un temps de confinement élevé aide à l'obtention de hautes énergies. Du fait de leur masse bien plus élevée, les ions présents dans le plasma ont une fréquence cyclotron bien plus faible que les électrons. Lorsqu'on augmente la puissance magnétron, l'énergie des électrons du plasma augmente jusqu'à atteindre plusieurs keV ; à chaque espèce correspond une puissance pour laquelle un optimum d'ionisation est atteint.

Le confinement du plasma est un paramètre important : sans un temps de passage élevé des électrons dans la zone de résonance, ceux-ci ne peuvent atteindre des énergies élevées. Les électrons sont confinés grâce au champ magnétique extérieur créé axialement et radialement par des aimants. Il est aussi important que les ions restent longtemps dans la zone de confinement afin d'éviter qu'ils soient en contact avec la chambre plasma, où peut se produire une perte de charge par recombinaison électronique. On estime le temps de confinement des ions nécessaire de l'ordre de la milliseconde ; il se fait essentiellement par la combinaison de la charge d'espace créée par les électrons et le potentiel électrostatique créé par le gradient de potentiel électronique, aussi appelé potentiel plasma. Celui-ci tend à favoriser les pertes d'ions ; il est positif vers les parois.

L'ionisation du gaz injecté dans la chambre plasma se produit par étapes successives du fait des collisions avec les électrons hautement énergétiques. Pour que celles-ci aient lieu, il est nécessaire que l'énergie des électrons incidents E_e soit supérieure au potentiel d'ionisation ϕ_1 de l'électron le moins lié de l'atome ou de l'ion. Jusqu'à une énergie seuil correspondant à l'optimum d'ionisation, la section efficace d'ionisation augmente avec l'énergie de l'électron incident. Une source d'ions ECR peut produire des ions multichargés par une succession d'ionisations simples. Afin d'optimiser l'ionisation par collision électronique, on souhaite obtenir des températures électroniques entre 1 et 20 keV. L'avantage du phénomène de résonance cyclotron électronique est qu'il permet d'augmenter la température électronique en ayant peu d'impact sur la température ionique, qu'on souhaite garder aussi basse que possible car c'est une source d'émission et de dispersion d'énergie du faisceau produit.

Une fois le plasma produit, on va extraire les ions à l'énergie souhaitée par le biais de grilles d'extractions polarisées ; l'énergie des ions extraits est celle du potentiel de l'anode.

La source ECR que nous avons choisie pour notre dispositif est la source d'ions GenII (Figure 2.8) fabriquée par Tectra [41]. Il s'agit d'une source multi-usage qui peut produire des faisceaux d'atomes et d'ions ; à partir du gaz de l'espèce souhaitée introduit dans un guide d'onde coaxial, un plasma est créé via l'injection de micro-ondes émises à 2.45 GHz (voir Figure 2.9). Un champ magnétique quadripolaire permet de favoriser la résonance par fréquence cyclotron sur une large surface du plasma. Trois grilles d'extractions en molybdène permettent d'extraire le faisceau d'ions, la première étant polarisée positivement au potentiel d'extraction choisi, la seconde négativement afin de repousser les électrons du plasma. La troisième grille, reliée à la masse, permet d'optimiser l'enveloppe du faisceau pour les utilisations à basse énergie (voir Figure 2.9). Cette source a été choisie pour sa capacité à produire des faisceaux à basse énergie et à haut flux, comme l'indiquent les performances annoncées dans le Tableau 2.2.



Figure 2.8: GenII

Plage d'énergie	25-2000 eV
Puissance magnétron	250 W à 2.45 GHz
Diamètre du faisceau	~25 mm
Débit gazeux	5-10 sccm
Densité de courant	>0.05 mA.cm ⁻² >2 mA.cm ⁻² à 1.3 keV
Courant faisceau	0-20 mA (à 15 cm de la tête de source)

Table 2.2: Performances et caractéristiques de GenII [41].

En fonctionnement, cette source doit absolument être refroidie par une circulation d'eau ; le circuit de refroidissement intégré doit permettre d'évacuer les 600 W liés à l'échauffement possible du magnétron. Une circulation d'eau minimale de 2-3 bars et 12 l.min⁻¹ est indiquée par le fabricant.

Dans un premier temps, nous avons mis en place un système autonome basé sur une pompe à eau, un thermomètre et un flotteur de sécurité enclenchant un ordre d'arrêt de la source en cas de dysfonctionnement du refroidissement . Ce système a ensuite été remplacé par un circulateur à refroidissement intégré, le RC-10 Digital Chiller de VWR (voir Figure 2.10) : une fois les flexibles du circuit de refroidissement connectés aux entrées et sorties du circulateur et son bassin rempli, il suffit d'entrer une température de consigne et de lancer la circulation d'eau.

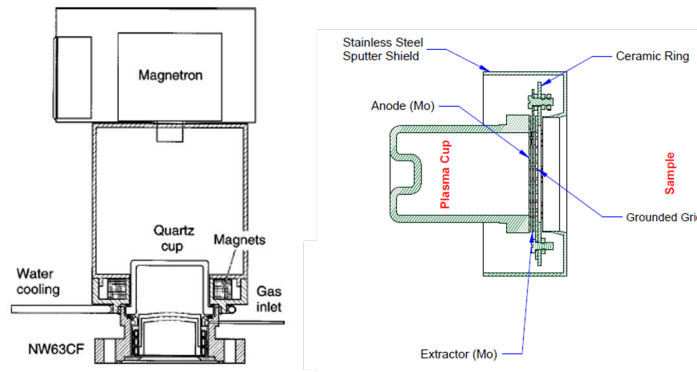


Figure 2.9: Vue en coupe des différents éléments de la source d'ions ECR GenII [41] : le système d'ionisation (à gauche) et le système d'extraction du faisceau d'ions (à droite).



Figure 2.10: Système de refroidissement mis en place pour la source d'ions : le circulateur RC-10 Digital Chiller.

Les premiers essais de la source d'ions au deutérium ont révélé que les performances attendues n'étaient pas au rendez-vous : au lieu des $140 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (soit $8.8 \times 10^{18} \text{D}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) attendus par extrapolation des performances fournies par le constructeur, qui nous auraient permis d'atteindre des fluences de $1.5 \times 10^{24} \text{D}\cdot\text{m}^{-2}$ et $3.8 \times 10^{24} \text{D}\cdot\text{m}^{-2}$ en respectivement 2 et 5 jours d'implantation continue, nous atteignons à peine $49 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (soit $3.1 \times 10^{18} \text{D}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Plus grave encore, nous observons une absence de stabilité de fonctionnement : au fur et à mesure des implantations, nous devons augmenter de plus en plus la pression nominale, et donc le flux de gaz nécessaire, afin d'obtenir l'allumage du plasma (voir Figure 2.11). Le résultat de cette dérive de la pression nécessaire au fonctionnement de la source est qu'au bout de quelques

2.2 Reproduire l'interaction deutérium-CFC : le banc d'implantation en deutérium

semaines de tests et d'implantation, nous devons travailler à un vide dans la chambre de 6.2×10^{-3} mbar, soit une valeur problématique quant à la sécurité et l'adaptation du dispositif sur la chambre d'analyse de l'accélérateur.



Figure 2.11: Plasma de deutérium visible à travers les grilles d'extraction lors du fonctionnement de la source

2.2.2 Se rapprocher des conditions d'interactions dans un tokamak

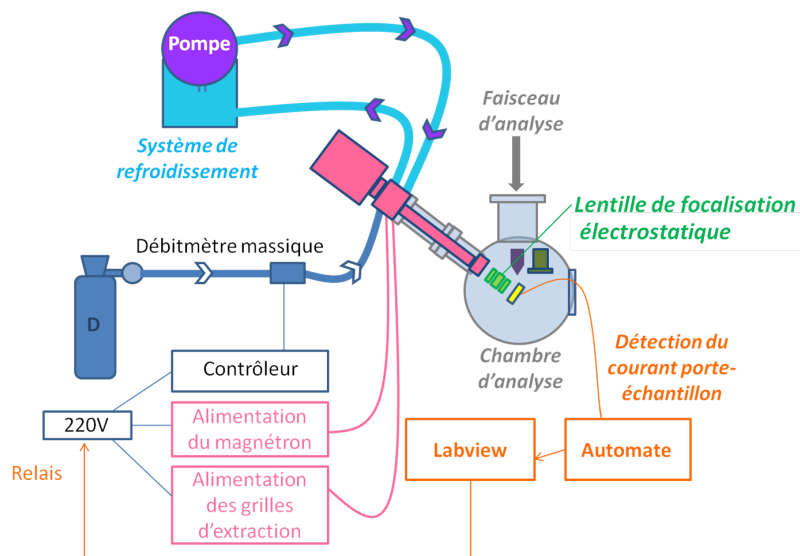


Figure 2.12: Schéma du banc d'implantation et de ses dispositifs annexes

Suite aux nombreuses difficultés expérimentales rencontrées, le dispositif d'implantation prévu initialement, réduit à son expression la plus simple (source-porte échantillon), a été considérablement modifié et amélioré (voir Figure 2.12). Les dispositifs

additionnels se classent en plusieurs catégories : ceux qui ont permis l'amélioration de la stabilité de fonctionnement de la source (nouvelles grilles d'extraction, débitmètre massique); ceux qui ont amélioré les performances d'implantation (lentille de focalisation); et enfin ceux permettant d'optimiser au maximum les campagnes expérimentales sur l'accélérateur tout en assurant la sécurité et la protection de l'ensemble du dispositif (collimateur, automate).

► Optimisation de la stabilité de fonctionnement de la source

Suite à ces dysfonctionnements répétés, nous avons été amenés à démonter la tête de source : nous avons alors constaté que la coupelle plasma en céramique était brisée, comme on peut le voir sur la Figure 2.13. Malheureusement il est impossible de savoir si ce dommage est dû à un échauffement excessif en opération ou si la coupelle était déjà cassée lors de la livraison. Le remplacement de la coupelle nous a permis de supprimer les problèmes de dérive des conditions nominales; cependant, les problèmes de stabilité de la source (travail à pression élevée, difficultés d'allumage et arrêts intempestifs du plasma) ont persisté.

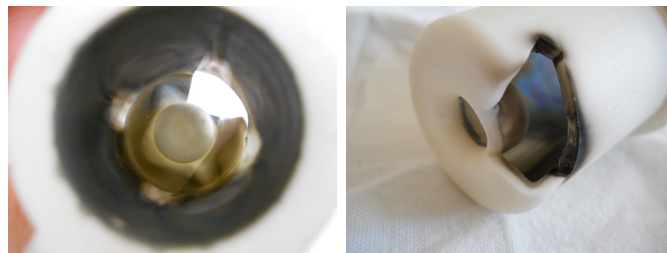


Figure 2.13: Coupelle plasma brisée et noircie après opération

Suite à ces problèmes observés de stabilité du plasma, nous avons voulu contrôler le débit gazeux dans la coupelle : la vanne micrométrique ne nous permettant ni mesure ni finesse d'ajustement du flux, un débitmètre massique a été intégré au dispositif. Un détendeur contrôle la pression du deutérium en sortie de bouteille (100 bars) afin d'avoir 1.5-2 bars dans les flexibles et olives Swagelok du circuit d'alimentation. Le débitmètre massique MKS 1259 G/C connecté à un contrôleur multi-gaz (voir Figure 2.14) a été intégré en amont de la vanne d'entrée de la source, ce qui permet de contrôler finement le flux de deutérium pénétrant dans la coupelle plasma. Un débitmètre massique mesure la quantité de matière le traversant, et l'ajuste en fonction de la consigne entrée par l'utilisateur : cette méthode permet de s'affranchir des erreurs liées aux variations de densité du fluide considéré. Pour des très faibles débits (quelques ml standards par heure), la seule mesure permettant une bonne précision est la mesure thermique : le fluide est chauffé, on mesure la différence

2.2 Reproduire l'interaction deutérium-CFC : le banc d'implantation en deutérium

de température ΔT entre l'amont et l'aval du chauffage, ce qui nous permet d'avoir accès au débit massique M connaissant la capacité calorifique thermique massique c_p du fluide et Q la chaleur fournie grâce à l'équation :

$$\Delta H = M.c_p.\Delta T$$

La mesure thermique est réalisée via une conduite secondaire placée en dérivation de la conduite principale ; ainsi l'ensemble du flux n'est pas soumis au chauffage. Notre appareil utilise un chauffage asservi pour une meilleure précision de la mesure. Une fois l'appareil allumé, on règle toutes vannes fermées le zéro de la voie considérée, en spécifiant le type de gaz (D_2) à considérer pour le réglage ; il suffit ensuite d'entrer la consigne (dans notre cas, 6 à 7 sccm). Cet appareil a été mis en place, calibré et testé par Charles-Henri Carlier lors d'un stage de Master 2.



Figure 2.14: Débitmètre massique

Une fois que le deutérium est ionisé sous forme de plasma, les grilles d'extraction permettent d'extraire les ions à l'énergie choisie pour former un faisceau. Avec les grilles standard, il était difficile de générer et conserver un plasma stable en deutérium (à l'air ou à l'azote, le fonctionnement était stable et conforme aux performances constructeur). Nous avons attribué ce problème à une pression insuffisante dans la coupelle plasma du fait d'une vitesse de pompage trop importante. Nous avons tout d'abord essayé d'y remédier en diminuant la conductance du système

d'extraction tout en conservant la transparence des grilles, via l'ajout d'un collimateur (voir Figure 2.15). L'amélioration de la stabilité fut peu probante, alors que nous constatons de forts échauffements et endommagements de la surface de ces collimateurs : une autre solution a donc été envisagée.

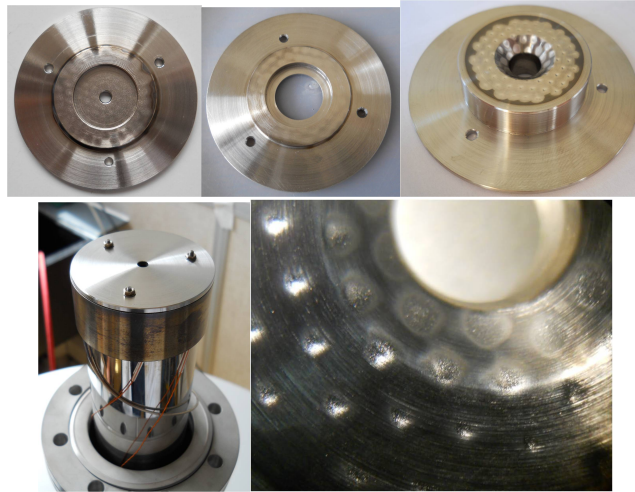


Figure 2.15: Différents collimateurs (en haut) insérés en tête de source (en bas à gauche) afin de réduire la vitesse de pompage du deutérium dans la coupelle plasma : on voit clairement au microscope optique l'érosion et l'échauffement provoqués par les ions extraits (en bas à droite).



Figure 2.16: Grilles d'extraction standards (gauche) et adaptées au faisceau deutérium (droite)

Les grilles initiales, à droite sur l'image Figure 2.16, ont été remplacées par des grilles créées sur mesure par le fabricant pour optimiser le fonctionnement en deutérium. En effet, le deutérium ayant une grande mobilité dans la coupelle plasma, la transparence des grilles initiales était sans doute trop élevée, entraînant un mauvais

rapport entre la pression dans la coupelle plasma et dans la chambre d'analyse. Le diamètre total du faisceau a été réduit selon nos besoins, passant de 25 mm à 11 mm ; le diamètre des ouvertures circulaires a lui diminué de 2 mm à 1 mm. La stabilité de fonctionnement de la source en a été grandement améliorée, mais cette modification s'est accompagnée d'une baisse conséquente du flux d'ions extrait : la densité de courant a été divisée par 4. D'un flux maximal estimé de 4×10^{18} D.m⁻².s⁻¹ (densité de courant de 65 μA.cm⁻²), on est passé à 1×10^{18} D.m⁻².s⁻¹ (densité de courant de 17 μA.cm⁻²), réduisant considérablement la plage des fluences d'implantation accessibles.

► Optimisation du flux d'implantation

Afin de compenser cette perte, nous avons intégré une lentille de focalisation afin d'augmenter le flux incident sur l'échantillon. Elle est basée sur le principe de la lentille de Einzel (voir Figure 2.17) : trois tubes cylindriques sont alignés sur l'axe du faisceau, la première et la dernière électrode étant reliées à la masse tandis que l'électrode centrale est polarisée selon le type et l'énergie des ions. Les éléments de la lentille sont symétriques afin que les ions aient la même énergie à la sortie qu'à l'entrée du dispositif : seule la direction sera modifiée car les particules convergent alors vers l'axe du faisceau [42, 43].

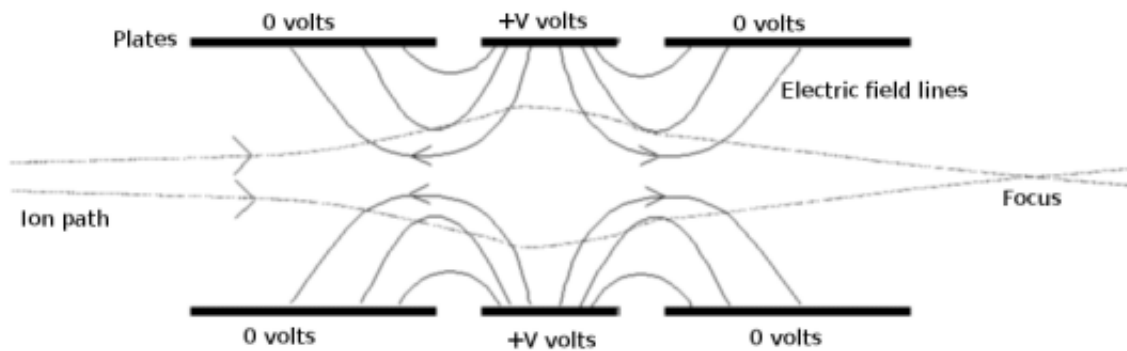


Figure 2.17: Principe d'une lentille de focalisation de type Einzel [42].

La conception d'une lentille de focalisation électrostatique adaptée à notre faisceau (D⁺, 500 eV) s'est faite sous SIMION [44] : la simulation prévoit pour une polarisation de la lentille centrale à -3 kV une nette amélioration du flux ionique reçu par l'échantillon, comme on peut le voir sur la Figure 2.18. A partir de ces simulations, nous avons réalisé une lentille en inox (voir Figure 2.19) constituée de trois parties cylindriques de diamètre intérieur 35 mm ; les cylindres à la masse ont une longueur de 10 mm, le cylindre central mesure 20 mm, deux bagues en hertalon de 1 mm d'épaisseur isolant les différentes parties les unes des autres. L'électrode centrale est

connectée via un câble haute tension à une alimentation permettant de balayer la plage de tension allant de -5 kV à 5 kV. Ces trois électrodes sont emboîtées sur un support circulaire isolant en hertalon, choisi pour ses bonnes propriétés isolantes sous vide ; les tests ont montré que des tensions plus importantes pour l'électrode centrale amélioreraient encore la focalisation (voir Tableau 2.3), cependant du fait des risques de court-circuit électriques on a choisi de se limiter à -3 kV.

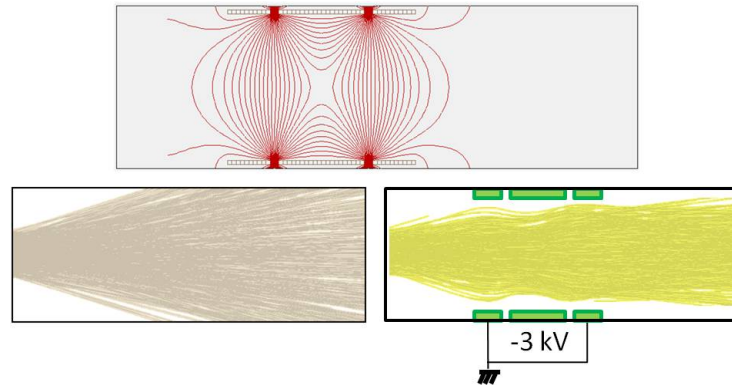


Figure 2.18: Lignes de champs (en haut) et trajectoires (en bas) simulées sans (à gauche) et avec la lentille électromagnétique (à droite) conçue sous SIMION

$U_{\text{électrode centrale}}$ (V)	0	-1600	-2000	-2400	-2600	-2800	-3000	-3200	-3400
Densité de courant ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	11	45	70	84	92	101	111	120	138

Table 2.3: Performances de la lentille de focalisation : densités de courant mesurées (à la position optimale du porte-échantillon) en fonction des différentes valeurs de polarisation de l'électrode centrale.

On parvient ainsi à compenser les pertes de performances induites par le passage des grilles standard aux grilles spéciales deutérium, et même à quasiment doubler la densité maximale de courant incident qu'on obtenait avec les anciennes grilles ($65 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit $4 \times 10^{18} \text{ D}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

La lentille est montée via une noix de liaison sur le bras d'un rotateur de bonne précision (voir Figure 2.19) : du fait de l'encombrement de la chambre, le basculement de la position objectif à la position détecteur empêche de laisser la lentille en place lors de l'analyse μNRA . Lors de la mise en place, l'alignement est réalisé grâce à un guide centré : on serre ensuite les différentes vis et écrous de manière à

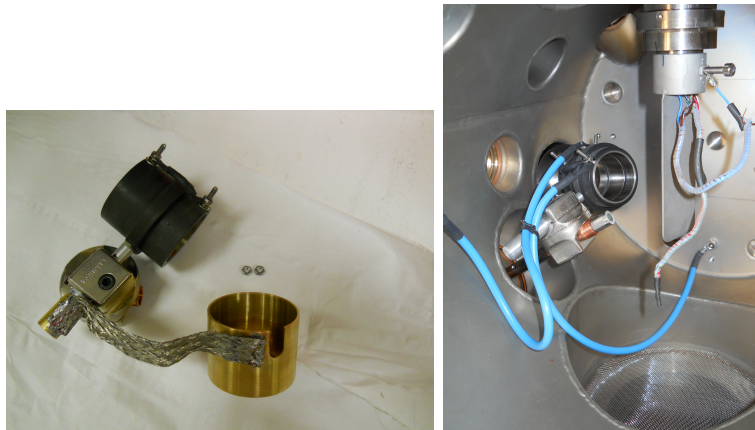


Figure 2.19: Lentille de focalisation

ne laisser qu'un seul degré de liberté, la rotation autour de l'axe du rotateur. La position angulaire correspondant au bon alignement de la lentille avec la tête de la source est notée, afin d'y revenir à chaque phase d'implantation. Entre-temps, la lentille est mise sur le côté.

Dans un souci de protection de la chambre d'analyse, un collimateur est ajouté afin d'éviter le bombardement ionique ailleurs que sur le porte-échantillon ; les phases d'implantation pouvant durer plusieurs jours, on avait en effet constaté une pollution de la chambre d'analyse comme on peut le voir sur la Figure 2.20. Le collimateur est en laiton et vient s'emboîter sur la lentille (voir Figure 2.19). Il est relié à la chambre (et donc à la masse) via une tresse de cuivre, dont la bonne conductivité thermique permet d'évacuer la chaleur liée au bombardement ionique.



Figure 2.20: La pollution de la chambre d'analyse (à gauche sur le collimateur, au centre sur la paroi de la chambre d'analyse) et le collimateur conçu et mis en place sur la lentille afin d'empêcher ces dégradations (à droite).

Comme indiqué par le constructeur, plus l'énergie d'extraction des ions est élevée, plus le courant du faisceau extrait est important, et donc plus le flux d'implantation

est élevé. Afin de pouvoir extraire les ions à une énergie et les implanter à une énergie moindre, le porte-échantillon est auto-polarisé via une résistance de $1\text{ M}\Omega$. Ainsi, pour une énergie d'extraction des ions de 500 eV , on obtient une énergie d'impact de l'ordre de $300\text{-}350\text{ eV}$. L'auto-polarisation permet aussi d'éviter tout courant généré par des électrons secondaires; on peut ainsi estimer au mieux le flux total reçu par l'échantillon, et donc à terme définir le rapport deutérium incident/deutérium implanté, grâce à la mesure du courant porte-échantillon.

► Optimisation du temps de faisceau d'analyse disponible

Malgré nos efforts pour obtenir des flux d'implantation élevés, les fluences souhaitées pour reproduire les conditions d'interaction plasma-paroi ($\sim 10^{24}\text{-}10^{25}\text{ D.m}^{-2}$) ne sont accessibles qu'avec des temps d'implantation très longs. Or le temps disponible à la microsonde nucléaire est limité, ainsi que nos réserves en ^3He . Afin d'optimiser les campagnes expérimentales, nous avons donc conçu et réalisé un dispositif de contrôle de l'implantation afin de pouvoir implanter la nuit et le weekend sans que cela ne nécessite la présence d'un expérimentateur. En effet, du fait des nombreux aléas de fonctionnement observés de la source, un tel dispositif était nécessaire : en cas d'extinction du plasma, il faut absolument arrêter le magnétron dans les minutes qui suivent sous peine d'endommager le matériel.

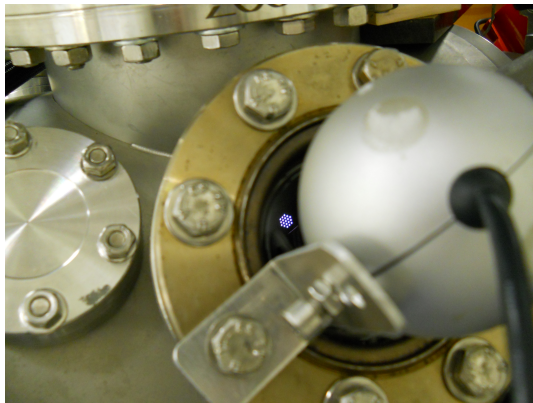


Figure 2.21: Caméra de contrôle de l'implantation lors du premier système de sécurité : on aperçoit le plasma à travers les nouvelles grilles d'extraction

Le système initial est basé sur une caméra dirigée vers le plasma, visible à travers les grilles d'extraction (voir Figure 2.21), et une interface développée en Labview pour l'analyse d'une zone de pixels choisie par l'expérimentateur comme image du plasma. Un passage de la moyenne de ces pixels en deçà d'une certaine valeur seuil (pourcentage de la valeur initiale choisi par l'utilisateur) pendant plusieurs secondes

2.2 Reproduire l'interaction deutérium-CFC : le banc d'implantation en deutérium

entraîne un ordre d'arrêt au relais alimentant le magnétron et l'extraction de la source. Ce système permet de gérer un fonctionnement sans présence humaine (nuit et weekend). Cependant, ce programme de contrôle est fortement dépendant de l'ordinateur sur lequel il est installé, ce qui a entraîné plusieurs arrêts intempestifs de l'implantation (conflit entre Labview et le système d'exploitation, interruption de la communication réseau). De plus en cas d'arrêt de l'implantation, nous ne disposons d'aucune information sur l'historique de fonctionnement et les paramètres avant arrêt.

Pour ces raisons, ce premier programme a été remplacé par un dispositif automatisé avec une gestion locale et une interface homme-machine (voir Figure 2.22). On a ainsi un système de contrôle autonome pouvant scruter plusieurs paramètres, observer et enregistrer leur évolution au cours du temps. Le contrôle de la présence du plasma, donc de l'implantation, ne se fait plus par l'observation de l'image mais par la mesure et la stabilité du courant porte-échantillon. Cette évolution était nécessaire du fait de l'insertion de la lentille et du collimateur, qui limitaient grandement la visibilité dans la chambre. Elle a permis une évaluation plus fine de la fluence reçue par l'échantillon lors d'une implantation (programme annexe d'intégration de la charge reçue) et une meilleure compréhension des arrêts provoqués, grâce à l'historique enregistré. Comme précédemment, l'ordre d'arrêt est lié au passage de courant détecté en deçà d'une valeur seuil choisie pendant 10 s ; un courriel est adressé aux expérimentateurs pour les avertir de l'arrêt de l'implantation (voir Figure 2.23).

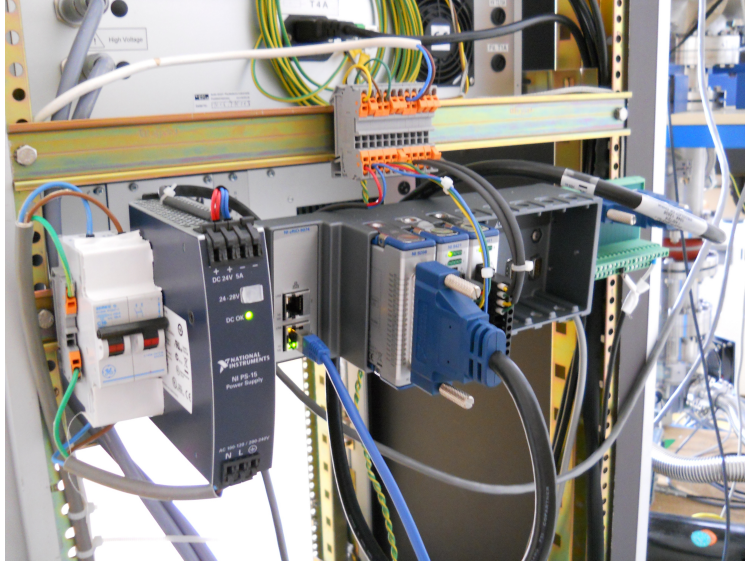


Figure 2.22: Automate de sécurité et de contrôle : châssis cRIO-9074 avec module de lecture de courant (Ni 9208), module entrée logique (NI 9421), module sortie relais (NI 9481) et bloc alimentation 24V (NI PS-15) de National Instrument.

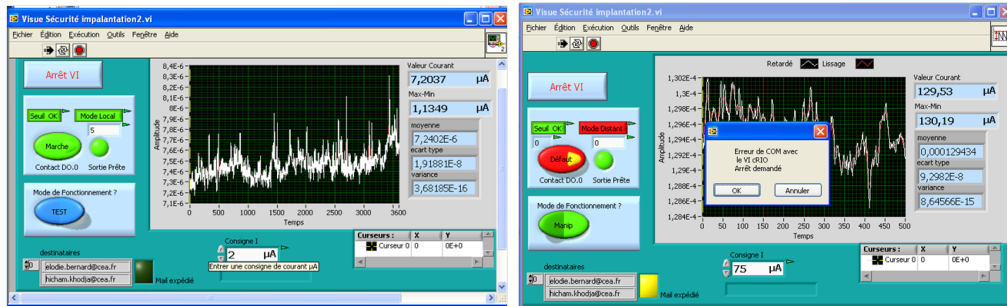


Figure 2.23: Interface utilisateur en fonctionnement normal de la source (gauche) et lors d'un arrêt (droite)

Une fois la fluence souhaitée atteinte après le nombre requis de cycles implantation/analyse, l'étude d'une nouvelle zone, vierge, peut commencer. L'ouverture de la chambre et la mise sous vide d'un échantillon prennent du temps, il est donc judicieux de limiter les interventions et leur durée. Afin de pouvoir implanter à des fluences différentes plusieurs zones d'un même échantillon, nous avons conçu et réalisé un cache permettant de séparer chaque échantillon en trois zones : lorsque les cycles implantation-analyse sont terminés sur la zone laissée exposée par le cache, il suffit de déplacer celui-ci pour découvrir une autre zone qui sera elle toujours vierge (voir Figure 2.24). Cette intervention est très simple et limite ainsi le temps d'ouverture de la chambre.

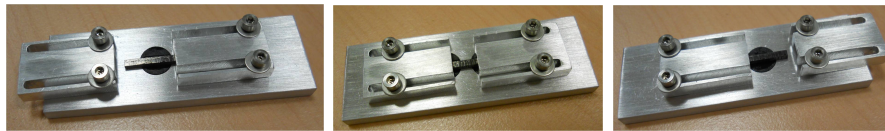


Figure 2.24: Les différentes positions du cache permettant d'exposer la zone supérieure, la zone centrale ou la zone inférieure

Ainsi, notre banc d'implantation est un dispositif complexe qui a sans cesse été modifié et amélioré au fur et à mesure de nos campagnes successives. Le récapitulatif des performances du système est présenté Tableau 2.4. Une demi-journée était nécessaire avant et après chaque campagne pour le mettre en place sur la chambre d'analyse de la microsonde nucléaire (voir Figure 2.25 et Figure 2.26).

2.2 Reproduire l'interaction deutérium-CFC : le banc d'implantation en deutérium

Extraction	Focalisation	Densité de courant porte-échantillon	Flux d'implantation
Grilles standard	/	65 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mais INSTABLE	4×10^{18} D. $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
Grilles sur mesure	/	17 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	1×10^{18} D. $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
	Lentille électrostatique	120 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	7 $\times 10^{18}$ D. $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Table 2.4: Performances du système suite à l'ajout des différents éléments

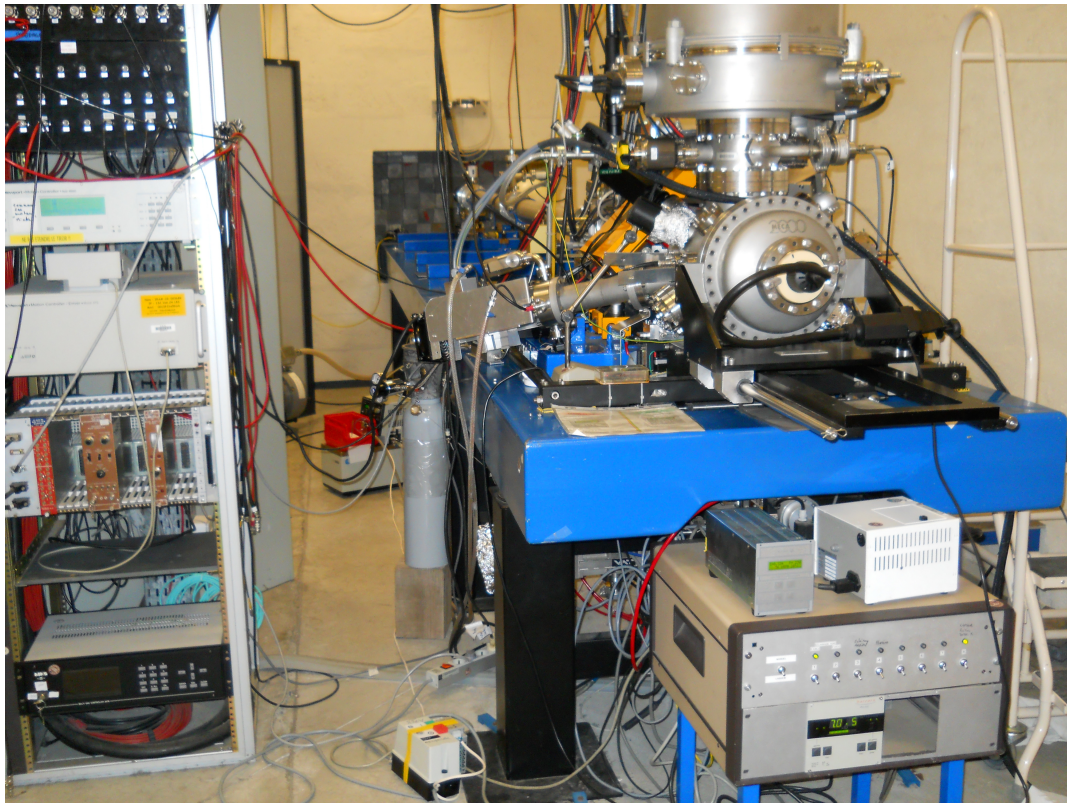


Figure 2.25: Le banc d'implantation mis en place sur la chambre d'analyse

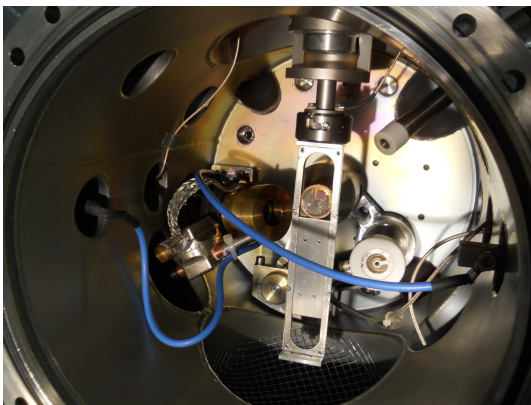


Figure 2.26: L'intérieur de la chambre d'analyse prête pour une campagne d'implantation

2.3 La microsonde nucléaire et la μ NRA

La microsonde nucléaire est un instrument d'analyse qui existe depuis de nombreuses années et est largement connu. Basée sur l'interaction d'un faisceau d'ions avec un échantillon, la spectrométrie des produits de l'interaction permet de quantifier les éléments contenus dans le matériau étudié grâce à plusieurs techniques, choisies au cas par cas en fonction de la nature et des caractéristiques de l'échantillon ainsi que des éléments recherchés. On peut les classer en deux catégories : les interactions électroniques et les interactions nucléaires.

2.3.1 Présentation du laboratoire

La microsonde nucléaire du LEEL, comme la majorité des microsondes nucléaires, génère le faisceau d'ions nécessaire aux diverses analyses via un accélérateur électrostatique Van de Graaff à simple étage [45]. Celui-ci est basé sur le principe de la montée en tension d'une électrode par des charges électriques transportées par une courroie tournante : cette électrode peut ainsi atteindre un potentiel de plusieurs MV (de 0.5 à 3.75 MV à la microsonde de Saclay). Les particules choisies sont ionisées dans la source radio-fréquence (voir Figure 2.27), qui permet d'obtenir des flux de particules très élevés, puis accélérées dans le tube accélérateur. Le faisceau ainsi obtenu a une bonne stabilité en énergie et en position, qualités indispensables à l'obtention d'une bonne résolution spatiale pour les analyses.

Une fois généré, ce faisceau d'ions légers ($^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$ ou $^4\text{He}^+$) va être transporté via une série de lèvres et de déflecteurs électromagnétiques jusqu'à un dipôle

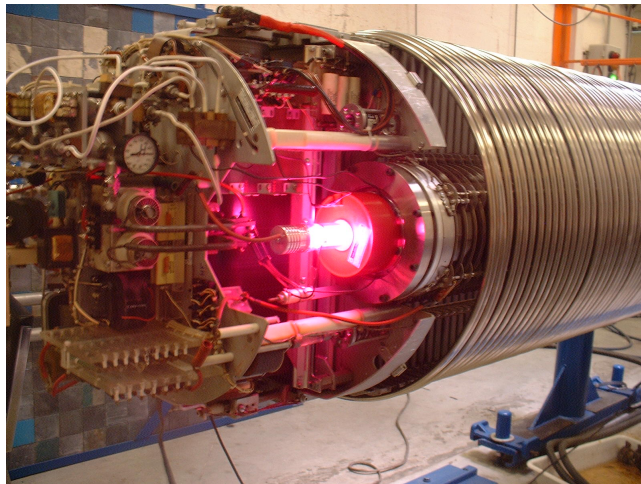


Figure 2.27: Source de l'accélérateur Van de Graaff en fonctionnement

magnétique à double focalisation (voir Figure 2.28), verticale et horizontale. Le faisceau est ensuite dirigé vers l'une des deux voies d'analyse, la voie à 90° (utilisée pour l'étude des échantillons standards, ce qui est le cas dans notre étude) ou la voie à 45° (dédiée aux échantillons radioactifs et à l'irradiation en faisceau extrait).

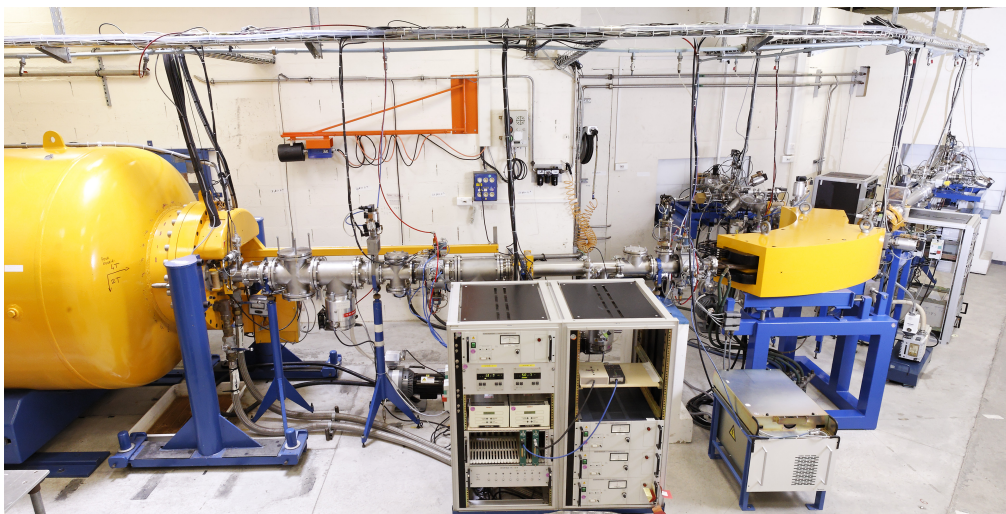


Figure 2.28: Cuve contenant l'accélérateur (à gauche) et ligne de faisceau menant à l'aimant d'analyse (à droite) ; on aperçoit le début des deux voies à 45° et à 90° .

Cet aimant permet de sélectionner uniquement des ions ayant le bon rapport masse/charge pour les diriger vers la voie d'analyse choisie. A la sortie de l'aimant, sur chacune

des deux voies, on retrouve les instruments suivants (voir Figure 2.29) :

- les fentes objets permettant de régler la taille et la position du faisceau dans le plan image du dispositif de focalisation ;
- les défecteurs guidant la trajectoire des particules ;
- une cage de Faraday permettant de mesurer l'intensité du faisceau ;
- des lentilles quadripolaires focalisant le faisceau pour atteindre une taille de spot ajustable, dans notre cas, jusqu'à des dimensions minimales de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$;
- des plaques électrostatiques contrôlant le balayage par le faisceau de la zone choisie par l'utilisateur.

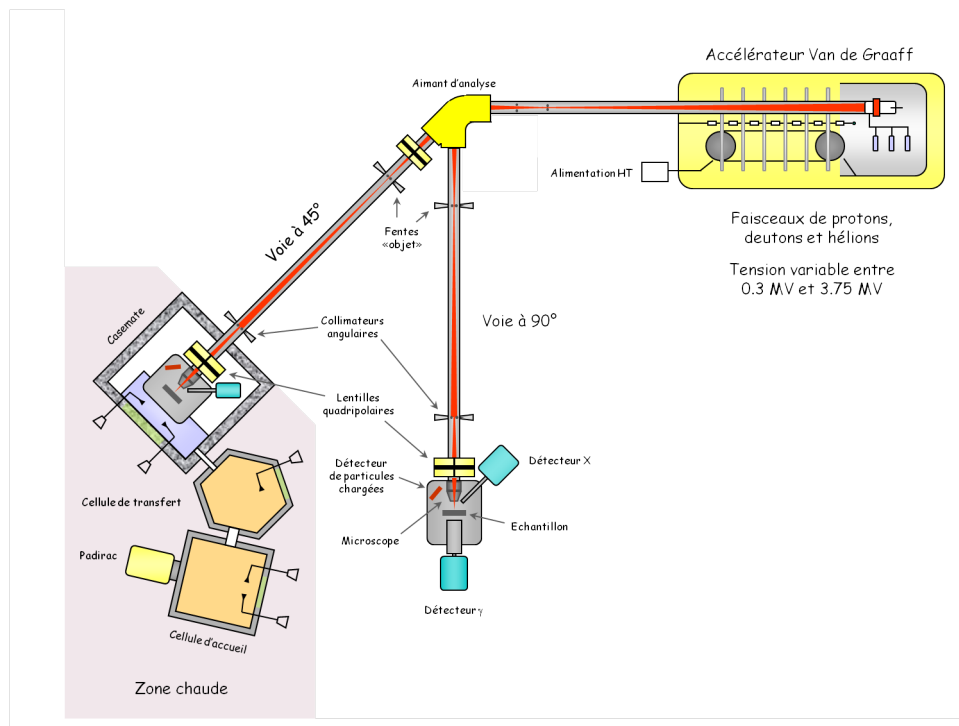


Figure 2.29: Schéma de la microsonde nucléaire du LEEL à Saclay

C'est ainsi que le faisceau arrive dans la chambre d'analyse sous-vide ($\sim 10^{-6}$ mbar) au contact de l'échantillon. Le principe de l'analyse par faisceau d'ions (IBA, Ion Beam Analysis) consiste doser de manière absolue les atomes de cet échantillon du fait des diverses interactions possibles avec la matière, et ce par différents moyens [26] :

- les rayonnements X : le faisceau incident excite les cortèges électroniques des atomes de la cible, qui émettent des raies X caractéristiques permettant d'accéder à la teneur des éléments dans le matériau. Cette technique, appelée PIXE (Particle Induced X-ray Emission), est d'une grande sensibilité mais n'est possible que pour des éléments plus lourds que le carbone.

- les rayonnements gamma : en mesurant le spectre gamma des noyaux des atomes excités, on peut avoir accès à un dosage isotopique des éléments dont le numéro atomique est inférieur à 19. Cette technique est appelée PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission).
- la perte d'énergie du faisceau incident à travers l'échantillon : la microscopie ionique en transmission, ou STIM (Scanning Transmission Ion Microscopy), permet d'obtenir des informations sur la densité de l'échantillon, un détecteur placé derrière celui-ci recueillant les particules l'ayant traversé.
- l'énergie des ions rétrodiffusés : la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford, appelée communément RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), permet d'identifier les atomes de l'échantillon en mesurant l'énergie des ions rétrodiffusés vers le détecteur. La différence entre les énergies initiale et rétrodiffusée est d'autant plus importante que la masse des éléments de la cible est faible : ainsi, l'identification des éléments légers et leurs isotopes est aisée mais celle des éléments lourds très difficile.
- les particules légères produites par une réaction nucléaire : selon l'espèce qu'on souhaite doser dans le matériau cible, on choisit un faisceau d'analyse de nature et d'énergie propres à induire des réactions nucléaires dont on connaît les caractéristiques. L'analyse par réaction nucléaire, dite NRA (Nuclear Reaction Analysis), ou μ NRA lorsque le faisceau est de taille micrométrique, permet en détectant les particules légères ou le rayonnement gamma produits par les réactions d'avoir accès à la composition isotopique de l'échantillon. Du fait de la nécessité pour les particules incidentes de franchir la barrière coulombienne afin de provoquer des réactions nucléaires, les éléments lourds, pour lesquels celle-ci est trop élevée, ne peuvent être dosés.
- l'énergie des atomes de recul : lors de l'irradiation d'un noyau léger par un noyau plus lourd, on peut mesurer l'énergie de recul du noyau léger s'il est éjecté de l'échantillon. Cette méthode, l'ERDA (Elastic Recoil Détection Analysis), est surtout utilisée pour doser l'hydrogène à la surface d'un échantillon.

Seules les deux dernières techniques ont été utilisées pour notre étude ; elles sont présentées plus en détails dans le point qui suit, avec une attention particulière à la NRA qui constitue notre technique d'analyse principale.

2.3.2 La μ NRA

On appelle réaction nucléaire toute réaction mettant en jeu deux noyaux, la cible A au repos et le projectile a, et les modifiant [46]. On distingue quatre catégories de réactions nucléaires, qui sont fonction de la nature du noyau résiduel et de la particule émise :

- diffusion élastique : $A(a,a)A$ avec Q l'énergie libérée lors de la réaction (aussi appelée chaleur de réaction, voir Tableau 2.5) qui est nulle ;
- diffusion inélastique : $A(a, a'\gamma)A$ où $Q=0$ et le noyau résiduel est formé dans un état excité ;

- capture radiative : $A(a,\gamma)B$;
- transfert de nucléons : $A(a,b)B$ (voir Figure 2.30).

Dans cette dernière catégorie, on distingue les réactions d'épluchage (stripping), lors desquelles l'ion incident perd une partie de ses nucléons (par exemple les réactions (d,p)), et les réactions de capture (pick up) où c'est le noyau cible qui perd une partie de ses nucléons. Le caractère nucléaire des interactions permet de distinguer les isotopes d'un même élément.

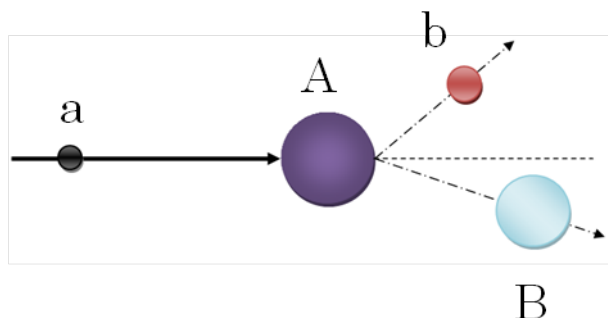


Figure 2.30: Schéma d'une réaction nucléaire

Les réactions nucléaires sont en général réalisées en envoyant sur une cible des particules légères, telles H ou He. Au cours de toute réaction nucléaire, il y a conservation du nombre de nucléons, de la charge électrique, de l'énergie et de l'impulsion.

Le tableau suivant (voir Tableau 2.5) récapitule des grandeurs utilisées pour le calcul des paramètres de la réaction ainsi que l'énergie de réaction calculée grâce au principe de la conservation d'énergie. Les réactions nucléaires peuvent être exo- ($Q>0$) ou endothermiques ($Q<0$) suivant que l'énergie de liaison a été accrue ou diminuée au cours de la réaction.

	Numéro atomique	Masse	Energie
Ion incident a	Z_a	m_a	E_a
Noyau cible A	Z_A	m_A	0
Produit léger (éjectile) b	Z_b	m_b	E_b
Produit lourd B	Z_B	m_B	E_B
Energie libérée lors de la réaction	$Q=(m_A+m_a-m_B-m_b)c^2$		
Energie totale	$E_T=E_a+Q=E_b+E_B$		

Table 2.5: Grandeurs physiques caractérisant une réaction nucléaire

Selon les lois de conservation évoquées plus haut, et sous l'hypothèse que Q est connu et E_a contrôlé, on obtient les relations suivantes entre les paramètres évoqués dans le Tableau 2.5 :

$$E_b = E_T B (\cos\theta + \sqrt{\frac{D}{B} - \sin^2\theta})^2 \quad (2.2)$$

avec $B = \frac{m_a m_b}{(m_a + m_A)(m_b + m_B)} \frac{E_a}{E_T}$ et $D = \frac{m_A m_B}{(m_a + m_A)(m_b + m_B)} (1 + \frac{m_a Q}{m_A E_T})$

Du fait de la conservation de la quantité de mouvement, une réaction nucléaire ne peut se produire que si l'énergie apportée par la particule incidente est supérieure à une énergie de seuil E_s :

$$E_s = -Q \frac{m_A + m_a}{m_A}$$

Afin que les particules incidentes puissent atteindre le noyau autrement que par effet tunnel, elles doivent franchir la barrière coulombienne de l'atome cible. Quand la particule chargée s'approche du noyau cible A à une distance d , l'intensité de la répulsion coulombienne B_C s'exprime par l'expression suivante :

$$B_C = \frac{Z_a Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

e étant la charge élémentaire et ϵ_0 la permittivité du vide. Lorsque les deux noyaux sont au contact, la distance entre eux est liée directement à la masse des espèces concernées, et la répulsion coulombienne atteint son maximum, qui constitue donc l'énergie seuil E_C pour vaincre la barrière et permettre une réaction :

$$E_c = \frac{Z_a Z_A}{m_a^{1/3} + m_A^{1/3}}$$

Pour les projectiles les plus courants en NRA (H, D, He) et selon la cible, la barrière coulombienne est comprise entre 2 et 4 MeV; plus le numéro atomique de l'ion augmente, plus son intensité est importante. Certains projectiles mal liés, comme D et ^3He , peuvent induire des réactions en dessous de la barrière coulombienne par un mécanisme d'épluchage de la particule incidente (stripping).

L'étude d'une réaction nucléaire exige l'analyse des produits de réaction, et notamment :

- leur spectre en énergie ;
- leur répartition spatiale : on considèrera non seulement la section efficace totale (i.e. rendement global) de la réaction mais aussi la distribution angulaire de certains produits par rapport à une direction de référence, la plupart du temps celle de la particule incidente ;
- leur répartition dans le temps, qui peut indiquer l'existence d'états excités intermédiaires ;
- leur polarisation (i.e. l'orientation des moments cinétiques des particules émises), qui traduit certains aspects des mécanismes de réaction.

Une réaction se produit selon une certaine probabilité, qui est définie par la section efficace σ de la réaction (le cas de la section efficace d'une collision est abordé en 1.3). Contrairement à la diffusion élastique, la probabilité d'une réaction nucléaire ne peut être calculée simplement ; elle dépend toujours cependant de l'élément cible, de l'énergie du faisceau incident, de l'angle de détection. Si on examine une réaction nucléaire grâce à un détecteur d'angle solide $d\Omega$ captant un taux R_b de particules émises b dans la direction θ , le courant incident des projectiles a étant I_a et la densité d'atomes cibles dans le matériau étant N , on obtient $d\sigma$ la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{R_b}{I_a N} \quad (2.3)$$

Notre détecteur n'occupe qu'une portion de l'espace d'angle solide $d\Omega$; la section efficace de la réaction σ est l'intégrale de la section efficace élémentaire sur toute la sphère d'observation (4π Sr) :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

La section efficace a la dimension d'une aire par noyau ; dans le cas d'une collision de sphères dures, la section efficace de collision est égale à l'aire géométrique du noyau cible.

Pour de nombreuses réactions, toutes les directions d'émission des produits légers ne sont pas équivalentes : ainsi, il est important de prendre en compte dans l'Équation 2.3 la dépendance à θ du décompte de particules b , et donc de la section efficace élémentaire : on parle alors plutôt de dR_b , le décompte de particules b partiels. Pour un matériau donné, celle-ci dépend de l'énergie E_a du faisceau incident et de l'angle θ auquel est placé le détecteur. Des tables élaborées à partir de mesures expérimentales sont partagées par la communauté de l'IBA, notamment sur internet : on y trouve les courbes décrivant les variations de la section efficace différentielle pour chaque réaction connue en fonction de ces deux paramètres

[47]. La section efficace est une grandeur fondamentale dans l'étude d'une réaction nucléaire : elle détermine le rendement d'émission du produit détecté, et donc la sensibilité théorique de la méthode d'analyse.

Lorsqu'une particule incidente pénètre dans le matériau, elle est ralentie du fait des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire (voir 1.3). Le pouvoir d'arrêt total $\frac{dE}{dx}$ consiste en la somme de ces deux contributions :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}_{\text{électronique}} + \frac{dE}{dx}_{\text{nucléaire}}$$

Lorsque le projectile a cédé la majeure partie de son énergie cinétique initiale aux électrons, les interactions causant la majorité de son ralentissement changent de nature : il s'agit alors des interactions élastiques avec les noyaux des atomes A (pouvoir d'arrêt nucléaire). Dans les domaines d'énergie utilisés pour les faisceaux d'analyse par NRA (2 à 5 MeV), l'ion est principalement ralenti par les interactions électroniques lors de son parcours dans la cible. Le ralentissement dans la cible de la particule chargée incidente a, $-\frac{dE}{dx}$, est alors décrit par la formule de Bethe ci-dessous :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z_A N B}{m_e v_a^2}$$

où $B = Z_A (\ln(\frac{2m_e v_a^2}{I}) - \ln(1 - \frac{v_a^2}{c^2}) - \frac{v_a^2}{c^2})$

avec c la vitesse de la lumière, v_a la vitesse du projectile, I l'énergie moyenne d'ionisation des atomes A de la cible et N la densité atomique du solide.

L'intérêt majeur de la NRA est qu'elle permet de déterminer la distribution de l'élément léger visé en fonction de la profondeur. Lorsqu'une particule générée lors d'une réaction nucléaire sort de l'échantillon, elle possède une énergie qui dépend à la fois de l'énergie avec laquelle elle a été émise au moment de la réaction (E_b) et de l'épaisseur de matière qu'elle a du traverser avant de sortir de l'échantillon. On connaît E_i l'énergie de la particule incidente a lors de l'irradiation dans l'échantillon ; l'énergie E_a lors de la réaction est fonction de cette énergie incidente, de la profondeur à laquelle s'est produite la réaction x et du pouvoir d'arrêt de la particule a dans le matériau cible $\frac{dE}{dx}_a$. De même, l'énergie de la particule b mesurée par le détecteur $E_{b-détectée}$ dépend de l'énergie communiquée à la particule b lors de la réaction E_b , de la profondeur traversée x et du pouvoir d'arrêt de la particule a dans le matériau cible $\frac{dE}{dx}_b$:

$$E_i = E_a + \frac{dE}{dx}_a x$$

$$E_{b-déteectée} = E_b + \frac{dE}{dx} x$$

Or, on connaît les pouvoirs d'arrêt et les énergies E_i et $E_{b-déteectée}$; de plus, E_a et E_b sont liées par l'Équation 2.2. On peut donc calculer la profondeur x à laquelle a eu lieu la réaction, i.e. la profondeur initiale de l'élément réactionnel A. Connaissant la position du faisceau incident, on peut ainsi obtenir la distribution 3D de l'élément dans le matériau. Grâce aux données disponibles sur la section efficace de la réaction utilisée, notamment les variations de la section efficace différentielle en fonction de E_a et θ , on peut de plus obtenir la concentration de l'élément dans le matériau cible.

En pratique, on ne peut associer une seule énergie détectée à une unique profondeur sondée : on parle plutôt de couches du matériau correspondant à des plages d'énergies [48]. Ceci est lié à la dispersion énergétique de la traversée du matériau (energy straggling, voir Figure 2.31) sur les ions du faisceau d'analyse : cet effet est dû aux fluctuations statistiques des transferts énergétiques lors des processus de collision, et donc intimement lié au ralentissement subi par les ions lors de leur parcours dans le matériau. En conséquence, les particules subissent des pertes d'énergie variables, et le profil en énergie du faisceau à une profondeur x sous la surface d'implantation suivra une distribution autour d'une valeur moyenne, dont la largeur à mi-hauteur δE une fois la profondeur dx traversée s'exprime par la formule de Bohr :

$$(\delta E)^2 = 4\pi Z_a^5 e^4 N dx$$

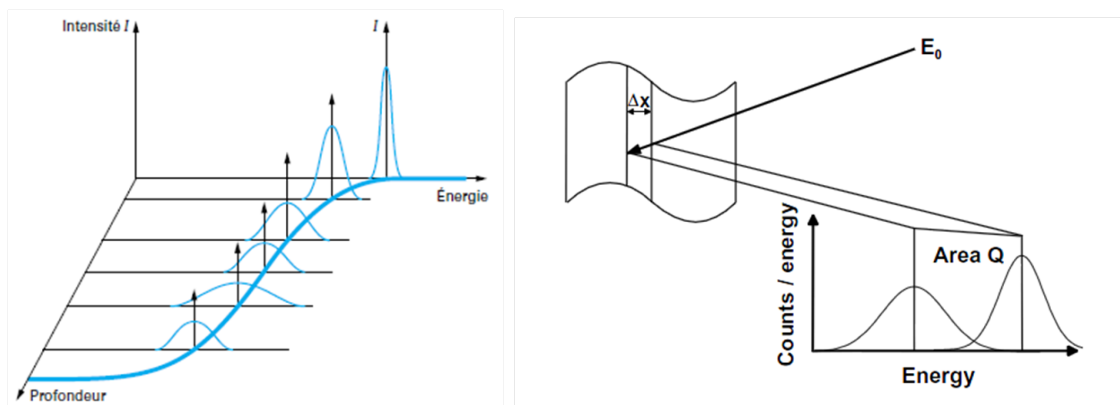


Figure 2.31: Dispersion en énergie d'un faisceau lors de la traversée d'un matériau (à gauche) et conséquence sur les profils obtenus (à droite) [49]

Il est indispensable de prendre en compte cet effet lorsqu'on souhaite mesurer les profils de concentration selon la profondeur ; généralement pour des cibles épaisses,

on utilise l'équation suivante pour estimer Δ l'énergie perdue par straggling à la profondeur x :

$$\Delta = 2.36\sqrt{4\pi e^4 Z_a^2 Z_A N x}$$

où e est la charge de l'électron et N le nombre d'atome de la cible par unité de volume. L'utilisation d'outils informatiques comme PYROLE permet de calculer la dispersion et la perte d'énergie en fonction des éléments de l'expérience préparée.

Une fois la mesure réalisée, plusieurs logiciels permettent le traitement des données. RISMIN [50] permet de lire les données d'acquisition de chaque voie et les transforme en fichier de données utilisables par d'autres programmes : spectre du nombre de coups en fonction du canal (i.e. de l'énergie) du proton détecté, spectre de régions spatiales, charge en fonction du temps, nombre de coups en fonction de la charge, images des zones spectrales définies par l'utilisateur...

Les spectres créés à partir des données collectées par le système d'acquisition sont traités sous SIMNRA afin de permettre leur interprétation : ce logiciel [48] permet, une fois les caractéristiques expérimentales de notre dispositif saisies et la calibration en énergie réalisée, de déterminer la composition et l'épaisseur de différentes couches de l'échantillon. On commence par entrer les données caractéristiques de l'expérience (nature et énergie du faisceau, géométrie de l'installation, charge intégrée...). La composition de l'échantillon est obtenue de manière itérative : à partir d'une composition a priori de notre échantillon, on définit différentes couches, dont l'épaisseur minimale est supérieure ou égale à la résolution calculée par ResolNRA. Le travail d'ajustement consiste à adapter les concentrations élémentaires dans chaque couche jusqu'à avoir la meilleure correspondance entre spectre simulé et expérimental.

La NRA permet le dosage des éléments légers, notamment l'hydrogène, le carbone, l'azote ou l'oxygène. Plusieurs réactions peuvent être disponibles pour un même isotope : le choix est alors fonction des caractéristiques de l'accélérateur utilisée (tension d'accélération maximale, type d'ions disponibles), de la performance recherchée (sensibilité en surface, grande profondeur d'analyse), de la composition chimique de la cible, de l'épaisseur de l'échantillon analysé... Souvent, on doit placer un écran d'épaisseur adéquate devant le détecteur afin d'empêcher la détection parasite de particules rétrodiffusées (il faudra alors prendre en compte la perte d'énergie de la particule lors de la traversée de l'écran). Une cinquantaine de réactions nucléaires sont connues et utilisées.

Le seul projectile pouvant doser le deutérium est l' ^3He . Notre réaction de travail est la suivante :



Nous utilisons un faisceau d'analyse d' ^3He à 3 MeV afin de sonder jusqu'à une dizaine de microns en profondeur. La détection des protons émis est assurée à un angle de 170° par un détecteur annulaire d'angle solide 100 mSr ; celui-ci est équipé d'un écran Mylar de $50\ \mu\text{m}$ afin d'arrêter tout ^3He rétrodiffusé ou ^4He émis (voir Figure 2.32). Le faisceau d'analyse est focalisé jusqu'à une taille de $3 \times 3\ \mu\text{m}^2$ pour obtenir la meilleure résolution spatiale possible ; le courant faisceau est réglé à 2 nA dans le but de maximiser la statistique des mesures.

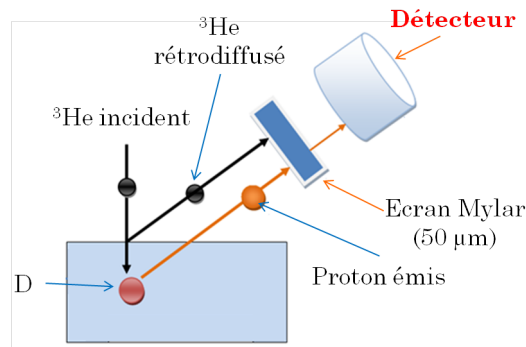


Figure 2.32: Schéma de notre réaction de travail

2.3.3 L'ERDA

Cette technique s'intéresse aux atomes A de la cible qui subissent des collisions élastiques avec les ions incidents a : $A(a,a)A$. Lorsque l'ion incident est plus lourd que le noyau cible, comme c'est le cas par exemple pour un faisceau d' ^4He impactant du deutérium, le transfert d'énergie survenu lors de la collision peut permettre à l'atome A de quitter la cible. Ce ne peut cependant être le cas que lorsque la cible est mince (on se place alors dans une géométrie en transmission, le détecteur étant placé à l'opposé du faisceau d'analyse), ou dans le cas d'une cible épaisse lorsque la collision a lieu dans une zone très proche de la surface. Dans ce deuxième cas, on se place dans une géométrie de réflexion (voir Figure 2.33) : le faisceau impacte la surface de la cible avec un angle α (70 à 80°) et le détecteur est placé dans une direction faisant un angle θ avec la cible.

Le principe de la conservation de l'énergie nous dicte la relation suivante entre l'énergie de la particule incidente E_0 et l'énergie communiquée à l'atome de recul E_R :

$$E_R = K'_A E_0$$

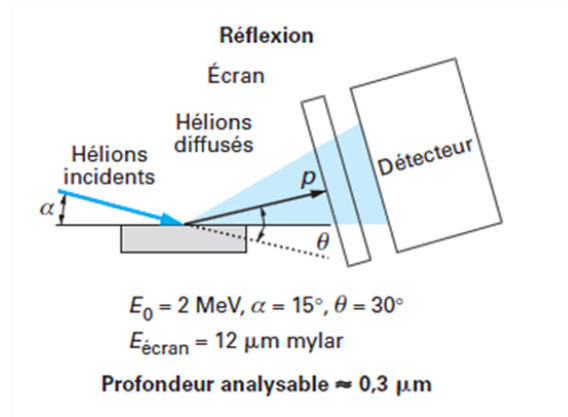


Figure 2.33: Schéma d'un dispositif ERDA à géométrie de réflexion ou incidence rasante [49]

K'_A est le facteur cinématique de recul fonction de l'angle θ et des masses de A et a : $K'_A = \frac{4m_a m_A \cos^2 \theta}{(m_a + m_A)^2}$

Le spectre ERDA enregistré par le détecteur permet d'obtenir le profil de concentration en profondeur de l'atome A dans la cible : pour un angle de recul donné, la mesure de E_R permet de déterminer, connaissant E_0 , la masse du noyau cible et donc sa nature. La distribution en profondeur est liée à la dispersion en énergie des particules incidentes et aux pouvoirs d'arrêt de la particule incidente et de l'atome de recul dans le matériau : on peut donc convertir le spectre initialement représenté en énergie de particules rétrodiffusées en un profil de concentration de l'élément cible.

La sensibilité de détection d'un élément dépend de la section efficace de collision élastique $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, régie pas la formule de Rutherford :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_a Z_A e^2}{8\pi\epsilon E_0} \right)^2 \frac{(\cos\theta + \sqrt{1 - (\frac{m_a}{m_A} \sin\theta)^2})^2}{\sin^4\theta \sqrt{1 - (\frac{m_a}{m_A} \sin\theta)^2}}$$

On peut constater que la section efficace croît avec le carré de la charge de la particule incidente : les ions plus lourds que l'hélium sont donc intéressants pour obtenir une bonne sensibilité.

Cette technique a une profondeur analysable assez faible (de l'ordre de quelques dizaines de microns avec des ^4He à 3 MeV), par contre la résolution en profondeur est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'état de surface, et notamment la rugosité

de l'échantillon, joue donc un rôle primordial dans l'obtention de mesures de bonne qualité.

On peut combiner la détection de l'atome de recul avec la détection simultanée de la particule diffusée afin d'augmenter le rapport signal sur bruit de la mesure : on parle alors de spectrométrie de recul en coïncidence. De manière similaire aux atomes de recul, l'énergie E des particules rétrodiffusées s'exprime alors grâce au facteur cinématique K_a : $E = K_a^2 E_0$ avec $K_a = \frac{m_a \cos\theta + \sqrt{m_A^2 - m_a^2 \sin^2\theta}}{m_a + m_A}$

La section efficace de diffusion élastique reste inchangée.

2.4 Techniques d'analyse complémentaires

La μ NRA nous permet d'avoir accès d'une part aux profils de concentration en deutérium en profondeur, et d'autre part aux images deutérium en profondeur et en surface. Cependant afin de mieux comprendre les processus impliqués dans la rétention et la migration du deutérium, et du fait de la complexité du matériau, nous avons étendu notre étude en y associant le résultat d'autres analyses : une caractérisation fine des liaisons et du contenu de la surface (μ spectrométrie Raman), l'identification de la topologie en surface (AFM), la topologie interne et les réseaux de porosités (μ tomographie à rayons X), les températures de désorption des différents éléments piégés dans le matériau (TDS), l'imagerie des zones analysées (MEB) nous apportent des informations complémentaires des plus précieuses à l'identification des mécanismes.

2.4.1 La μ spectrométrie Raman

La μ spectrométrie Raman est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure externe d'un matériau absorbant dans le domaine visible en étudiant ses modes vibrationnels. Elle est basée sur l'interaction entre la matière et un rayonnement monochromatique fourni par un laser : la traversée d'un milieu modifiant la fréquence de la lumière le traversant, l'étude du décalage permet d'obtenir des informations sur certaines propriétés de celui-ci.

Un faisceau de lumière monochromatique est focalisé via une lentille sur l'échantillon à étudier ; on utilise un microscope afin d'optimiser l'étude de l'échantillon et si la focalisation est assez performante pour permettre une taille du faisceau de l'ordre du micromètre, on parle de μ spectrométrie Raman. Le rayonnement de fréquence ν peut être décrit par le champ électrique \vec{E} :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Le moment dipolaire \vec{p} induit dans la matière est proportionnel à ce champ électrique, le coefficient étant le tenseur de polarisation $[\alpha]$, qui peut se décomposer en une partie constante $[\alpha]_C$ et une partie variable $[\alpha']$ modulée dans le temps selon la fréquence propre caractérisant la matière sondée, notée ν_{vib} :

$$[\alpha] = [\alpha]_C + [\alpha'] \cos(2\pi\nu_{vib}t)$$

L'expression du moment dipolaire créé est donc :

$$\vec{p} = \vec{E}_0 \left[[\alpha]_C \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} [\alpha'] \cos(2\pi(\nu + \nu_{vib})) + \frac{1}{2} [\alpha'] \cos(2\pi(\nu - \nu_{vib})) \right]$$

A cette expression correspondent ainsi trois rayonnements diffusés distincts :

- un rayonnement diffusé de même fréquence ν que le rayonnement incident : la diffusion est élastique, on parle de diffusion Rayleigh ;
- deux rayonnements à des fréquences $(\nu - \nu_{vib})$ et $(\nu + \nu_{vib})$ différentes de la fréquence incidente, correspondant à une diffusion inélastique nommée diffusion Raman : la diffusion de fréquence $(\nu - \nu_{vib})$ est dite diffusion Raman Stokes et la diffusion de fréquence $(\nu + \nu_{vib})$ diffusion Raman anti-Stokes.

Ainsi, l'étude spectrale de la lumière diffusée, recueillie par une deuxième lentille à 180° ou 90° selon les dispositifs, puis envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité via un détecteur (type CPM ou CDD), permet d'obtenir des informations sur la fréquence d'excitation ν_{vib} de la molécule étudiée. Le spectre Raman obtenu présente la variation de l'intensité de la lumière diffusée collectée en fonction de la différence entre les nombres d'onde des lumières incidente et diffusée, aussi appelé déplacement Raman.

Les spectres Raman de matériaux carbonés peuvent présenter les caractéristiques suivantes (voir Figure 2.34) :

- présence d'un pic situé à 1582 cm^{-1} appelé "bande G", caractéristique d'un graphite monocristallin et donc de liaisons carbonées sp^2 issus de chaînes ou de domaines aromatiques ;
- la bande D qui apparaît autour de 1350 cm^{-1} pour du carbone moins ordonné est révélatrice de l'existence de défauts dans les plans aromatiques ; elle présente la particularité d'être résonante, c'est-à-dire que son intensité et sa fréquence varient considérablement selon la longueur d'onde de la lumière utilisée [51] ;
- la bande D est souvent associée à l'apparition d'un épaulement de la bande G autour de 1620 cm^{-1} , appelé bande D' ;
- une large bande située à 1060 cm^{-1} est attribuée à l'existence de liaisons C-C sp^3 ; elle n'est visible que pour des mesures effectuées dans l'UV.

- une bande située à 860 cm^{-1} correspond au mode de vibration “hors plan” du carbone considéré. L'intensité de cette bande est corrélée à celle de la bande G via un effet de contraste, car elles caractérisent des types de vibrations perpendiculaires l'un à l'autre. Ainsi, lorsque I_G est élevée, I_{860} est faible. L'étude du rapport $\frac{I_{860}}{I_G}$ permet donc d'accentuer la mise en évidence de l'orientation des plans de graphène.

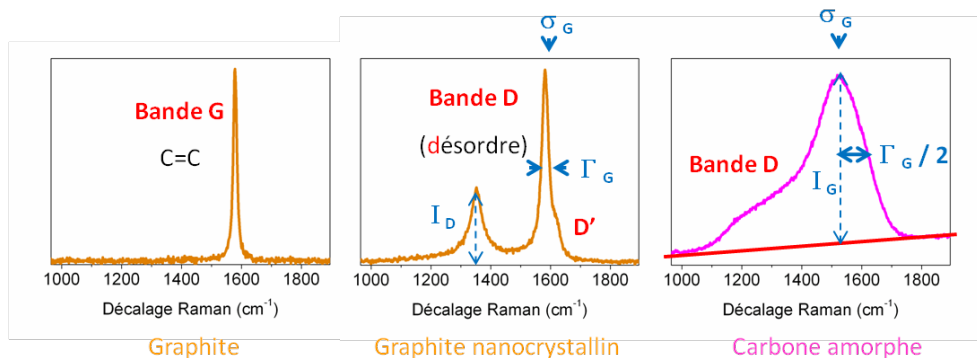


Figure 2.34: Spectres Raman de différents matériaux carbonés ; I_D et I_G sont les intensités respectives des bandes D et G, σ_D et σ_G les positions des deux pics, Γ_G la largeur à mi-hauteur du pic G.

L'analyse d'un spectre se fait principalement en étudiant les positions et les intensités relatives des bandes G et D [52]. Lorsque les liaisons carbonées sont principalement sp^2 , l'intensité de la bande D est liée à l'importance du désordre dans la structure : comme on peut le voir sur la Figure 2.34, pour un graphite monocristallin, cette bande n'apparaît pas. Deux paramètres vont quantifier le désordre de la structure : le rapport des intensités $\frac{I_D}{I_G}$ nous informe sur la taille des domaines aromatiques d'une part [53], la position de la bande G permet d'estimer le taux de liaisons sp^3 de la structure d'autre part (voir Figure 2.35).

On a constaté expérimentalement que la spectrométrie Raman pouvait aussi être utile afin de déterminer le pourcentage atomique d'hydrogène dans les carbones amorphes hydrogénés [54]. Un fond d'émission dû à la photoluminescence apparaît pour des ratios $\frac{H}{H+C}$ supérieurs à 20 %, dont on peut représenter la contribution sur le spectre par une droite de pente m . La valeur de cette pente, ramenée à la valeur corrigée de l'intensité I_G mesurée par rapport à ce fond de photoluminescence, est utilisée de manière empirique pour déterminer le ratio $\frac{H}{H+C}$ du matériau (voir Figure 2.36).

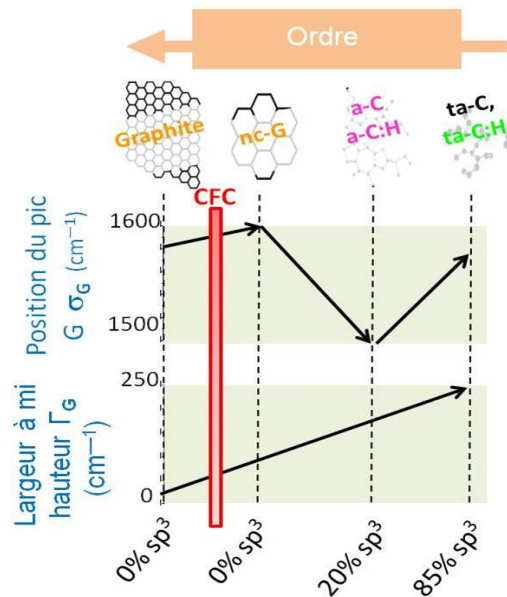


Figure 2.35: Position de la bande G observée en spectrométrie Raman en fonction du contenu en liaisons sp^3 du carbone pour le graphite, le graphite nanocrystallin (nc-G), le carbone amorphe (a-C) et le carbone amorphe hydrogéné (a-C :H), le carbone amorphe tétraédrique (ta-C) et le carbone amorphe tétraédrique hydrogéné (ta-C :H) [52].

Ainsi les cartographies Raman apportent un complément essentiel à nos mesures μ NRA, en nous donnant accès à la structure et à l'ordre des surfaces observées et à une estimation du taux de deutérium (par analogie avec l'hydrogène) en surface, la résolution μ NRA ne nous permettant pas de distinguer les premiers nanomètres. La μ spectrométrie Raman, dont la résolution axiale est de l'ordre du micron, ne nécessite pas de traitement particulier des échantillons, hormis le polissage de la surface étudiée qui est réalisé lors de la préparation des échantillons avant l'implantation. Les cartographies Raman portant sur des zones bien plus petites que pour la μ NRA (quelques μm^2), une difficulté pour le couplage des deux techniques consiste à bien choisir des zones d'intérêt caractéristiques.

Les cartographies μ Raman ont été réalisées par Cédric Pardanaud sur le microspectromètre Raman du laboratoire PIIM : il s'agit du modèle Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR, équipé d'un laser à argon émettant à la longueur d'onde $\lambda=514$ nm (vert) et d'un laser hélium-néon émettant à $\lambda=633$ nm (rouge). La puissance maximale de sortie des deux lasers est proche de 20 mW et peut être atténuée par plusieurs filtres ; nos mesures ont été faites à 0.1 mW sur l'échantillon.

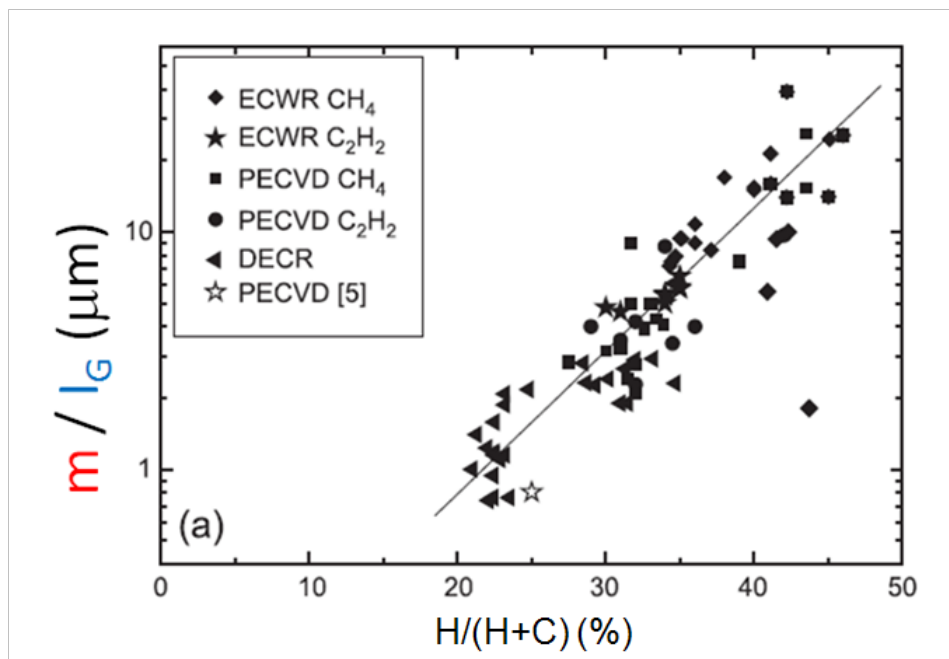


Figure 2.36: Relation empirique constatée après mesure Raman [54] entre le rapport $\frac{m}{I_G}$ et le pourcentage atomique d'hydrogène (ECWR, PECVD et DECR indiquant différents protocoles de préparation des échantillons).

2.4.2 L'AFM

La microscopie à force atomique, dite AFM, permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon grâce à un balayage point par point par une sonde locale. Une pointe très effilée (quelques micromètres de long, quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur au sommet) parcourt la surface en subissant des légers déplacements du fait de l'interaction entre les atomes de son sommet et ceux de la surface de l'échantillon : ces déplacements sont liés à la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon, et donc en les mesurant on peut reconstituer la topologie de la surface parcourue.

L'intérêt de cette méthode de cartographie est qu'elle permet une résolution très fine (bien plus que l'imagerie MEB par exemple) et des mesures quantitatives de dénivelés : ainsi, la résolution verticale est de l'ordre de l'angström pour une pointe nanométrique, et la résolution latérale d'une dizaine de nanomètres. On enregistre le déplacement du levier maintenant la pointe du fait de sa plus grande sensibilité que celle-ci afin d'avoir une meilleure précision. Un faisceau laser est envoyé sur le levier : sa déviation étant fonction de la déviation du levier, la mesure est faite en utilisant la réflexion du laser, traduite en signal électrique par des photorécepteurs.

Plusieurs méthodes existent pour réaliser une cartographie AFM :

- le mode “contact”, comme son nom l'indique, place véritablement la pointe au contact de la surface, pointe qui va alors subir une interaction répulsive.
- le mode “contact intermittent” (ou “tapping”) : on communique à une pointe une vibration de fréquence égale à sa fréquence de résonance et d'amplitude choisie selon le matériau. Les modifications de la vibration en fréquence et en amplitude liées aux forces d'interaction avec la surface sont utilisées pour cartographier le matériau.
- le mode sans contact : la pointe ne touche pas l'échantillon, ce sont les forces attractives qui vont entraîner son déplacement vertical. Du fait de leur faible intensité, il est nécessaire de travailler sous vide en ayant éliminé toute impureté au préalable.

Du fait de la grande complexité structurelle de notre matériau, il est difficile de distinguer clairement les différents composants sur certaines zones mixtes (fibres aiguilletées, fibres/matrice...); la grande résolution de l'AFM permet de distinguer très clairement le pourtour des fibres par exemple. Cependant, on ne peut utiliser cette technique pour des dénivelés trop importants, et les zones riches en porosités n'ont pas pu être cartographiées. Les mesures ont été réalisées par Grégory Giacometti sur l'installation du laboratoire PIIM, équipée d'un microscope Axess Tech et de pointes avec un rayon de courbure de 10 nm.

2.4.3 La μ tomographie à rayons X

La tomographie X à haute résolution est une technique de caractérisation reposant sur les propriétés physiques du rayonnement X : ceux-ci pénètrent et traversent facilement la matière et leur absorption est fonction de la densité du matériau traversé. Le volume de l'échantillon est analysé par une série de mesures effectuées par tranche. Afin d'obtenir une image 2D de chaque tranche, on utilise le théorème de Radon qui permet de reconstruire la géométrie bidimensionnelle d'un objet à partir de projections réalisées autour de celui-ci : ici, les projections sont les images des différentes absorptions subies par les rayons X selon leurs angles de pénétration dans l'échantillon. Le porte-échantillon effectue une rotation tout au long des mesures d'une section, afin de faire varier l'angle d'impact. Le modèle mathématique permettant de reconstituer la coupe à partir des différentes projections est dit de reconstruction ou modèle inverse : on étudie ainsi de nombreuses sections afin d'obtenir une image 3D de la topologie interne de l'échantillon. C'est donc une technique d'autant plus intéressante qu'elle est non destructive tout en donnant accès au cœur même du matériau.

Nos mesures ont été réalisées sur la ligne de faisceau ID19 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Le dispositif expérimental utilisé est présenté dans le schéma Figure 2.37 : le faisceau X, émis tangentiellement par les électrons accélérés dans le synchrotron, puis monochromatisé par deux monocristaux de silicium, va traverser la section d'un échantillon à analyser avant d'être capté par un détecteur CCD de 2048x2048 pixels qui va enregistrer l'image radiographique acquise. Le

porte-échantillon est positionné sur un goniomètre qui va assurer un mouvement de rotation très précis et régulier au cours de la mesure. Selon la résolution souhaitée pour l'image finale (de 6.65 à 0.7 μm), on enregistre un nombre n de projections par tranche variant entre 600 et 1200, la rotation du porte-échantillon étant de $180^\circ/n$ entre chaque acquisition. La durée d'exposition pour chaque projection dépend de l'énergie du faisceau (de 1 à 100 keV) et varie entre 1 et 10 s. La résolution choisie a d'autre part un impact sur le volume analysable : le capteur CCD ayant un nombre fixe de pixels, plus la résolution sera fine, plus le volume étudié sera petit.

Chaque projection est représentée par une image numérique dont les contrastes sont représentatifs de l'atténuation du signal X ; celle-ci est liée à l'énergie du photon incident mais aussi à la densité volumique de la phase traversée. Il est donc bien plus aisé d'observer la structure interne d'échantillons composés d'éléments de densités volumiques très différentes ; dans le cas d'une étude d'échantillons de CFC composés de fibres de carbone et de matrice carbone, le contraste de l'image obtenue est faible car les coefficients d'absorption du rayonnement X sont très proches. Cependant les porosités et réseaux de fissures, pour peu que leur taille soit supérieure à la résolution choisie, sont clairement visibles : la variation de l'atténuation du signal est importante lorsque l'on passe d'une phase solide à une phase gazeuse.

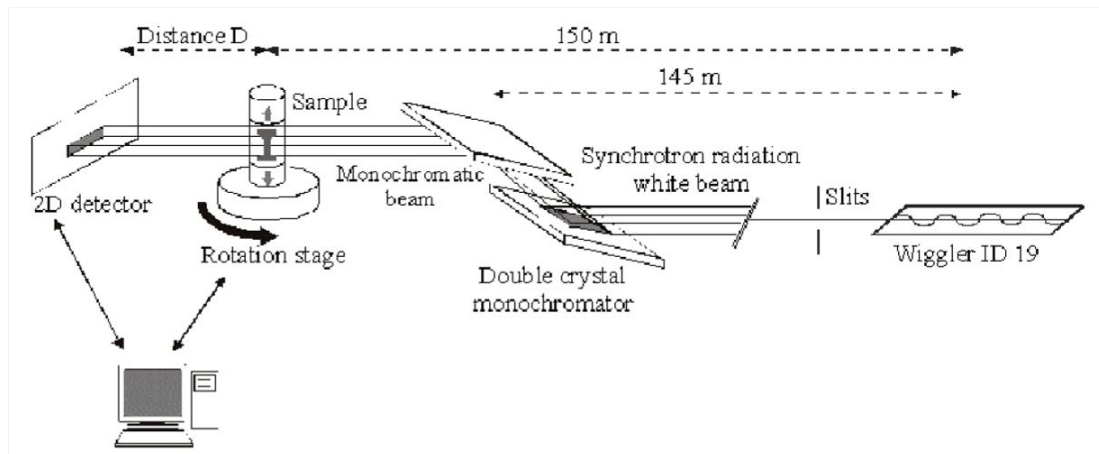


Figure 2.37: Principe de la tomographie à rayons X appliquée à la ligne de faisceau ID19 de l'ESRF [55].

Une fois que les projections nécessaires à la reconstruction de l'image 2D d'une tranche ont été réalisées, le porte échantillon effectue un mouvement vertical de valeur la résolution d'analyse afin d'examiner une nouvelle tranche. L'exploitation mathématique des informations apportées par chaque projection permet de reconstruire une image 3D. La simulation tridimensionnelle ainsi obtenue de la structure interne de l'échantillon peut alors être exploitée pour évaluer certaines caractéris-

tiques (taux de porosité, taille moyenne...) ou encore choisir des zones d'intérêt (porosité sous-jacente, réseau de fissures s'étendant profondément dans l'échantillon) pour d'autres types d'analyse, comme ce fut notre cas.

2.4.4 La TDS

La spectrométrie de masse de thermo désorption (TDS) est une méthode observant la désorption des molécules d'un échantillon soumis à une augmentation de température. Lorsque des espèces se fixent dans un matériau, une partie de leur énergie est utilisée pour former une liaison chimique avec les constituants de celui-ci ; en augmentant la température, on va communiquer de l'énergie à ces particules adsorbées ou absorbées, énergie qui va leur permettre de désorber à partir de la température de désorption. L'enceinte d'analyse de l'échantillon est placée sous vide et connectée à un spectromètre de masse, permettant d'identifier les espèces initialement piégées dans l'échantillon, la température à laquelle elles ont désorbé étant caractéristique de l'énergie de liaison qu'elles avaient développé avec les atomes du matériau. A ces informations qualitatives s'ajoute des données quantitatives, puisqu'en intégrant sur l'ensemble du spectre on a accès au nombre de moles de chaque espèce désorbée.

Afin de distinguer les différentes contributions du spectre total de désorption, on chauffe généralement l'échantillon de manière progressive grâce à une rampe de température programmée et contrôlée par un PID : le chauffage du four est stabilisé et commandé de manière à éviter les chocs thermiques ou une montée en température trop brutale. On parle alors de thermo désorption programmée (TPD).

Notre intérêt s'est porté sur cette méthode d'analyse afin d'identifier les espèces piégées dans le CFC, mais aussi afin d'obtenir des informations sur les énergies de liaison en espérant pouvoir déduire le type de liaisons créées entre le deutérium implanté et le carbone constitutif du matériau, éventuellement en distinguant sites profonds et sites surfaciques. La quantité globale de deutérium piégé constitue aussi un comparatif utile à nos estimations faites par μ NRA.

Nos mesures ont été réalisées sur le montage développé au laboratoire LECA (CEA Saclay) présenté Figure 2.38 : il est équipé d'un spectromètre de masse Inficon H100M fonctionnant en cage de Faraday, de fuites calibrées en deutérium et d'un four Carbolite MTF 12-38-250 ($T_{\max}=1500$ K). L'échantillon, mis sous vide à 2.5×10^{-6} mbar, subit une augmentation de température de 300 K.h^{-1} jusqu'à atteindre 1300 K. Les mesures ont été réalisées avec l'aide de Jacques Chêne et Loïc Marchetti.

2.4.5 Le MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image agrandie d'un objet en s'affranchissant de la limite en résolution de la microscopie optique (au minimum $0.1 \mu\text{m}$ du fait de la longueur d'onde des photons visibles) grâce

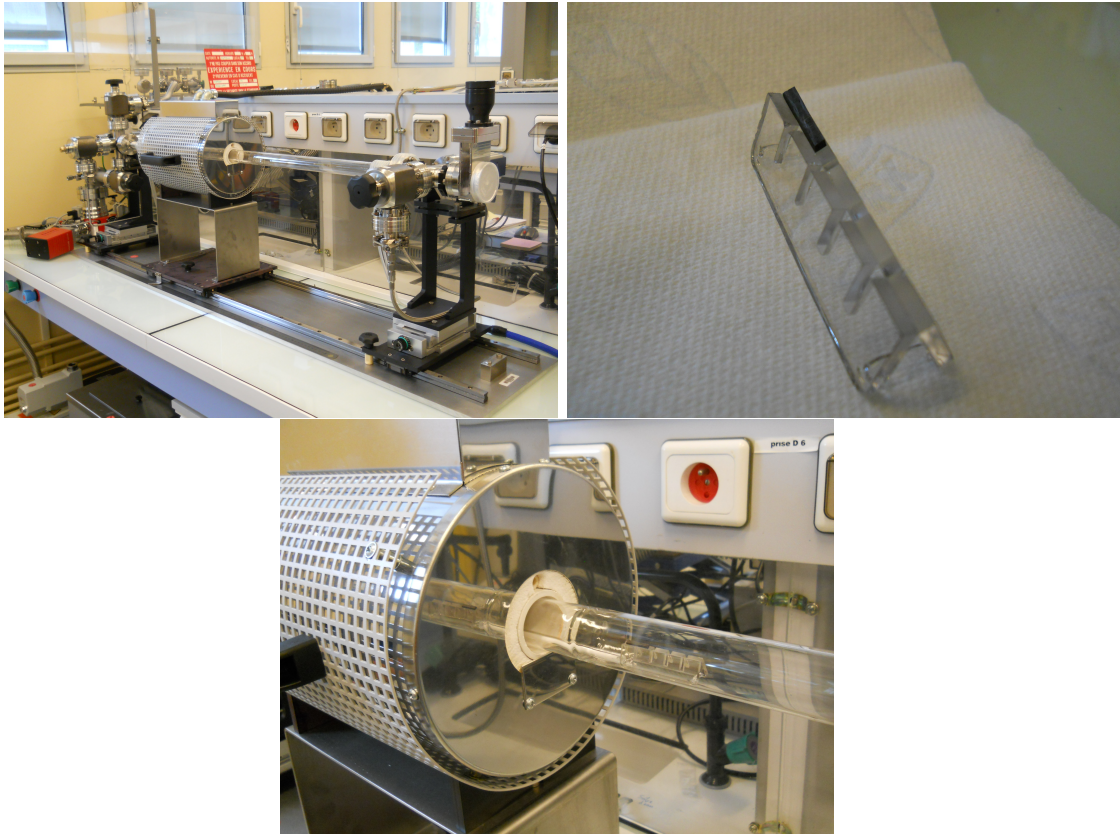


Figure 2.38: Dispositif TDS du LECA : vue générale (en haut), échantillon sur son support (en bas à gauche) et sa mise en place dans l'installation (en bas à droite)

à l'utilisation des électrons, dont la longueur d'onde est plus petite. Un faisceau condensé d'électrons (voir Figure 2.39), produit par un canon à électrons et focalisé par une lentille électrostatique, est projeté sur l'échantillon à analyser ; un ensemble de lentilles électromagnétiques est utilisé pour sa focalisation. La dernière lentille réalise la focalisation finale sur l'échantillon et contient également les bobines de déflexion permettant le balayage. La résolution obtenue varie, selon la technique utilisée, entre la dizaine de nanomètres et quelques microns.

Sous l'impact du faisceau électronique, le matériau étudié émet différents rayonnements ; les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires et les rayons X sont les signaux les plus couramment captés et utilisés dans les MEB pour obtenir une image de l'échantillon observé.

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons, BSE) sont issus de la diffusion quasi-élastique du faisceau d'électrons incident ; ils peuvent être générés à partir de collisions avec des atomes situés à des profondeurs allant jusqu'à 100 à 1000 angstroms. Leur émission est extrêmement liée au numéro atomique de l'atome cible : les atomes lourds génèrent plus d'électrons rétrodiffusés que les atomes légers, ce qui

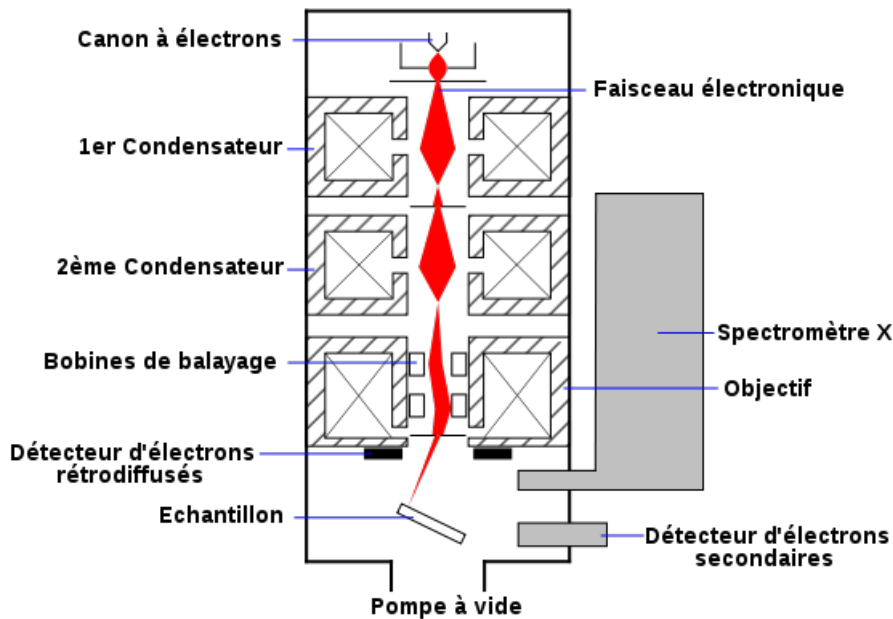


Figure 2.39: Principe de fonctionnement d'un MEB

est à l'origine d'un contraste dit "chimique" sur les images obtenues par BSE (les zones correspondant à des noyaux plus lourds sont plus brillantes).

L'interaction du faisceau incident génère aussi des électrons secondaires et des rayons X via les collisions inélastiques avec les éléments du matériau. Un des processus inélastiques possibles est l'excitation des niveaux atomique profonds de la cible : l'énergie transférée à l'atome lors de la collision va être réémise entre d'une part l'énergie cinétique communiquée à des électrons éjectés, et d'autre part l'émission de rayonnement X lors du retour de l'atome à son niveau fondamental. Ces électrons émis, dits secondaires, possèdent une distribution en énergie fortement dispersée et dont la valeur moyenne est bien plus faible que celle des électrons incidents (<50 eV). Contrairement aux électrons rétrodiffusés, ils proviennent uniquement de la région surfacique du matériau et ne peuvent caractériser l'élément qui les a produits. Ils sont captés par un détecteur polarisé positivement afin de les attirer, et permettent d'obtenir des cartographies de la surface. Quant aux rayonnements X émis lors de la désexcitation de l'atome, ils sont détectés par un spectromètre X en fonction de leur énergie. Le principe est le même que pour l'analyse PIXE : pour un atome donné, les différentes transitions énergétiques possibles se traduisent par un spectre de raies dont les intensités caractérisent les probabilités de transition. L'analyse des spectres permet, via l'étude de ces raies caractéristiques, de déterminer la composition chimique élémentaire de l'échantillon. Le PIXE est cependant une technique plus efficace car le bruit de fond dû au rayonnement de Bremsstrahlung est moins important.

Ainsi, un microscope électronique à balayage permet à la fois d'obtenir une image de la surface de l'échantillon via les électrons secondaires, de réaliser une analyse qualitative de la présence de différents éléments dans le matériau via les électrons rétrodiffusés, et enfin l'identification et la quantification de ces différents éléments.

Nos observations MEB ont été réalisées grâce au Stereoscan 120 de Cambridge Instruments appartenant au LAPA avec l'aide d'Enrique Vega (voir Figure 2.40). Les mesures réalisées ont permis d'obtenir des images de la surface via les électrons rétrodiffusés avec une tension d'accélération de 15 kV.



Figure 2.40: MEB du LAPA

3 Étude paramétrique du comportement du deutérium

3.1 Étude préliminaire : calibration et exploitation des spectres

Comme on l'a vu au 2.3.2, l'analyse par NRA utilise la détection des particules produites lors de réactions nucléaires entre le faisceau d'analyse et la cible afin d'avoir accès au profil 3D des éléments présents dans le matériau. Cependant, un certain nombre d'étapes sont nécessaires avant d'avoir accès aux profils des différents composants de notre échantillon.

L'éjectile produit par une réaction nucléaire s'échappe de l'échantillon avec une énergie (mesurée via le détecteur annulaire) fonction de l'énergie incidente du projectile (connue), du pouvoir d'arrêt du matériau étudié (connu), de la réaction nucléaire considérée (connue) et de la profondeur à laquelle a eu lieu la réaction (que l'on peut donc déterminer). Lorsqu'il impacte le détecteur annulaire, l'éjectile provoque la formation de paires électron-trou. Leur nombre est proportionnel à l'énergie de la particule incidente, et l'application d'une tension aux bornes du détecteur provoque la séparation et la migration des charges, d'où un signal électrique (charge) proportionnel à l'énergie de la particule incidente.

Dans notre cas, un écran est placé devant le détecteur, afin d'arrêter les particules indésirables, à savoir les ^3He rétrodiffusés, qui satureraient le détecteur (le nombre de particules rétrodiffusées étant bien supérieur à celui des particules produites par NRA). Une feuille de Mylar de $50\ \mu\text{m}$ permet de stopper ces particules, tout en ralentissant simplement les protons plus légers ; on a alors :

$$E_{\text{détectée}} = E_{\text{éjectile}} - \Delta E_{\text{mylar}}$$

Le pouvoir d'arrêt du Mylar étant connu, il est aisé d'obtenir l'énergie initiale de l'éjectile avant la traversée de l'écran à partir de l'énergie d'impact du détecteur.

La charge générée aux bornes du détecteur par l'impact d'une particule possède une faible amplitude ; ce signal est donc traité par un pré-amplificateur, qui réalise l'adaptation d'impédance et une pré-amplification du signal, puis un amplificateur,

qui permet grâce à un gain défini par l'utilisateur d'obtenir un signal amplifié de type gaussien. Ce signal est ensuite traité par un convertisseur analogique/digital (ADC) : l'amplitude de la tension est convertie en numéro de canal.

Le signal ainsi transmis au multiplexeur de la chaîne d'acquisition à partir du détecteur annulaire qui occupe une voie d'acquisition sur les huit disponibles : ADC1, ADC2 (attribuée au détecteur annulaire), ADC3 et ADC4 pour les différents types de mesures (PIGE, PIXE...); les quatre dernières voies permettent d'enregistrer le temps, la charge Q reçue par l'échantillon et les positions x et y . Chaque évènement incrémente de 1 le nombre de coups correspondant au canal concerné.

Une fois l'analyse terminée, l'ensemble des évènements est stocké tel quel dans un fichier de type list. On utilise le logiciel RISMIN [50] pour le lire et trier les données que l'on veut exploiter, par exemple :

- obtenir le spectre présentant le nombre de coups par canal de codage ;
- sélectionner une région d'intérêt spatiale de l'échantillon, afin d'extraire le spectre d'une partie de la zone analysée ;
- suivre le nombre de coups en fonction du temps ou de la charge.

Le spectre présentant le nombre de particules ayant impacté le détecteur en fonction du canal ainsi extrait est lisible par SIMNRA [48] ; en utilisant les différents outils de simulation de ce logiciel, on va chercher à produire un spectre simulé (en bleu sur Figure 3.4) aussi proche que possible du spectre expérimental (en rouge).

Chaque pic correspond à une réaction nucléaire. Une cible contenant les éléments attendus dans l'échantillon analysé, et donc sur lesquels on s'attend à des réactions nucléaires, est créée ; sa composition sera affinée lorsque les paramètres descriptifs de l'analyse auront été saisis. Les réactions identifiées utilisées pour l'exploitation de nos spectres sont les suivantes (voir Figure 3.1) :

- $^{12}\text{C}(^3\text{He},\text{p}_0)^{14}\text{N}$, section efficace d'après Kuan et al. [56] à l'angle de diffusion $\theta = 159,4^\circ$;
- $^{12}\text{C}(^3\text{He},\text{p}_1)^{14}\text{N}$, section efficace d'après Kuan et al. [56] à $\theta = 159,4^\circ$;
- $^{12}\text{C}(^3\text{He},\text{p}_2)^{14}\text{N}$, section efficace d'après Kuan et al. [56] à $\theta = 159,4^\circ$;
- $^{13}\text{C}(^3\text{He},\text{p}_0)^{15}\text{N}$, section efficace d'après Illsley et al. [57] à $\theta = 150^\circ$;
- $^2\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$, section efficace d'après Alimov et al. [58] à $\theta = 135^\circ$.

D'autres réactions, identifiées grâce à PYROLE [59], peuvent avoir lieu et donner naissance à des pics additionnels sur le spectre expérimental comme on peut le voir sur la Figure 3.2. Elles sont néanmoins inexploitable car les sections efficaces n'ont pas été mesurées.

On observe après la plupart des pics une "traîne" du pic à basse énergie ; cet effet est probablement lié au processus de diffusion multiple, qui n'est pris en compte dans SIMNRA que pour certains cas particuliers [48]. En effet, SIMNRA considère que les trajectoires du projectile et de l'éjectile à l'intérieur du matériau sont linéaires. Or, les particules peuvent en fait subir de nombreuses déflexions à des angles de diffusion faibles avant de participer à une réaction : on parle de diffusion multiple.

Afin d'exploiter les spectres expérimentaux grâce à ces réactions nucléaires connues

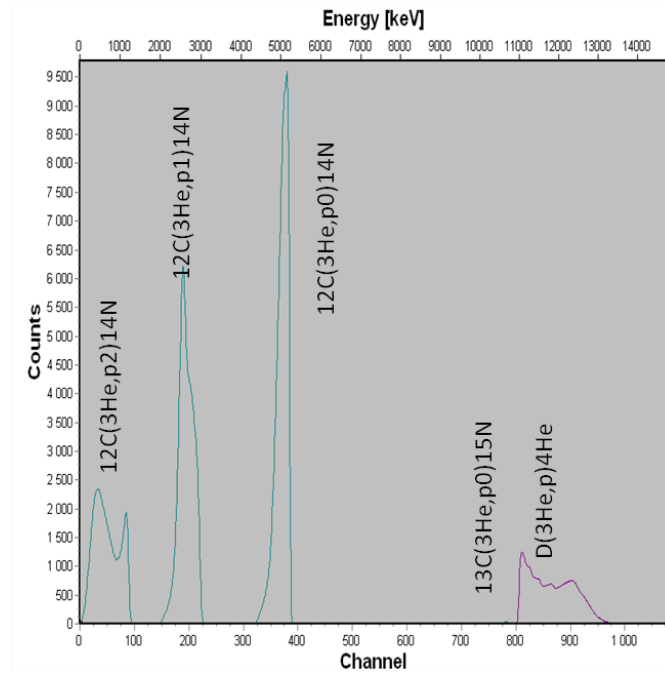


Figure 3.1: Spectre simulé dans SIMNRA correspondant à un échantillon de CFC NB31 contenant du deutérium ; la réaction correspondant à chaque pic est indiquée (on aperçoit à peine le pic lié au ^{13}C du fait de la teneur extrêmement faible dans l'échantillon).

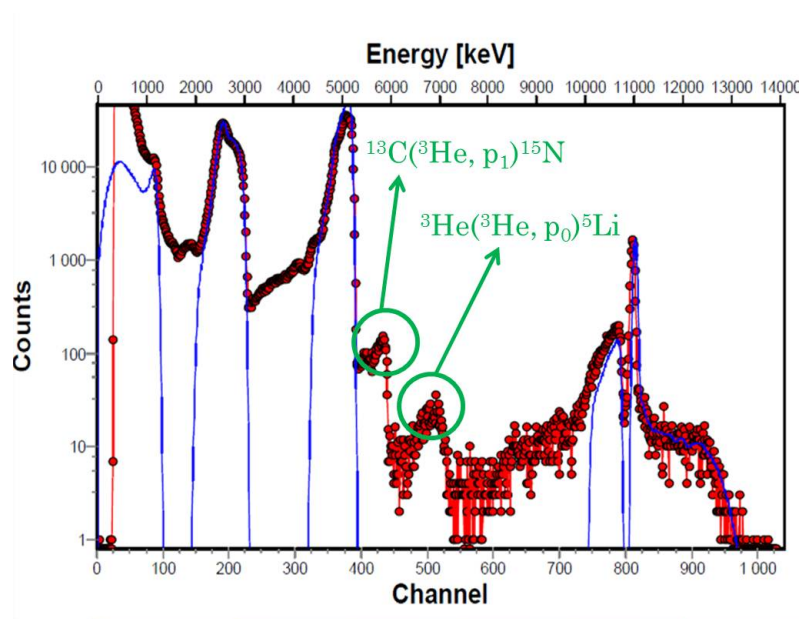


Figure 3.2: Identification de deux pics du fond NRA.

sur les éléments attendus dans l'échantillon, il nous faut entrer dans SIMNRA un certain nombre de paramètres descriptifs des conditions expérimentales :

- le type (^3He) et l'énergie (3 MeV) du faisceau d'analyse ;
- la présence éventuelle d'un écran placé sur le détecteur annulaire (50 μm de Mylar) ;
- les paramètres géométriques : l'angle incident α (nul), l'angle de sortie β (10°) et l'angle de diffusion θ (170°) (voir Figure 3.3) ;

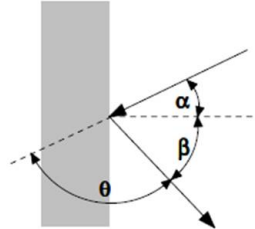


Figure 3.3: Angles géométriques du dispositif

- la géométrie et la résolution du détecteur (détecteur annulaire situé à 35 mm de l'échantillon, approximé sous SIMNRA comme un détecteur circulaire d'ouverture 2 mm) ;
- l'équation de calibration de la chaîne de détection, afin de déterminer la correspondance canal c - énergie de la particule $E(c)$:

$$E(c) = E_{offset} + ac + bc^2$$

E_{offset} est l'offset de calibration, a l'énergie par canal et b le terme de calibration quadratique. Pour chaque campagne expérimentale, on définit ces trois termes afin d'avoir une bonne calibration en énergie.

Un autre point nécessaire à la normalisation et donc l'interprétation des spectres NRA est le produit de l'angle solide du détecteur Ω (Sr) par le nombre de particules incidentes N , calculé grâce à l'équation suivante :

$$N = \frac{Q}{e}$$

où Q est la charge reçue par l'échantillon lors de l'analyse (C) et e la charge de l'électron.

Si la calibration en énergie permet d'obtenir la profondeur dans le matériau des éléments ayant réagi, le produit $N\Omega$ permet de normaliser l'intensité des pics du spectres, et donc de déterminer la teneur de chaque élément. Le produit de ces deux paramètres est fixé pour chaque analyse : Ω est égal à 0.110 Sr dans notre dispositif selon des calculs Monte-Carlo prenant en compte la géométrie du détecteur, et Q est mesuré pour chaque analyse. Cependant, l'angle solide peut légèrement varier entre

deux analyses, et surtout il y a une incertitude liée la mesure de la charge (selon que l'échantillon est conducteur ou non par exemple). Il faut donc légèrement ajuster le terme $N\Omega$ pour chaque spectre à partir de sa valeur théorique.

Une fois ces paramètres caractérisant la mesure fixés (voir Figure 3.4), le spectre simulé est propre à reproduire correctement le spectre expérimental : on peut alors s'attacher à affiner la composition de la cible. Celle-ci est constituée de plusieurs couches, composées d'un nombre d'éléments choisis, la concentration de chaque élément au sein de la couche étant elle aussi fixée par l'utilisateur. L'épaisseur de chaque couche doit respecter la résolution minimale calculée par le programme annexe ResolNRA (voir Figure 3.5) : il s'agit de l'épaisseur minimale identifiable lors du traitement du spectre simulé par le logiciel. Elle est calculée à partir de la dispersion en énergie du faisceau d'analyse et du pouvoir d'arrêt réel du matériau, et varie avec la profondeur considérée dans le matériau et l'angle incident du faisceau d'analyse. Du fait de la technique d'analyse, la profondeur (i.e. l'épaisseur de chaque couche) est exprimée en atomes.cm^{-2} : le ralentissement dans le matériau des particules est lié au nombre d'atomes rencontrés. Connaissant la densité moyenne du matériau (supposé homogène), on peut calculer la profondeur correspondante en μm .

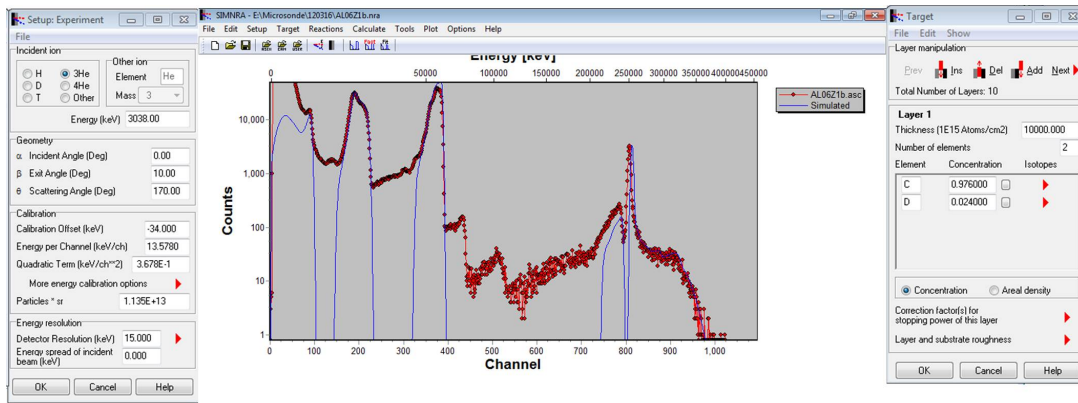


Figure 3.4: Exemple de spectre expérimental (rouge) d'un échantillon de CFC NB31 implanté en deutérium (fluence incidente : $1.3 \times 10^{24} \text{ D.m}^{-2}$) reproduit par simulation (bleu) dans SIMNRA ; la fenêtre de saisie des principaux paramètres de l'expérience est ouverte sur la gauche, celle de définition des couches successives de l'échantillon sur la droite.

En faisant varier les épaisseurs de couche et les compositions des éléments de chaque couche lors d'itérations successives, on obtient un spectre simulé reproduisant le spectre expérimental : on peut ainsi en déduire que la composition de la cible obtenue reproduit celle de l'échantillon analysé, et donc le profil et la quantité totale de deutérium piégé dans l'échantillon.

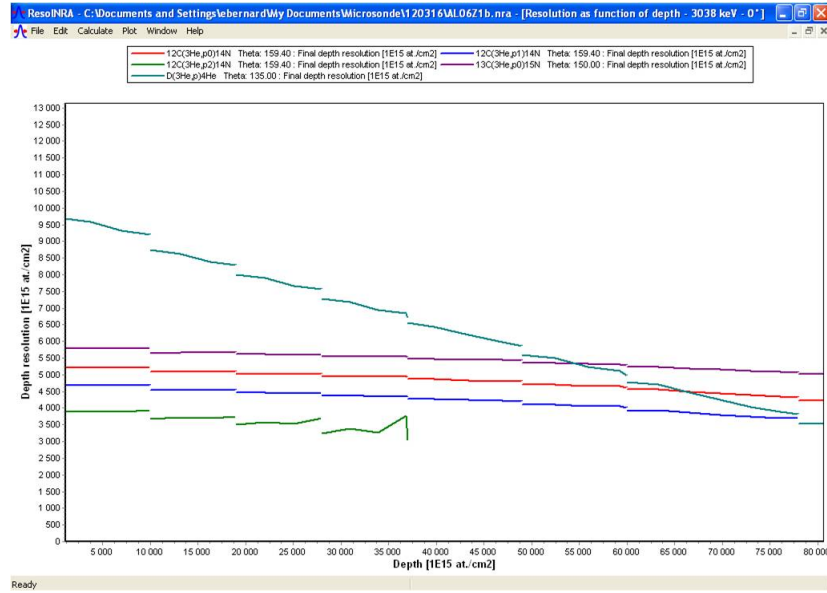


Figure 3.5: Courbes ResolNRA présentant l'évolution de la résolution en profondeur des différentes réactions pour le spectre NRA présenté Figure 3.4 : pour la réaction sur le deutérium, on observe que l'épaisseur minimale de la première couche est de $9,5 \times 10^{18}$ atomes. cm^{-2} , soit environ $1 \mu\text{m}$ du fait de la densité du CFC NB31 et de la concentration en deutérium de cette couche. Avec ces paramètres expérimentaux et cette énergie de faisceau, on ne peut donc pas distinguer la composition d'une couche surfacique plus fine.

A présent que la méthode d'exploitation des spectres a été présentée, précisons les particularités de l'étude de nos spectres. Notre matériau d'étude avant implantation étant composé uniquement de carbone, c'est sur les réactions de ${}^3\text{He}$ avec cet élément que nous allons nous baser pour réaliser calibration en énergie et normalisation des spectres.

Concernant la calibration en énergie, l'ajustement de E_{offset} , a et b est fait de manière à faire correspondre l'énergie à mi-hauteur des spectres expérimentaux et simulés : on choisit de faire cette calibration sur le carbone à basse (${}^{12}\text{C}({}^3\text{He},p_1){}^{14}\text{N}$), moyenne (${}^{12}\text{C}({}^3\text{He},p_0){}^{14}\text{N}$) et haute énergie (${}^{13}\text{C}({}^3\text{He},p_0){}^{15}\text{N}$) (voir Tableau 3.1) afin qu'elle soit la meilleure possible (voir Figure 3.1). Cependant, malgré une bonne calibration sur le pic du ${}^{13}\text{C}$, dont les énergies sont très proches de celles correspondant au deutérium surfacique, on observe une différence de quelques canaux entre pic expérimental et pic simulé sur le deutérium en surface : cette variation, qu'on retrouve dans tous les spectres, est discutée au chapitre suivant.

De même que pour la calibration en énergie, nous réalisons la calibration de nos spectres sur les pics liés au carbone, dont la quantité est connue contrairement au deutérium dont on souhaite déterminer la concentration. Les sections efficaces des réactions ${}^3\text{He}$ sur ${}^{12}\text{C}$ dont nous disposons ont été mesurées à $\theta = 159.40^\circ$; or dans

	Chaleur de réaction Q (keV)	Energie du proton émis avant l'écran Mylar (keV)	Energie du proton émis après l'écran Mylar (keV)
$^{12}\text{C}(^3\text{He},p_1)^{14}\text{N}$	2 467	3 732.06	3 009.68
$^{12}\text{C}(^3\text{He},p_0)^{14}\text{N}$	4 778.9	5 707.61	5 211.93
$^{13}\text{C}(^3\text{He},p_0)^{15}\text{N}$	10 666	11 008.47	10 723.12

Table 3.1: Chaleur de réaction et énergie du proton émis lors des réactions utilisées pour la calibration [56, 57].

notre dispositif $\theta = 170^\circ$. Afin de réaliser une calibration correcte à partir de ces données, il nous faut estimer la variation des paramètres de réaction entre 159.40° et 170° par une variation de notre géométrie expérimentale (voir Figure 3.6). L'angle solide du détecteur varie entre ces deux configurations. Le problème ne se pose pas quant à la réaction sur le deutérium, qui est connue comme anisotrope.

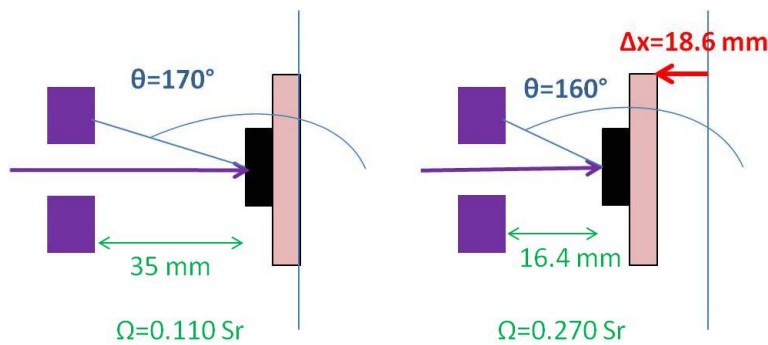


Figure 3.6: Mesure de la variation de la section efficace de réaction de l' ^3He sur le ^{12}C entre $\theta = 160^\circ$ et $\theta = 170^\circ$ sur notre dispositif : la variation de la distance entre échantillon et détecteur annulaire nous permet de faire diminuer l'angle de réaction. L'angle solide du détecteur en est modifié, ce qui est pris en compte dans notre exploitation des spectres (calcul par méthode Monte Carlo).

Une première mesure NRA est faite par un faisceau ^3He à 3 MeV sur du carbone vitreux dans la configuration d'analyse usuelle : la distance échantillon-détecteur est de 35 mm, d'où un angle de diffusion θ de 170° et un angle solide du détecteur Ω de 0.110 Sr. Une fois la mesure effectuée, on avance le porte-échantillon de 18.6 mm de manière à obtenir une distance échantillon-détecteur de 16.4 mm, ce qui correspond à de nouveaux angle de diffusion et angle solide du détecteur respectivement de 160° et 0.270 Sr ; on effectue alors une deuxième analyse identique à la précédente.

La comparaison des deux spectres mesurés met en évidence deux points (voir Figure 3.7) :

- le pic correspondant à la p_0 sur le ^{12}C varie pour $\theta = 160^\circ$ et $\theta = 170^\circ$: on constate un nombre de coups moins important à 170° qu'à 160° (-33 %). Ainsi, le spectre simulé, utilisant des caractéristiques de réaction mesurées à $\theta = 159.40^\circ$,

- ne permet pas de représenter correctement le pic correspondant à la p_0 sur le ^{12}C à $\theta = 170^\circ$ mais seulement celui à $\theta = 160^\circ$.
- le pic correspondant à la p_1 sur le ^{12}C est identique pour $\theta = 160^\circ$ et $\theta = 170^\circ$: la variation d'angle a un effet négligeable sur les caractéristiques de la réaction nucléaire. Le spectre simulé permet de reproduire quasi indifféremment les spectres aux deux angles pour ce pic.
- Ainsi, on choisit le pic de la p_1 sur le ^{12}C comme référence pour la normalisation via l'ajustement du produit $N\Omega$ de tous nos spectres à 170° .

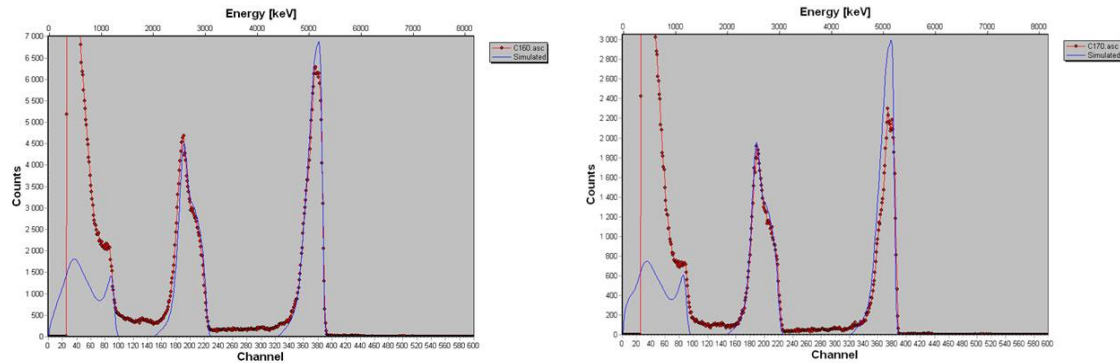


Figure 3.7: Spectres obtenus sur du carbone vitreux pour $\theta = 160^\circ$ (à gauche) et $\theta = 170^\circ$ (à droite).

3.2 Études post-mortem

Afin de comparer nos échantillons implantés par faisceau d'ions avec des échantillons exposés à un plasma dans un tokamak, nous avons réalisé plusieurs analyses post-mortem sur un échantillon de N11 issu du TPL de Tore Supra lors de la campagne DITS (voir Figure 3.8). L'échantillon reçu est issu de la zone d'érosion du limiteur.

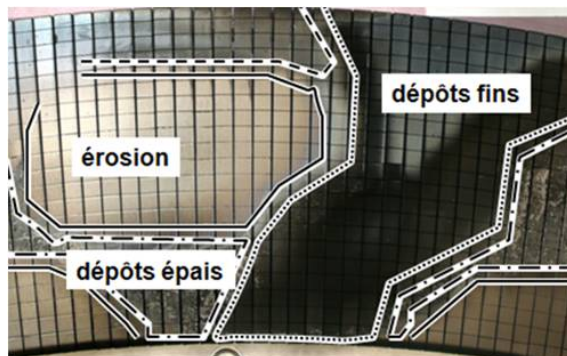


Figure 3.8: Étude des tuiles du TPL de Tore Supra lors de la campagne DITS ; notre échantillon est issu d'une zone d'érosion.

Nous avons étudié plusieurs zones (voir Figure 3.9) de la face exposée au plasma (zones 1 et 2); d'autres analyses ont été menées sur la face dite toroidal gap, face latérale correspondant à l'interstice entre deux tuiles du TPL (formant les lignes verticales visibles sur le limiteur présenté Figure 3.8), au sein duquel le plasma peut pénétrer par le jeu des lignes de champs magnétiques (zones 3, 4 et 5).

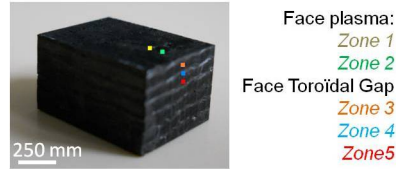


Figure 3.9: Différentes zones d'étude sur le N11 extrait de Tore Supra

En ce qui concerne la face plasma, on constate que le deutérium se concentre sur des zones d'irrégularité comme le démontre l'exacte superposition de la photographie de la zone 1 avec son image deutérium (voir Figure 3.10). Si on étudie plus précisément certaines de ces zones riches (correspondant aux deux zones fléchées en rouge et en rose sur l'image deutérium), on constate que le profil isolé de ces zones présente une teneur en deutérium bien plus importante en surface comme en profondeur. Le deutérium se concentre fortement sur certaines zones correspondant aux cavités du matériau, et n'est pas réparti uniformément sur la cible. La Figure 3.10 montre le profil de répartition du deutérium en profondeur sur la zone entière, ainsi que sur deux sous-zones riches choisies.

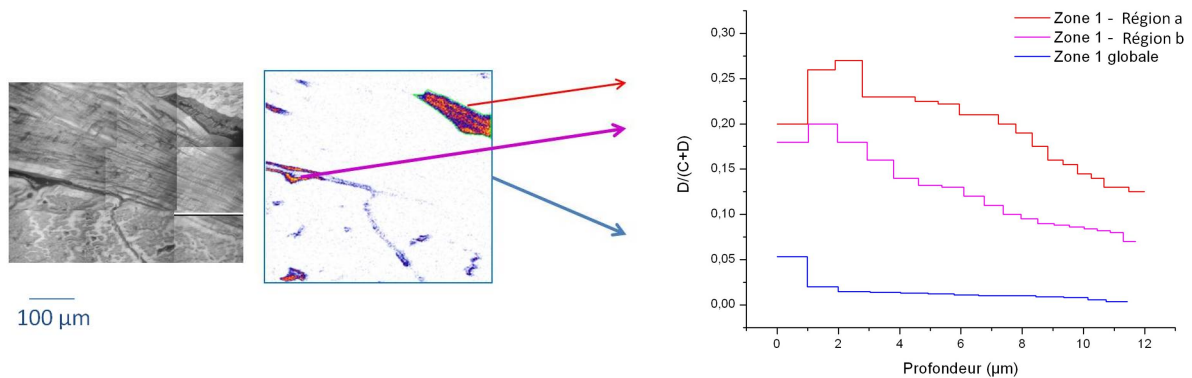


Figure 3.10: Etude de la face plasma d'un échantillon de N11 issu de TS : l'image deutérium obtenue par NRA (au centre) montre des zones particulièrement riches qui correspondent aux porosités et interstices visibles sur l'image de la zone 1 (à gauche). Les profils en deutérium de deux de ces zones riches sont présentés et comparés au profil obtenu sur l'ensemble de la zone (à droite). La répartition du deutérium apparaît comme très inhomogène.

Sur la face toroidal gap, nos études NRA ont montré que plus on s'éloigne de la face

plasma (i.e. plus on s'enfonce dans l'interstice), moins on a de deutérium contenu dans la tuile (en tout cas sur les 12 μm analysés). Pour la première zone d'étude, la plus proche du plasma chaud, de très fortes concentrations en deutérium sont observées jusqu'à des profondeurs de plus de 10 μm ; ceci laisse à penser qu'il s'agit d'un dépôt d'une couche de carbone deutéré plus que d'une migration du deutérium. Ce dépôt est de plus en plus mince au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la face plasma, comme on peut le voir sur les compositions des zones 4 et 5 (voir Figure 3.11).

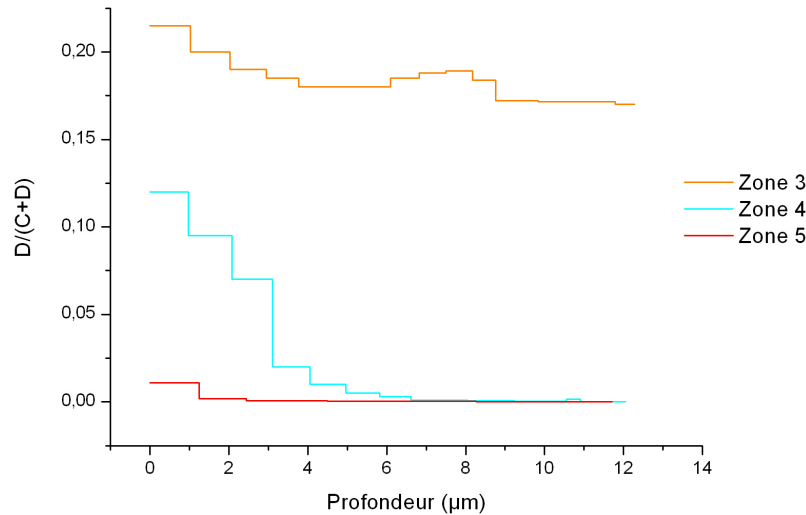


Figure 3.11: Profils NRA obtenus sur la face toroidal gap.

3.3 Validation de notre dispositif expérimental

Afin de valider notre dispositif expérimental, et notamment sa capacité à reproduire le phénomène à caractériser sans y apporter de perturbation, nous avons évalué le rôle du faisceau d'analyse : en effet, certains auteurs [30, 31, 32] mettent en avant le fait qu'un faisceau d'analyse ^3He à haute énergie peut créer des défauts dans le matériau, défauts qui modifient sa structure et donnent naissance à des pièges dans lesquels du deutérium additionnel vient se fixer. Nous avons donc évalué par le biais de TRIM [27] l'ampleur des dommages formés par notre analyse nucléaire (^3He à 3 MeV pendant 2 h dans du CFC NB31, voir Figure 3.12) : 0.2 dpa sur 12 μm de profondeur. Nous avons donc irradié des échantillons de manière à créer des profils d'endommagement similaires, à plusieurs valeurs de dpa : 0.2 (notre analyse, voir Figure 3.12), 0.4 et 1. L' ^3He étant rare, c'est un faisceau d' ^4He que nous avons utilisé pour l'endommagement : des simulations TRIM nous permettent d'établir que le profil d'endommagement dans un matériau carboné de type CFC NB31 d'un faisceau d' ^4He à 3.25 MeV est similaire à celui d'un faisceau d' ^3He à 3

MeV . En considérant un courant faisceau de 5 nA, nous pouvons de plus définir les paramètres d'irradiation correspondant aux valeurs d'endommagement souhaitées pour les échantillons étudiés (voir Tableau 3.2).

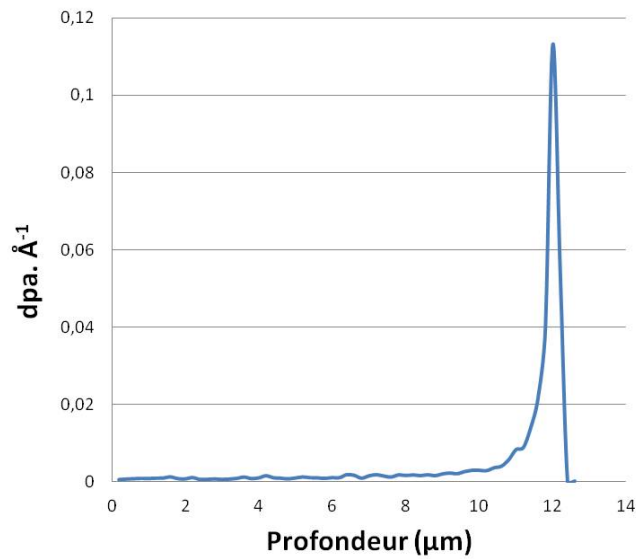


Figure 3.12: Modélisation des dpa créés par notre faisceau d'analyse ^3He dans un matériau carboné de type NB31 (évaluation TRIM).

Endommagement	0 dpa	0.2 dpa	0.4 dpa	1 dpa
Temps d'irradiation par le faisceau d' ^4He à 3.25 MeV	0	370 s	820 s	3250 s

Table 3.2: Irradiations et endommagements correspondants étudiés dans le CFC NB31

L'irradiation par ^4He a été menée sur différentes zones d'un même échantillon préalablement implanté; une analyse NRA a été menée pré et post irradiation afin de comparer les profils en deutérium avant et après l'endommagement (voir Figure 3.13). Les profils en deutérium mettent en évidence une diminution du contenu en deutérium en surface comme en profondeur lorsque le nombre de dpa subi par la zone étudiée augmente; l'endommagement étant créé à une profondeur importante (12 μm), il est intéressant de constater que ce phénomène affecte aussi les profondeurs moins importantes, même si ce n'est que légèrement.

On constate que le contenu total en deutérium varie peu pour des dpa faibles, mais diminue régulièrement depuis la valeur maximale hors irradiation jusqu'à -35 % pour une irradiation de 1 dpa (voir Tableau 3.3). La quantité de deutérium piégé en profondeur n'augmente pas (voir Figure 3.13) : la production éventuelle de pièges liés à notre faisceau d'analyse n'a pas affecté le profil de répartition en profondeur

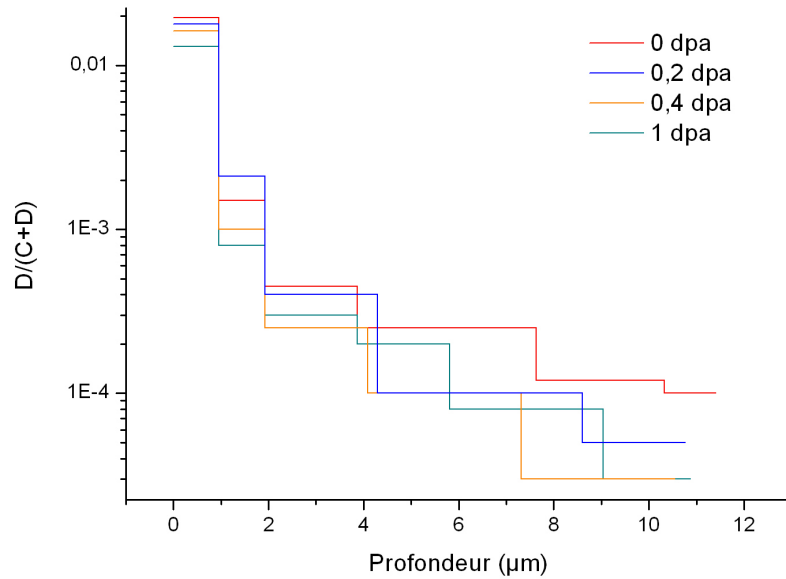


Figure 3.13: Profils en deutérium dans différentes zones de notre échantillon de CFC NB31 selon l'endommagement subi par l'échantillon : 0 dpa, 0.2 dpa (estimation correspondant à notre analyse type), 0.4 dpa et 1 dpa.

du deutérium. Par contre, on observe une désorption du deutérium préalablement implanté suite à l'irradiation.

	0 dpa	0.2 dpa	0.4 dpa	1 dpa
D total ($D \cdot m^{-2}$)	2.1×10^{21}	1.9×10^{21}	1.6×10^{21}	1.3×10^{21}
Variation / 0 dpa	0 %	-8 %	-22 %	-35 %

Table 3.3: Variation du contenu en deutérium selon l'endommagement créé

Nous avons également vérifié que la méthode d'analyse par μ NRA était non perturbatrice en comparant les spectres d'une région analysée trois fois de suite avec une région proche implantée de manière similaire mais non analysée auparavant (voir Figure 3.14). Les différences observées sont extrêmement faibles : il y a moins de 1% d'écart entre les teneurs en deutérium des deux zones. La méthode d'analyse apparaît donc bien comme non perturbatrice.

Une troisième expérience aurait permis d'obtenir la confirmation absolue du caractère non perturbateur de notre faisceau d'analyse : réaliser l'endommagement du matériau avant l'implantation, puis analyser le profil de deutérium. Cependant, la comparaison des profils de deutérium avant et après endommagement n'aurait alors pas été possible ; les variations éventuelles des profils des zones différemment endommagées pouvant dépendre d'autres facteurs, comme la microstructure du matériau,

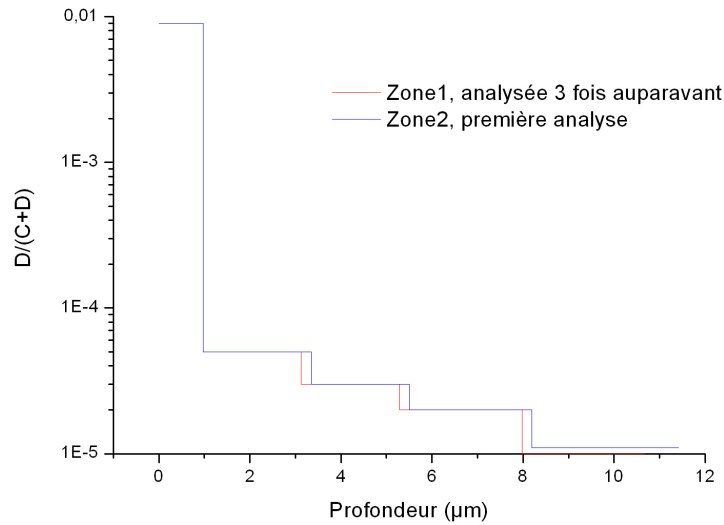


Figure 3.14: Effet des analyses successives sur un même zone (fluence reçue : $2.2 \times 10^{23} \text{ D.m}^{-2}$)

l'interprétation des résultats aurait été plus difficile. Il nous a fallu faire des choix du fait des contraintes de temps, nous avons donc préféré étudier l'impact du faisceau d'analyse par des mesures d'interprétation plus directe.

Ainsi, notre faisceau d'analyse n'est pas perturbateur du phénomène observé ; on peut dès lors s'interroger sur les dommages constatés par d'autres auteurs comme mentionné au point 1.5 :

- Les déplacements créés par l' ^3He à 3,5 MeV dans le molybdène dans l'expérience Dionisos [31] sont présentés Figure 3.15 :

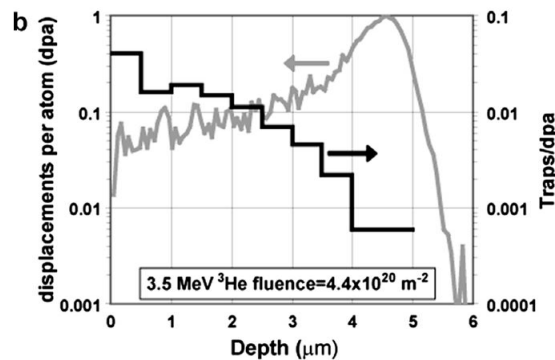


Figure 3.15: Distribution de l'endommagement du molybdène par le faisceau d'analyse (en gris) [31] .

- Les déplacements provoqués dans le tantale par le faisceau d' ^3He à 0.8 MeV [32] sont présentés Figure 3.16 :

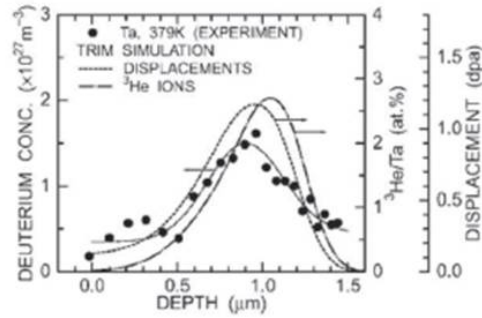


Figure 3.16: Profils comparés du deutérium piégé dans du tantale à 379°K (NRA, points noirs) d'une part, et des ³He implantés et des déplacements atomiques créés dans la structure par ce faisceau d'³He (TRIM) d'autre part [32]

On remarque que dans les deux cas, du fait de l'énergie différente du faisceau d'analyse mais surtout des caractéristiques du matériau étudié, les dpa créés ont une valeur bien plus importante que dans notre cas. De plus, pour notre dispositif l'endommagement se produit essentiellement profondément dans le matériau (12 μm), alors qu'on observe sur ces deux courbes que les pics d'endommagement sont bien plus proches de la surface (respectivement 4.5 μm et 1 μm), du fait des densités bien différentes de ces matériaux.

3.4 Paramètre température

La température est un paramètre important dans les phénomènes de migration : selon la nature et l'énergie des liaisons développées entre l'élément migrant et le matériau considéré, une augmentation de la température du matériau peut activer la diffusion de l'espèce diffusante (et donc accroître la migration en profondeur), ou bien permettre une augmentation de la désorption des espèces piégées en surface (et donc diminuer la migration en profondeur).

Température (K)	Diffusivité (m ² .s ⁻¹)	Temps de recuit (h)	Longueur de diffusion L (μm) $L = 2\sqrt{Dt}$
370	6x10 ⁻¹⁷	2	1.3
530	10 ⁻¹⁶	2	1.7

Table 3.4: Estimation de l'effet d'un recuit de 2h sur la diffusion du deutérium dans le NB31 selon [21]

La migration du deutérium est souvent abordée dans la littérature comme une diffusion thermique : ainsi, V. Kh. Alimov et al. [21] indique une valeur de la diffusivité de l'hydrogène dans le NB31 de 10⁻¹⁶ m².s⁻¹ à 530 K, et de 6x10⁻¹⁷ m².s⁻¹ à 370 K. Un

recuit en température devrait donc provoquer une migration en profondeur accrue du deutérium via une longueur de diffusion plus importante (+30% pour un recuit de 2h comme on peut le voir Tableau 3.4).

Afin d'évaluer l'impact de la température sur la migration du deutérium et en l'absence d'un système de mesure ou de contrôle de la température sur le porte-échantillon lors des analyses in situ, nous avons soumis certains échantillons à un recuit d'1 h à 473 K après l'implantation. L'analyse avant et après recuit nous a permis de constater que celui-ci n'active pas de migration du deutérium en profondeur : la quantité contenue dans l'échantillon diminue suite au recuit. On observe une désorption globale du deutérium, l'allure du spectre restant similaire avec une forte concentration en surface (voir Figure 3.17).

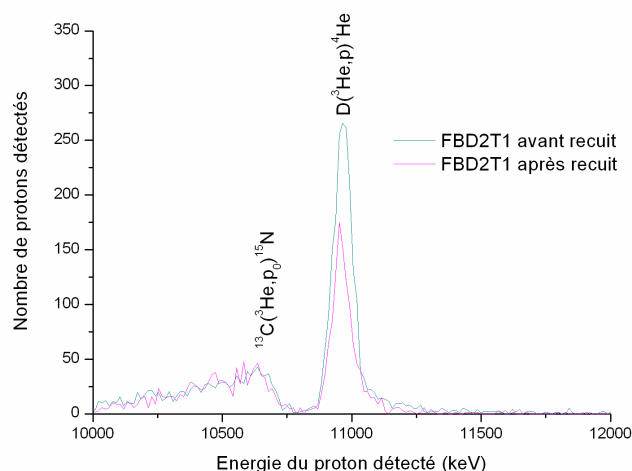


Figure 3.17: Spectres obtenus par NRA sur un échantillon de NB31 pré implanté en deutérium avant et après un recuit d'1h à 473 K : si les pics correspondants à la réaction sur le ^{13}C sont similaires, on constate cependant une nette différence entre les pics correspondants à la réaction sur le deutérium. Il y a une perte de deutérium en surface comme en profondeur lors du recuit en température.

Un deuxième essai de recuit à 473 K, cette fois pendant 2h, a été mené sur l'échantillon endommagé à différentes valeurs de dpa afin de déterminer l'incidence de cette élévation en température sur les profils en deutérium (voir Figure 3.18) et le contenu global de l'échantillon.

Quel que soit le taux d'endommagement créé, on observe une désorption globale du deutérium lors du recuit sans activation de la migration en profondeur (voir Tableau 3.5). Ainsi, le recuit n'a pas activé de migration en profondeur comme escompté ; nous n'avons observé ni transfert du deutérium surfacique qui aurait migré en profondeur, ni étalement du profil de migration dans le matériau. Au contraire, nous avons observé une désorption globale du deutérium surfacique comme

	FBD2T1	0 dpa	0.2 dpa	0.4 dpa	1 dpa
Conditions du recuit	1h à 473 K	2h à 473 K			
Fluence incidente estimée (D.m ⁻²)	7.9x10 ²¹	6.7x10 ²²	6.7x10 ²²	6.7x10 ²²	6.7x10 ²²
Contenu en deutérium avant recuit (D.m ⁻²)	1.2x10 ²¹	2.1x10 ²¹	1.9x10 ²¹	1.6x10 ²¹	1.4x10 ²¹
Contenu en deutérium après recuit (D.m ⁻²)	7.8x10 ²⁰	1.1x10 ²¹	9.7x10 ²⁰	9.3x10 ²⁰	7.9x10 ²⁰
Variation pré/post recuit	-33%	- 47 %	- 50 %	- 43 %	- 42 %

Table 3.5: Recuits réalisés et variations du contenu en deutérium observées

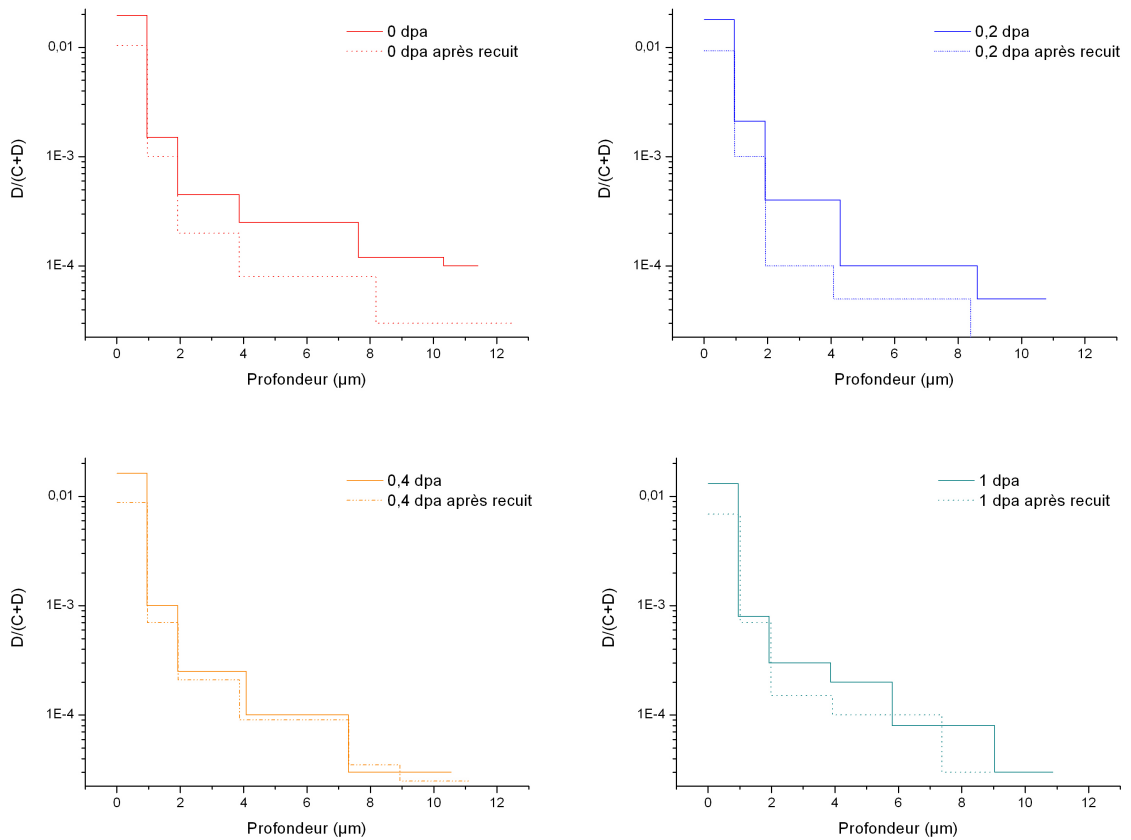


Figure 3.18: Influence d'un recuit en température de 2h à 473 K sur le profil de rétention en deutérium dans des échantillons de NB31 implantés et endommagés à différents niveaux.

profond, à des valeurs élevées. Le phénomène de migration du deutérium dans le CFC ne peut donc pas être analysé comme une diffusion thermique dans un milieu homogène ; l'activation thermique de la migration est dominé par un phénomène de

dépiégeage du deutérium de la zone implantée.

3.5 Paramètre fluence déposée

Toutes les campagnes expérimentales réalisées se sont déroulées sur le même mode opératoire : mise sous vide de l'échantillon vierge, alternance de cycles implantation en deutérium/analyse μ NRA en continu de un à dix jours, puis éventuellement analyses post-mortem. L'évolution du banc d'implantation au cours des 2 années d'expérimentation, ainsi que les aléas de fonctionnement du dispositif, ont eu pour conséquence une large plage de conditions expérimentales, et notamment de flux d'implantation. Ce paramètre sera abordé plus loin (voir 3.7) : l'étude de l'impact de la fluence totale déposée sur la rétention du deutérium dans le CFC ne tient pas compte des variations des conditions d'implantation du deutérium.

Nous avons pu observer dès la première analyse, et sur toutes celles qui ont suivi, que le comportement du deutérium était distinct en surface et en profondeur : alors qu'il est uniformément réparti sur le premier μm (voir Figure 3.19), on retrouve des zones préférentielles de rétention pour les couches allant de 1 à 11 μm .

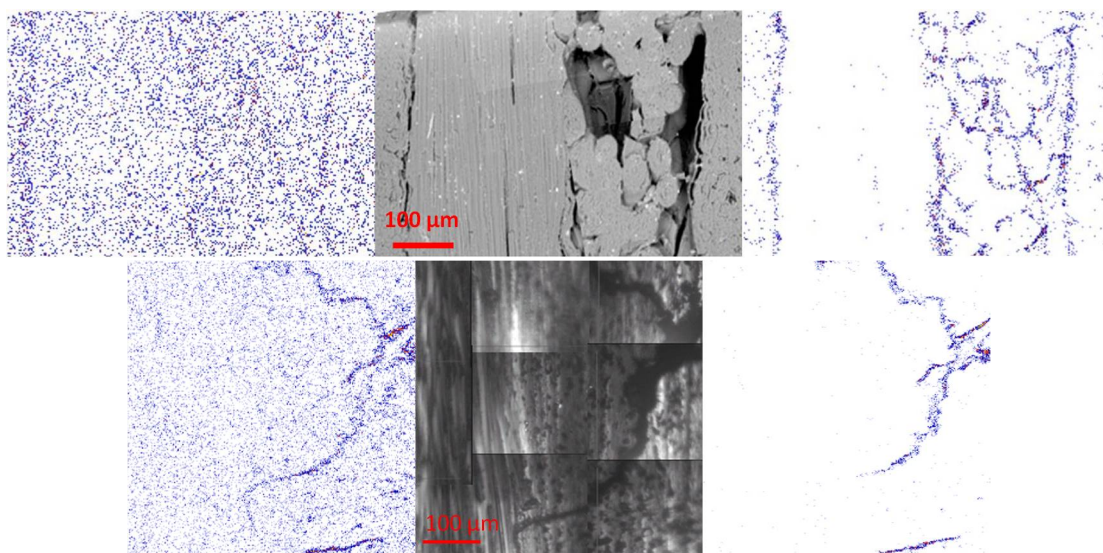


Figure 3.19: Le deutérium en surface est uniformément réparti, alors qu'en profondeur des zones particulièrement riches sont mises en évidence sur ces deux zones analysées par NRA : au centre une image de la zone analysée, à gauche l'image du deutérium surfacique (0-1 μm), à droite l'image du deutérium profond (1-11 μm).

Ce phénomène de migration est quasiment instantané : dès la première implantation, on a une concentration élevée en surface, et des concentrations en profondeur plus

faibles. Dès la première analyse, on détecte du deutérium jusqu'à la profondeur maximale accessible, 11 μm (voir Figure 3.20). On remarque de plus sur ces profils que la concentration surfacique varie peu : la teneur en deutérium de la surface ($\sim 1 \mu\text{m}$) n'augmente pas lorsque la fluence reçue par l'échantillon augmente.

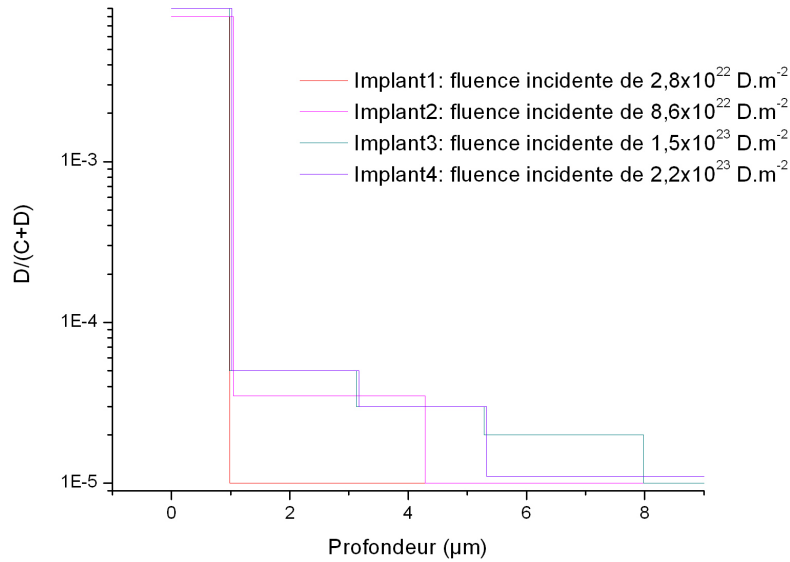


Figure 3.20: Effet de l'augmentation de la fluence reçue sur les profils d'une même zone lors d'une campagne d'une semaine.

Afin d'étudier la relation entre fluence incidente et teneur surfacique en deutérium, un bilan a été réalisé sur l'ensemble des échantillons analysés lors des campagnes successives Figure 3.21. Celui-ci montre clairement qu'il y a une valeur quasi constante de concentration en deutérium atteinte en surface : quelle que soit la zone analysée, le flux d'implantation, le temps d'exposition, la teneur surfacique en deutérium (sur le premier μm) est proche de $2 \times 10^{21} \text{ D.m}^{-2}$, soit quelques pourcents atomiques.

Deux écarts notables avec cette valeur sont à noter : ils correspondent à des implantations dans des conditions particulières :

- Lors d'une campagne menée avec d'anciennes grilles d'implantation, la stabilité de la source étant très mauvaise, nous avons dû, à partir de la troisième implantation, utiliser de l'air comme gaz support au deutérium (15% d'air et 85% de deutérium). La présence de l'air dans le faisceau d'ions a engendré une chute de la teneur en deutérium à la surface, alors que le deutérium profond ne semblait pas affecté (sa teneur augmente avec la fluence incidente), comme on peut le voir sur la Figure 3.22.

Plusieurs pistes ont été envisagées pour comprendre l'influence du gaz support, notamment l'effet de sputtering physique lié à l'oxygène et l'azote présents dans le faisceau d'analyse, le taux de sputtering étant 4 à 5 fois plus important pour ces

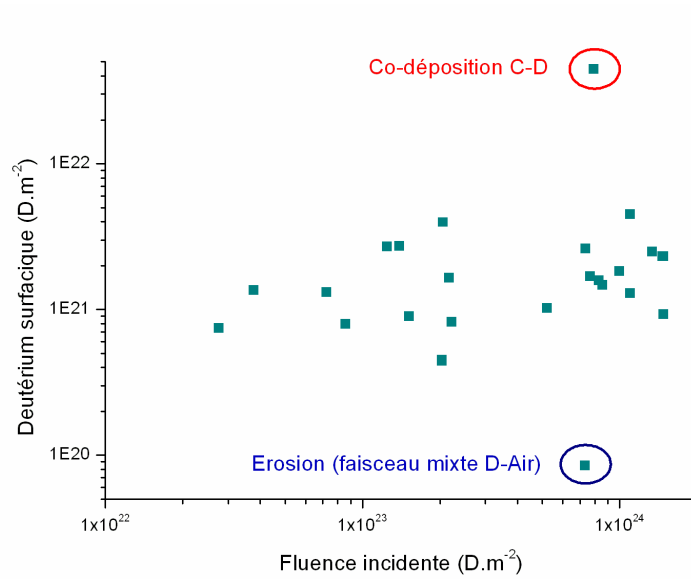


Figure 3.21: Bilan de la fluence déposée en surface en fonction de la fluence incidente sur l'ensemble des campagnes réalisées.

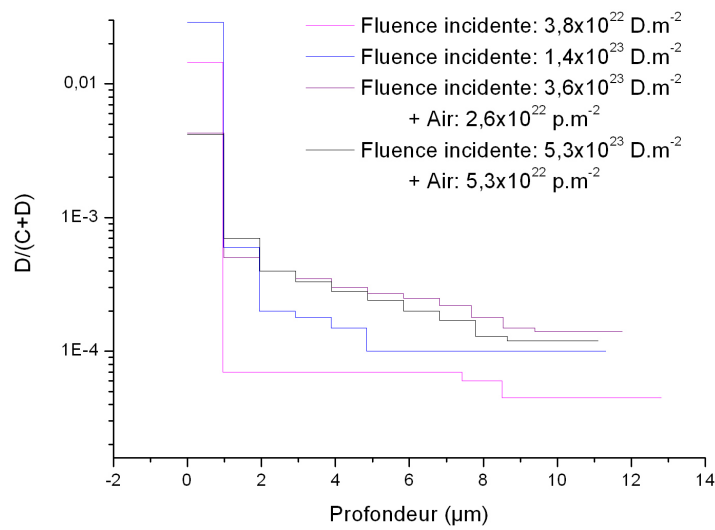


Figure 3.22: Effet de la présence d'air comme gaz support d'implantation.

ions lourds que pour du deutérium. Cependant, à lui seul et selon les simulations TRIM, ce phénomène ne peut expliquer une telle baisse du deutérium surfacique : une érosion de $3.6 \times 10^{20} \text{ D.m}^{-2}$ du deutérium surfacique peut être attribuée au sputtering physique par ces ions lourds, or la perte constatée expérimentalement est de $1.7 \times 10^{21} \text{ D.m}^{-2}$. Afin d'avoir une estimation plus précise, il nous faudrait évaluer le

sputtering chimique lié notamment à l'oxygène. De plus, dans l'hypothèse où l'on aurait comme lors de la première campagne un accroissement du deutérium profond avec la fluence incidente (voir Figure 3.23), le taux de deutérium dans le faisceau d'implantation correspondant à nos mesures serait de 20% et non pas de 85%, comme dans le mélange de gaz ionisé.

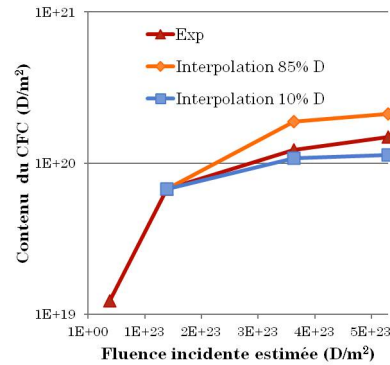


Figure 3.23: Simulation du deutérium profond selon la teneur en deutérium du faisceau d'implantation.

On peut alors supposer que le faisceau est principalement composé d'azote : en supposant que l'azote incident s'implante dans l'échantillon, la teneur en azote devrait alors être suffisamment importante pour être détectée sur le spectre NRA grâce aux pics des réactions connues $^{14}\text{N}(^3\text{He}, p_1 + p_2)^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}(^3\text{He}, p_3 + p_4)^{16}\text{O}$. Ceci n'est pas observé sur les spectres expérimentaux (voir Figure 3.24) : il est donc impossible de vérifier la teneur en azote du faisceau d'implantation, car celui-ci ne paraît pas s'implanter. Ainsi, s'il est plus que vraisemblable que la faible teneur surfacique en deutérium observée soit liée à une érosion de la surface, il n'a pas été possible d'identifier clairement l'élément qui en est responsable.

- Lors d'une campagne réalisée avant le changement de la coupelle plasma, on a constaté un dépôt graphitique important sur le porte-échantillon ; le carbone présent sur les parois de la coupelle plasma, comme nous avons pu le constater lors du changement de cette dernière, a certainement été à l'origine de la production d'un faisceau d'implantation mixte C-D. Comme prévu par la littérature, on observe dans le cas d'une couche co-déposée C-D une teneur surfacique en deutérium beaucoup plus importante (voir Figure 3.25).

Ainsi, la teneur surfacique en deutérium est quasi constante sur l'ensemble des données obtenues en conditions normales de fonctionnement.

Les choses sont bien différentes du point de vue de la quantité de deutérium contenu en profondeur (1-11 μm) : comme on a pu le voir sur les profils présentés, lorsqu'on augmente la fluence d'implantation le contenu en profondeur augmente. Un bilan sur l'ensemble des campagnes réalisées (voir Figure 3.26) nous permet de confirmer cette tendance ; cependant, cette augmentation est difficile à quantifier du fait de la large dispersion des données récoltées. L'importance des variations de teneur en

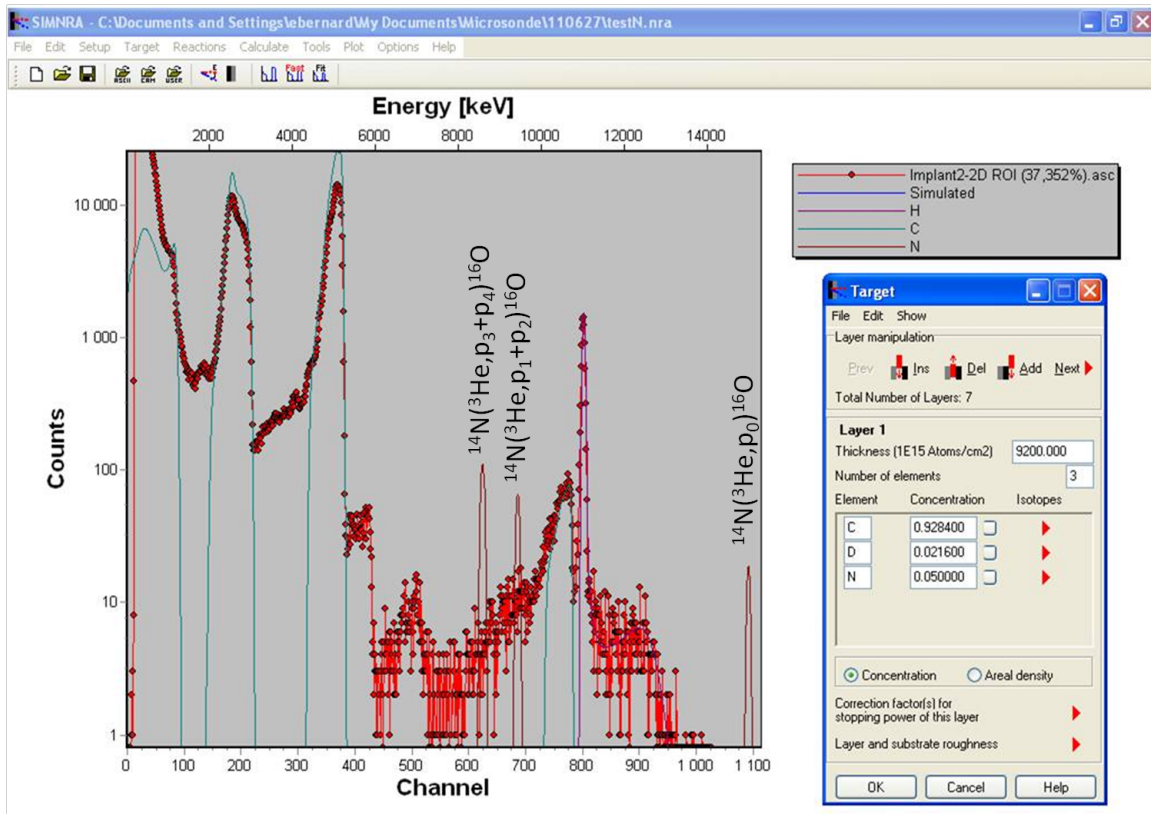


Figure 3.24: Spectre obtenu par NRA sur un échantillon de NB31 soumis à un faisceau d'implantation mixte air-deutérium (en rouge). En supposant que l'azote contenu dans le gaz support est ionisé et implanté à la surface de notre matériau, on devrait observer sur notre spectre expérimental deux pics (en marron) correspondant aux réactions $^{14}\text{N}(^3\text{He}, p_1 + p_2)^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}(^3\text{He}, p_3 + p_4)^{16}\text{O}$ [60] : ce n'est pas le cas.

deutérium profond est expliquée au point 3.8 par le rôle majeur de la microstructure du matériau.

3.6 Paramètre temps

Afin de comprendre notamment le remplissage des sites de piégeage en surface, et donc la saturation surfacique en deutérium observée, nous avons réalisé une campagne d'implantations courtes (1h, 3h puis 6h d'implantation, soit des fluences reçues de respectivement 7.3×10^{22} D. m^{-2} , 2.2×10^{23} D. m^{-2} et 7.7×10^{23} D. m^{-2}), chacune suivie d'une analyse NRA.

On observe (voir Figure 3.27) que la valeur de concentration surfacique est quasiment atteinte dès la première heure d'implantation ; il s'agit donc d'un mécanisme

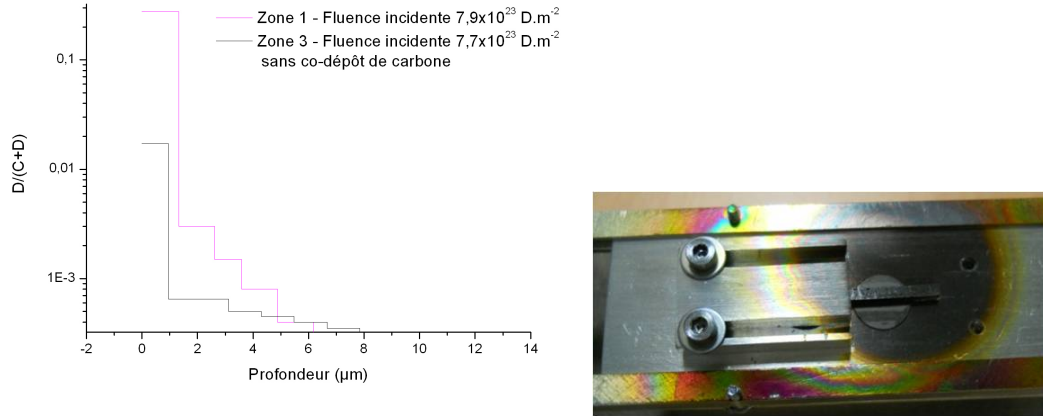


Figure 3.25: Effet d'une co-déposition deutérium-carbone sur le profil de deutérium dans le CFC implanté (à gauche) et photographie du dépôt réalisé sur la zone d'implantation (à droite).

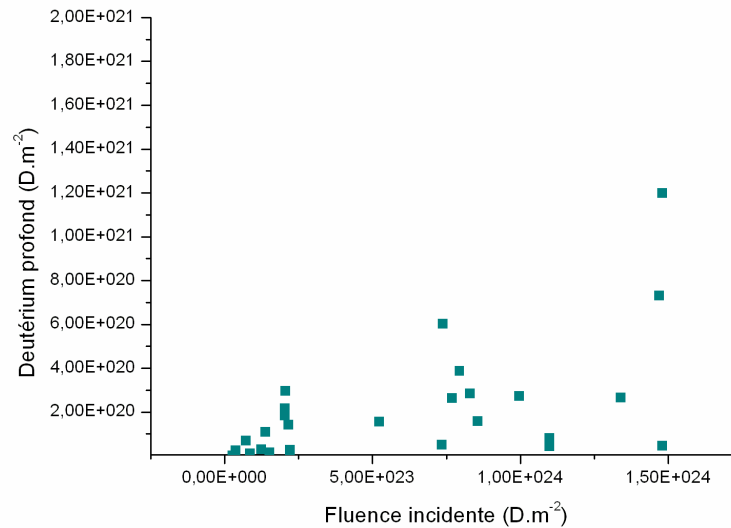


Figure 3.26: Bilan du contenu en deutérium profond en fonction de la fluence incidente reçue Φ sur l'ensemble des campagnes.

extrêmement rapide. Avec une résolution minimale de la première couche de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ (calculée par resolNRA), la saturation surfacique en deutérium correspond à une concentration en deutérium de l'ordre de 1-2 % atomique.

On observe également du deutérium en profondeur dès la première heure d'implantation : on peut ainsi confirmer la simultanéité de la migration et de l'implantation.

Le temps est un paramètre qui entre aussi en compte ne serait-ce que du fait du

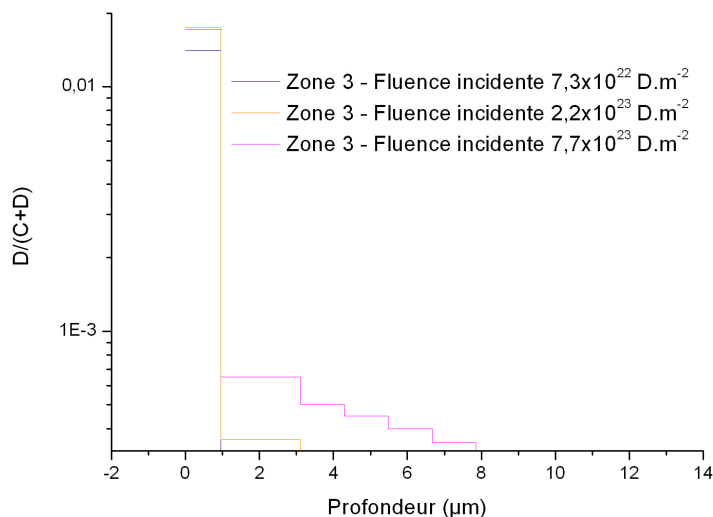


Figure 3.27: Profils en deutérium à faibles fluences d’implantation (implantations courtes)

temps de stockage sous vide. Lors des analyses post-mortem, qui représentent la grande majorité des études menées sur la rétention du deutérium dans les CFC, on a souvent un stockage à l’air de plus de trois semaines (et jusqu’à plusieurs mois) entre l’implantation et l’observation du profil. Il est donc nécessaire d’évaluer l’impact de ce temps de stockage à l’air afin de moduler en conséquence l’interprétation des spectres obtenus.

Nous avons réalisé plusieurs analyses NRA avant et après avoir laissé un échantillon sous vide pendant une période allant d’un weekend à une semaine (voir Figure 3.28). Le temps de stockage a eu comme impact une légère désorption du deutérium (4-9 %), sans modification sensible du spectre et donc de l’allure du profil de deutérium en profondeur. Pour la première fois, nous pouvons donc affirmer que la migration ne se poursuit pas après l’implantation ; le temps de stockage a uniquement un effet de désorption globale du deutérium. Ce résultat confirme le fait que les études post-mortem sous-estiment la quantité et les profils de deutérium lors de l’implantation. L’étude menée par B. Pégourié et al. [61] sur l’inventaire deutérium suite à la campagne DITS sur Tore Supra a notamment attribué l’écart entre les inventaires deutérium obtenu par les études post-mortem (10 g) et par bilan des gaz (40 g) aux différents dégazages à long terme durant les opérations de conditionnement et d’aération. L’effet de la température et des conditions d’exposition du CFC au deutérium (une majorité du deutérium étant contenu dans des couches codéposées) peut expliquer la différence d’ordre de grandeur du dégazage avec la désorption observée dans nos expériences.

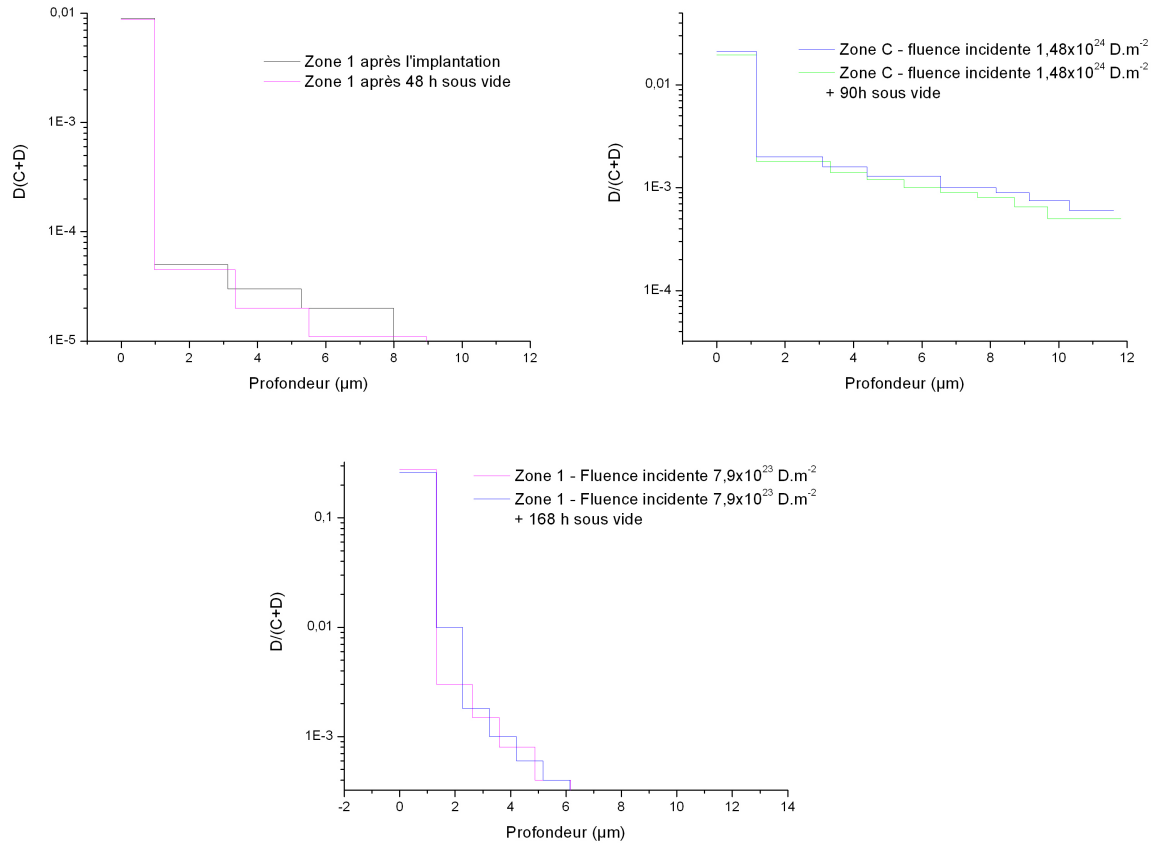


Figure 3.28: Effet du stockage sous-vide : le temps d'un weekend (48h, -4% de deutérium), de quelques jours (90h, -9% de deutérium) ou d'une semaine (168h, -8 %).

3.7 Paramètre flux

L'impact de la fluence incidente et du temps ont été évalués ; afin d'affiner notre étude, nous avons étudié le troisième paramètre mis en jeu dans la dynamique d'implantation, à savoir le flux d'implantation. De même que pour la fluence incidente, nous séparons l'étude de la contribution du flux au contenu surfacique en deutérium du contenu en profondeur comme le montrent la Figure 3.29 et la Figure 3.30.

Pour des raisons pratiques évidentes, nous n'avons obtenu des fluences élevées que pour des flux d'implantation élevés. Nous ne disposons donc malheureusement pas d'une large gamme de flux pour chaque fluence considérée, ce qui rend difficile la distinction d'une dépendance quelconque du phénomène observé en surface comme en profondeur au flux d'implantation. Il semble néanmoins que ce paramètre ne joue pas de rôle particulier dans la rétention et migration du deutérium. On peut penser que la saturation surfacique n'est pas atteinte plus rapidement lorsque le flux

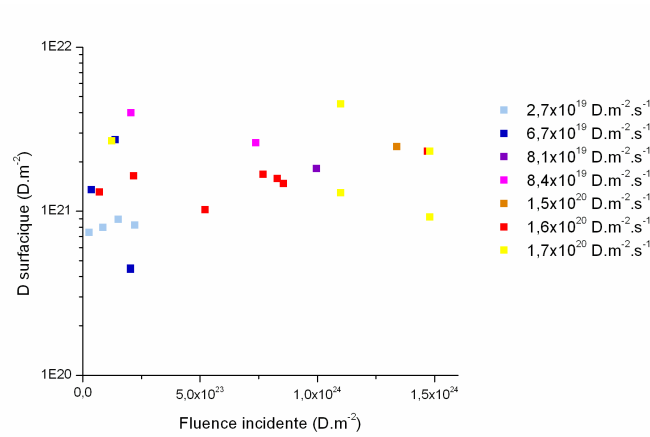


Figure 3.29: Variation de la concentration surfacique en deutérium en fonction de la fluence incidente pour différentes valeurs de flux d’implantation.

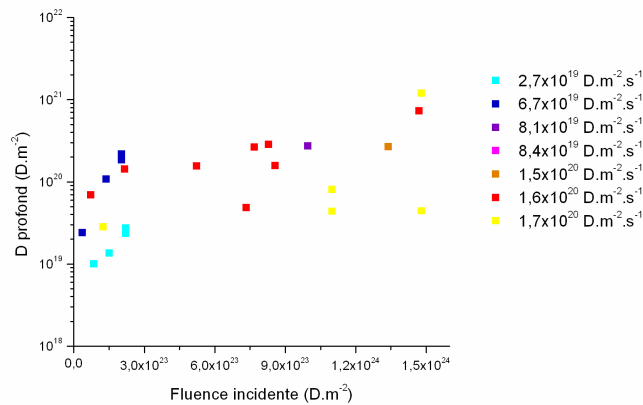


Figure 3.30: Variation de la concentration du deutérium profond en fonction de la fluence incidente pour différentes valeurs de flux d’implantation.

d’implantation est plus élevé.

Si l’on s’attache à l’évolution du contenu en deutérium profond (1-11 μm) de l’échantillon en fonction du flux pour différentes fluences d’implantation, on observe de manière prévisible qu’à flux fixe (Figure 3.31), l’augmentation de la fluence entraîne la plupart du temps une augmentation du deutérium piégé. Cependant, pour un même flux d’implantation, on obtient parfois un contenu en deutérium profond plus important pour des fluences moins élevées : il semble qu’un autre paramètre ait plus d’impact que le flux d’implantation sur le contenu en deutérium profond.

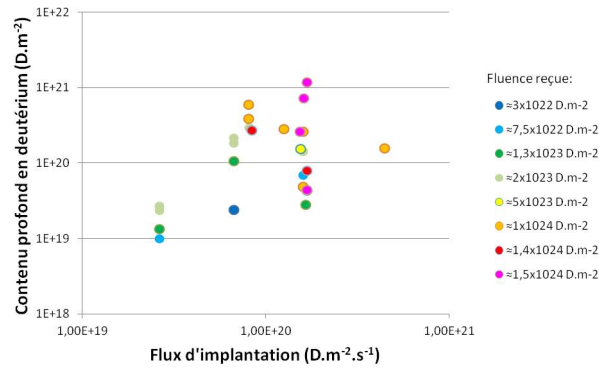


Figure 3.31: Evolution du contenu profond en deutérium en fonction du flux d'implantation pour différentes valeurs de fluence.

3.8 Facteur microstructure du matériau

Comme on l'a vu au point 3.5, on distingue sur les images deutérium obtenues par NRA des zones préférentielles de localisation du deutérium en profondeur. Les analyses d'une même zone après les implantations successives permettent de montrer que ces zones riches en deutérium restent les mêmes au fur et à mesure des implantations, et qu'elles continuent à piéger préférentiellement le deutérium (voir Figure 3.32).

La Figure 3.19 permettait déjà de remarquer la concordance apparente entre la microstructure de la zone et les régions riches en deutérium : porosités, interstices, fissures entre bundles de fibres et matrice semblent retenir préférentiellement le deutérium. En profondeur, ce sont même les uniques zones d'accumulation du deutérium.

Or notre matériau est, du fait de sa conception et de ses procédés de fabrication, passablement complexe et inhomogène localement : nos zones d'études étant la plupart du temps inférieures ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) à la taille de maille ($\sim 1,6 \times 1,1 \text{ mm}^2$, cf. 2.1.2), on se trouve sur des topologies en surface comme en profondeur des plus diverses. Si la structure du matériau et notamment la présence de porosités et d'interstices jouent un rôle dans la rétention du deutérium, il est clair que le contenu en deutérium pour deux zones différentes d'un même échantillon soumis aux mêmes conditions d'implantation peut considérablement varier, et en effet c'est ce que nous avons observé à de nombreuses reprises (voir Figure 3.33). On observe ci-dessous que pour une zone centrée sur une grande porosité, le contenu en deutérium est bien plus élevé ; le choix de la zone d'analyse, et sa microstructure, est donc un paramètre très important, notamment quant au contenu en deutérium profond. La grande dispersion des données de la Figure 3.26 peut donc s'expliquer par la variation des zones d'étude, et donc de la topologie du matériau.

Des études post-mortem pressentaient le rôle des porosités dans la rétention du

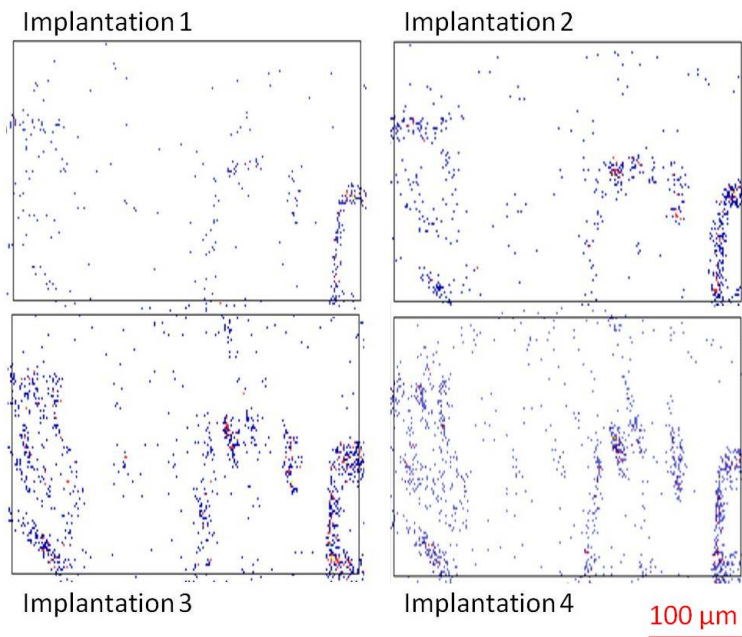


Figure 3.32: Images deutérium en profondeur obtenues par NRA sur la même zone après des implantations successives (3.8×10^{22} D.m⁻² pour la première implantation, puis 1.4×10^{23} D.m⁻², 3.6×10^{23} D.m⁻² et enfin 5.3×10^{23} D.m⁻² pour la dernière implantation) : les zones riches en deutérium se remplissent au fur et à mesure des implantations en se superposant clairement.

deutérium ; la corrélation est à présent clairement établie lors d'études in situ (voir Figure 3.34), il ne s'agit pas d'une redistribution du deutérium une fois l'implantation terminée et l'échantillon mis à l'air et stocké plusieurs semaines.

Afin de choisir de manière la plus adéquate et précise possible les zones d'analyse, il est particulièrement intéressant de posséder une cartographie en trois dimensions des nombreuses porosités, réseaux, fissures et interstices de notre échantillon. C'est à ces fins que nous avons utilisé la μ tomographie X : ces mesures non perturbatrices nous ont permis d'avoir accès à la topologie 3D des porosités de notre matériau (voir Figure 3.35), dans le but d'établir clairement une corrélation avec nos profils 3D de deutérium par NRA. On a pu observer à quel point notre matériau d'étude était inhomogène : les porosités de grand volume ne sont pas rares et les réseaux de fissures considérables.

Le fait d'avoir observé un réseau de porosités et de fissures si important nous a amené à réaliser des études post-mortem de sections d'échantillons implantés (voir Figure 3.36). Après une campagne implantation et analyse in situ sur la face plasma, l'échantillon est sectionné en plusieurs parties, puis poli afin d'atteindre les plans des sections souhaitées, repérées grâce aux cartographies des porosités obtenues par micro-tomographie. On peut ainsi choisir finement des zones d'intérêt pour l'analyse : porosité importante sous-jacente, fissure se propageant en profondeur... Les sections

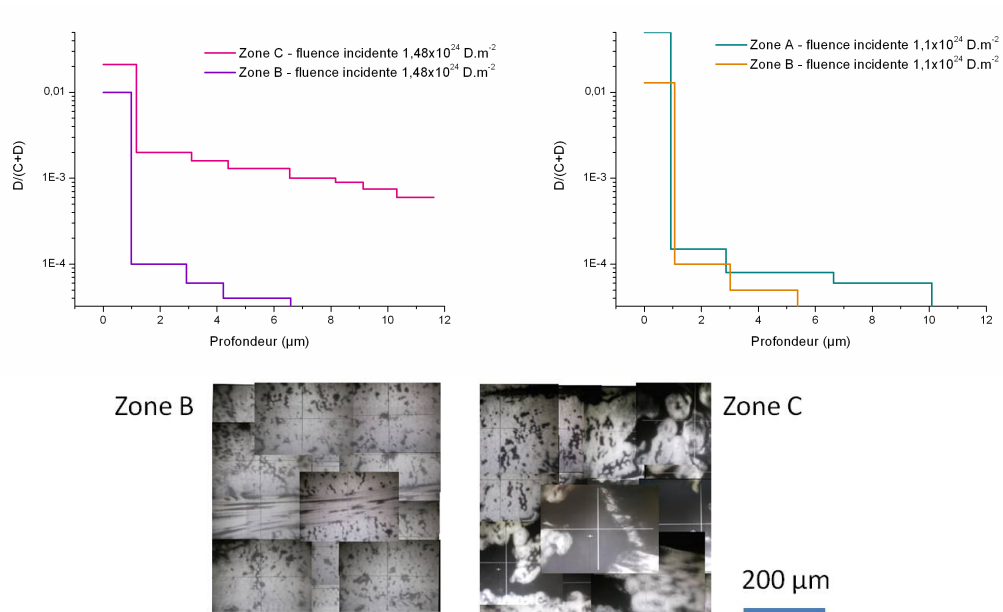


Figure 3.33: Variation des spectres selon la zone étudiée : la grande inhomogénéité du matériau est une cause de variation importante de la quantité de deutérium piégé, et donc d'une dispersion des mesures liées à la topologie de la zone choisie. La zone A correspond à de la matrice, la zone B à une fibre aiguilletée (en bas à gauche) et la zone C à une grande porosité (en bas à droite).

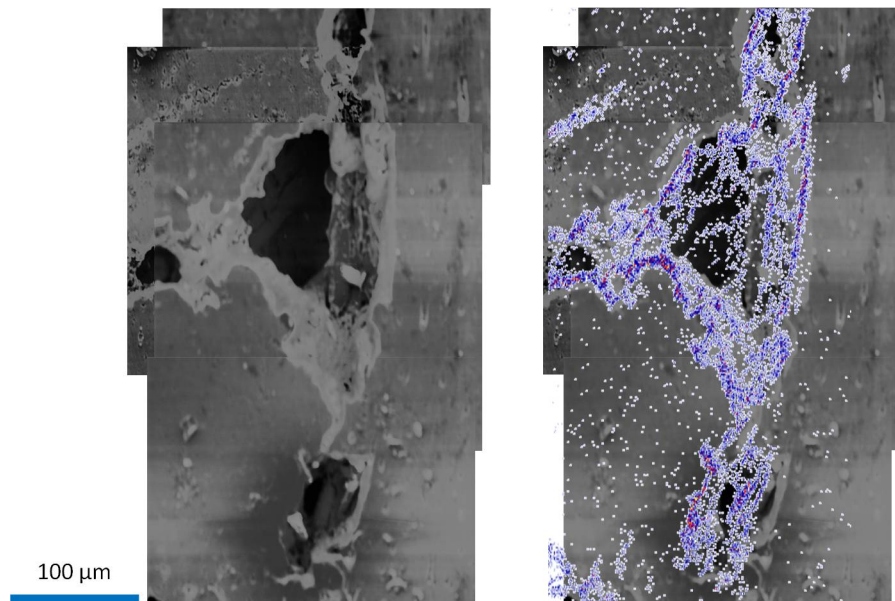


Figure 3.34: Corrélation de l'image du deutérium profond obtenue par NRA avec l'image MEB de la zone étudiée

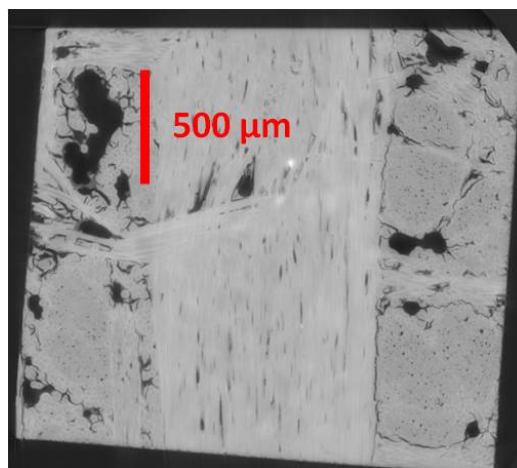


Figure 3.35: Image par tomographie d'une section d'un échantillon de CFC

obtenues sont ensuite placées sur le porte-échantillon pour analyse NRA.

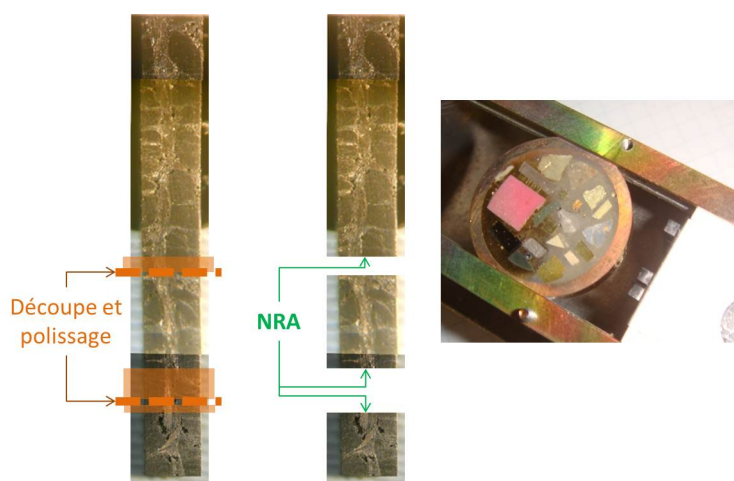


Figure 3.36: Échantillon implanté découpé et poli afin de réaliser les analyses NRA post mortem sur plusieurs sections (d'aire $2 \times 2 \text{ mm}^2$) de l'échantillon (à gauche), mis en place sur un porte-échantillon réalisé à cet effet, ici en dessous du témoin pour le réglage du faisceau d'analyse (à droite).

Ces études post-mortem nous ont permis de détecter la présence de deutérium très profondément au cœur du matériau (vis à vis de la surface d'implantation) : on en observe jusqu'à $150\text{-}200 \mu\text{m}$ (voir Figure 3.37). Le deutérium est toujours localisé dans les porosités et interstices : ce sont les voies de migration qu'il emprunte pour atteindre de telles profondeurs.

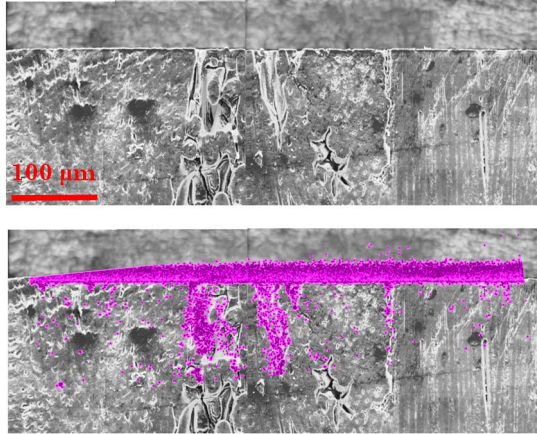


Figure 3.37: Image de sections post-mortem (en haut) superposée avec l'image deutérium obtenue par NRA (en bas).

Le polissage utilisé pour la préparation des sections (effectué manuellement à température ambiante sans solvant) n'a pas modifié la composition du matériau : en effet, l'image deutérium dans le plan de coupe comme celles plus profondes (et donc non affectées par une éventuelle redéposition de deutérium érodé) sont similaires. Dans chaque plan, on observe une concentration surfacique importante lié au dépôt (voir Figure 3.37), et une localisation du deutérium en profondeur très inhomogène liée à la structure du matériau. La corrélation entre la topologie des porosités obtenues par micro-tomographie et les images deutérium obtenues par NRA apporte la confirmation d'une localisation préférentielle dans les interstices et porosités (voir Figure 3.38). Les sites préférentiels de localisation du deutérium sont pour la première fois clairement identifiés.

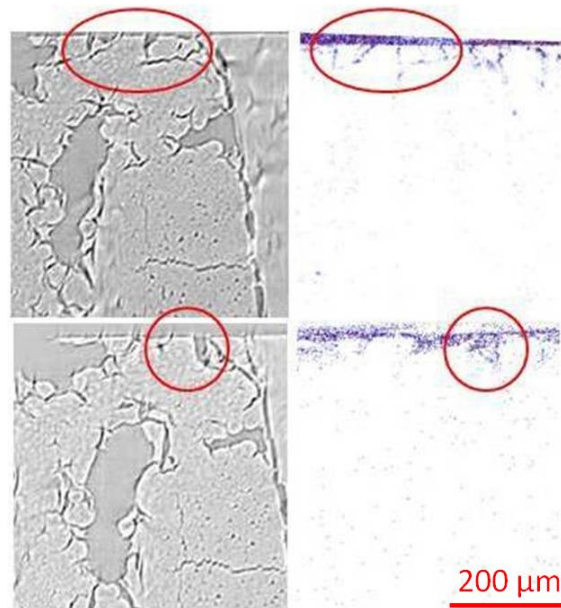


Figure 3.38: Corrélation entre cartographie des porosités obtenue par tomographie et image deutérium obtenue par NRA pour deux plans A (en haut) et B (en bas) d'une même analyse : on peut clairement identifier des géométries similaires entre le deutérium piégé et les porosités du matériau.

3.9 Étude complémentaire de la surface par Raman et AFM

Afin de compléter la caractérisation de nos échantillons obtenue par NRA, nous avons couplé cette technique avec l'AFM et les cartographies Raman. Sur un échantillon vierge, l'image AFM permet de distinguer les différents composants du matériau (fibres du plan, fibres sectionnées, matrice) et les zones d'interfaces, informations très utiles afin de choisir les zones d'analyses et distinguer les contributions de chaque composant du matériau. Une cartographie Raman de la même zone montre que cette caractérisation peut aussi être obtenue par le Raman, technique qui contrairement à l'AFM permet d'étudier des porosités ouvertes de taille conséquente (c'est-à-dire de taille supérieure à la dizaine de μm) ; en effet, le déplacement maximal de la pointe en AFM limite l'étude en profondeur à 2-3 μm (Figure 3.39).

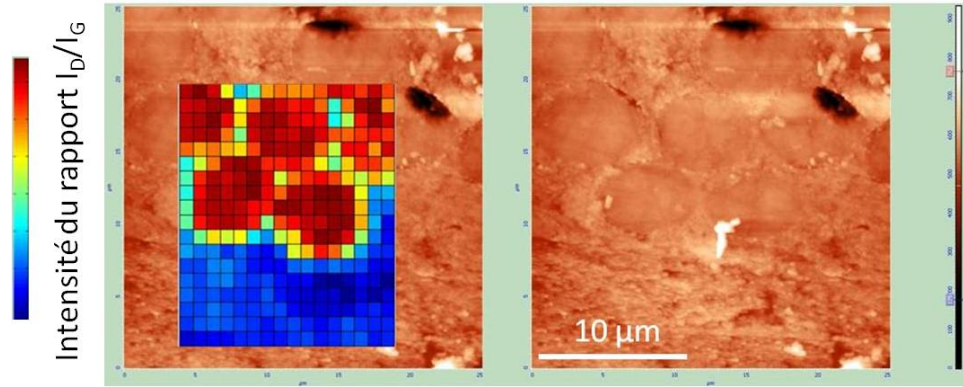


Figure 3.39: Corrélation de l'image Raman (à gauche) et AFM (à droite) d'une même zone mettant en évidence la structure de l'échantillon.

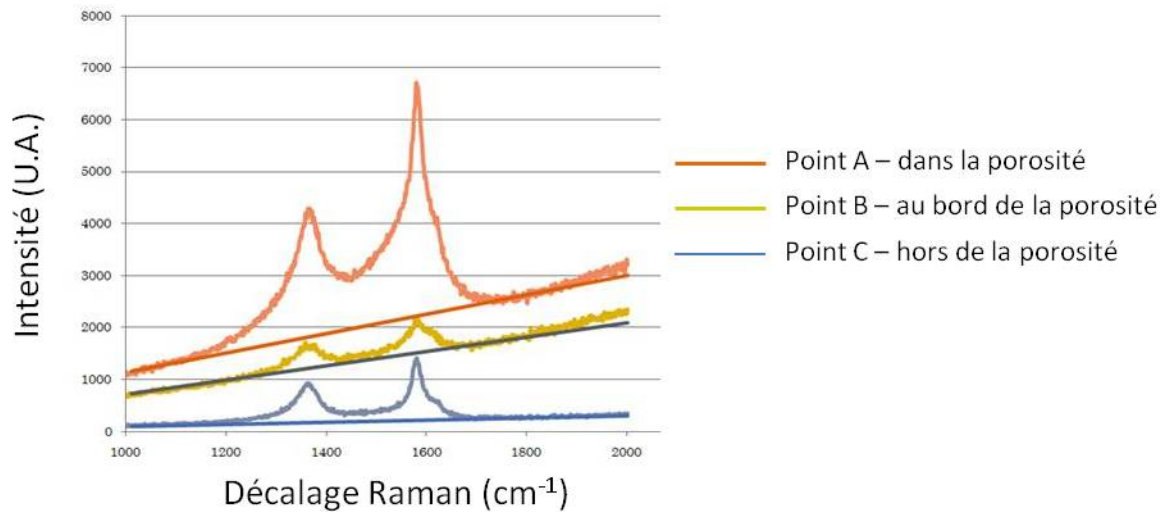


Figure 3.40: Variation de la pente de photoluminescence des spectres Raman à l'intérieur (orange et jaune) et à l'extérieur (bleu) d'une porosité.

Sur un échantillon implanté (fluence incidente $7 \times 10^{23} \text{ D.m}^{-2}$), l'analyse μ Raman a montré qu'on retrouve des valeurs du rapport m/I_G (m étant la pente de photoluminescence, et I_G l'intensité du pic G) bien plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur de la porosité (Figure 3.40). La littérature [54] indique que ce rapport est directement lié à la présence d'hydrogène; la même loi est observée pour a-C :D et a-C :H (Figure 3.41) pour des taux d'hydrogène inférieurs à 35-45 %, ce qui est notre cas. Ainsi la localisation préférentielle du deutérium dans les porosités observée en NRA est confirmée par les analyses μ Raman.

Différentes zones d'intérêt ont été étudiées avant et après une campagne implantation/analyse; sur chaque échantillon, une zone dite section droite (i.e. avec des fibres

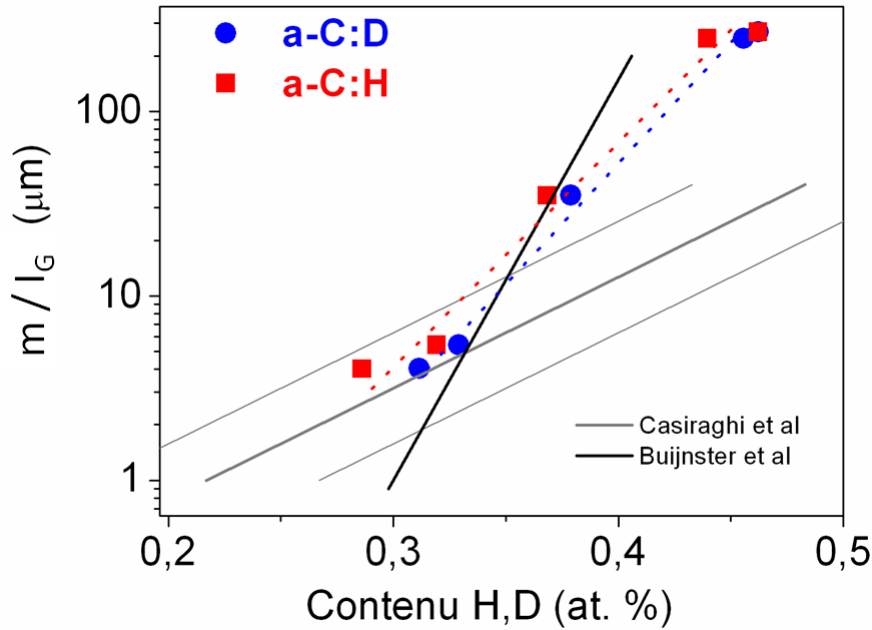


Figure 3.41: Evolution du rapport $\frac{m}{I_G}$ en fonction du contenu en hydrogène et deutérium : des études Raman réalisées par C. Pardanaud [12] et IBA réalisées par T. Schwarz Sellinger [63] d'échantillons de carbone amorphes implantés permettent d'affirmer que la loi de dépendance de Casiraghi et al. [54] est valable pour estimer le contenu en deutérium. On remarque une dispersion des données expérimentales, liée sans doute aux différents types d'échantillons utilisés ; cette variation se traduit pour nos valeurs de $\frac{m}{I_G}$ (~ 8) par un intervalle de valeur pour le contenu en hydrogène (at. %) de 34 % à 37 %.

du plan de la surface d'implantation) et un zone dite section circulaire (i.e. avec des fibres perpendiculaires au plan de la surface d'implantation) ont été cartographiées par μ Raman ($\lambda = 514$ nm) avant et après la campagne implantation/analyse.

L'étude du spectre Raman pour les longueurs d'ondes comprises entre 400 et 870 cm^{-1} et la comparaison avec d'autres échantillons connus (Figure 3.42) nous permet d'étudier l'impact de la remise à l'air de l'échantillon suite à la campagne d'implantation, puis le stockage à l'air pendant quelques semaines avant l'observation en Raman. On observe un spectre très similaire au graphite implanté en deutérium, et l'absence de pic à 860 cm^{-1} caractéristique d'une liaison C-H comme observé sur le spectre implanté en hydrogène. Ainsi, la remise à l'air n'a pas donné lieu à des échanges isotopique entre de deutérium implanté et l'hydrogène ambiant. Cependant, même si le spectre de l'échantillon de CFC implanté en deutérium et le graphite HOPG bombardé en deutérium se ressemblent, on note tout de même de petites différences, qui pourraient s'expliquer par des effets d'orientation des plans de graphène par rapport au vecteur polarisation du laser.

Les spectres moyennés obtenus sur l'échantillon FGT1 avant et après implantation

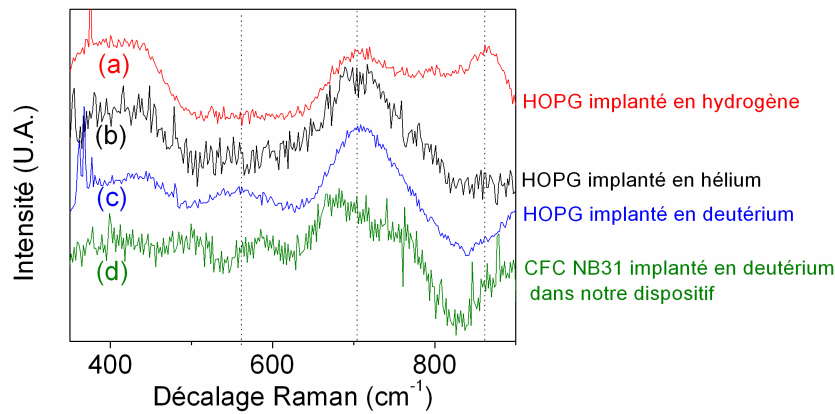


Figure 3.42: Spectres Raman aux basses valeurs de décalage Raman.

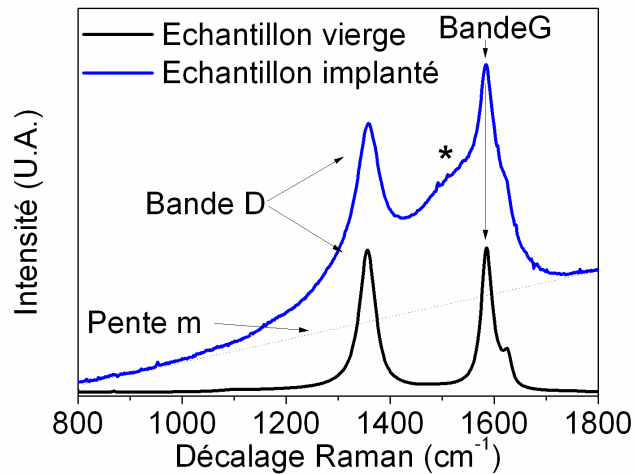


Figure 3.43: Spectres Raman moyennés avant et après la campagne d'implantation sur l'échantillon FGT1.

en deutérium sont présentés Figure 3.43. Le spectre de l'échantillon vierge possède les deux pics D (1350 cm^{-1}) et G (1582 cm^{-1}) connus et utilisés pour l'étude des carbones [64]. Le spectre après implantation contient toujours ces deux pics, auxquels se sont ajoutés une base linéaire et un élargissement en bande à 1520 cm^{-1} (indiqué par une étoile). Ces deux marqueurs sont caractéristiques d'une couche de carbone amorphe. Il semble donc que la structure graphitique de la surface ait disparu suite à l'implantation en deutérium ; on a à présent une surface amorphe. Le fait qu'on observe les pics G et D dans le spectres post implantation indique qu'on observe

une structure graphitique à travers la surface amorphe : celle-ci doit donc être très fine, avec une épaisseur maximale de l'ordre de la dizaine de nanomètres [62]. La profondeur d'implantation du deutérium à 300 eV dans du carbone de type CFC calculée par TRIM est de 9 (± 4.5) nm. Le rapport $\frac{m}{I_G}$ correspondant est 7,8, ce qui correspond à un ratio D/C de 0,47 d'après [54] (soit environ 30% at. de deutérium).

La variation de plusieurs paramètres apparents caractéristiques des spectres Raman sur deux zones analysées est présentée Figure 3.44 : l'intensité du pic G Γ_G , la position du pic G σ_G , la largeur à mi-hauteur du pic G Γ_G , le rapport des intensités des pics G et D $\frac{I_D}{I_G}$, le rapport d'intensité entre la bande à 860 cm^{-1} et le pic G $\frac{I_{860}}{I_G}$ et le rapport de la pente de photoluminescence sur l'intensité du pic G $\frac{m}{I_G}$.

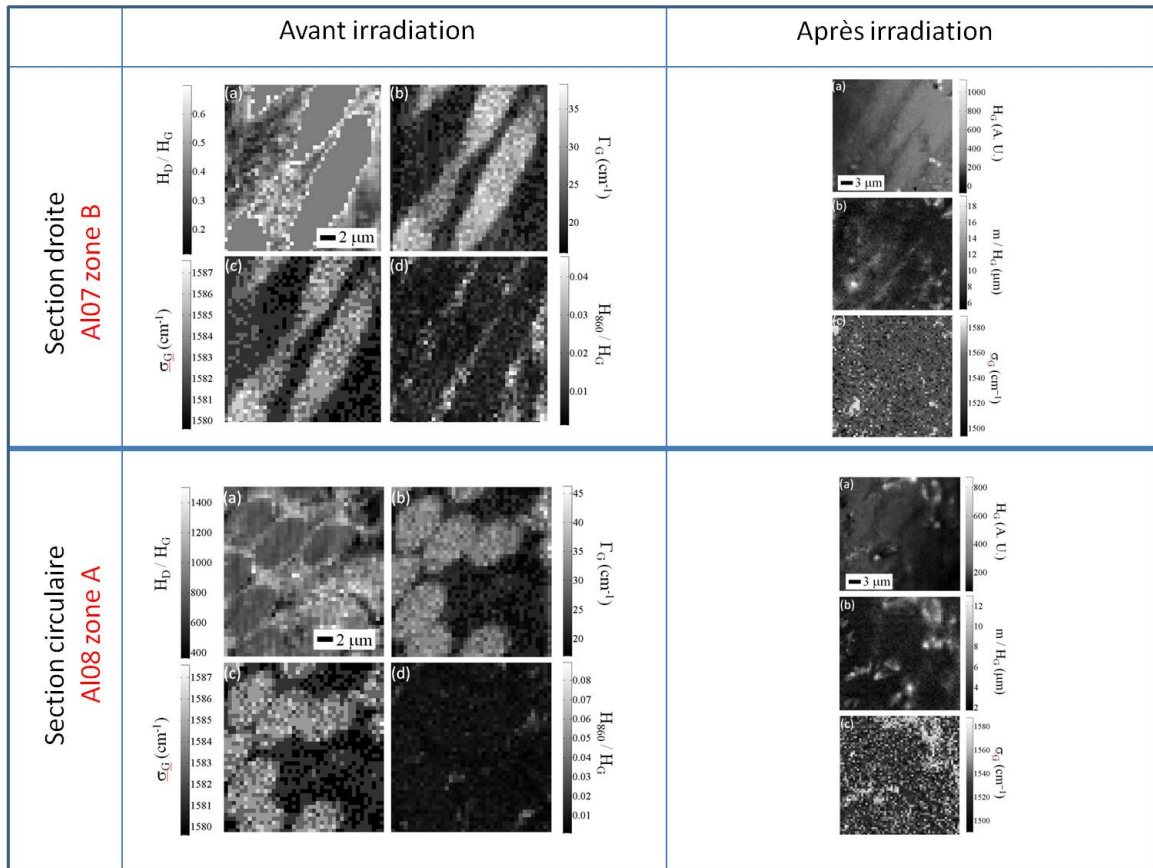


Figure 3.44: Bilan des cartographies Raman avant et après implantation sur une section droite et une section circulaire.

L'étude de l'échantillon vierge permet de mettre en évidence les paramètres à observer pour caractériser l'échantillon. Ainsi, on observe que l'étude de Γ_G permet de mieux caractériser le désordre dans les échantillons polis que $\frac{I_D}{I_G}$. La fibre apparaît clairement comme plus désordonnée que la matrice, ce qui concorde avec des études précédentes [65]. Le décalage à haute fréquence du pic G, visible aussi bien pour

les fibres couchées (section droite) qu'à section circulaire, indique que la fibre a un stress plus important que la matrice [66] ; comme on peut le voir sur la Figure 2.35 [52], la valeur de σ_G (la position de la bande G) augmente avec le désordre pour les matériaux de type nanographite. On peut ainsi clairement distinguer lors de nos analyses la fibre de la matrice qui l'entoure grâce à l'étude du rapport $\frac{I_{860}}{I_G}$, qui est bien plus élevé entre les fibres. On constate que pour les fibres couchées, de la matrice entoure bien la fibre, dont les plans sont poly orientés.

L'étude des spectres réalisés après implantation en deutérium permet en premier lieu d'observer que la topologie de la surface a changé : les contours sont moins nets, il est plus difficile de retrouver les zones repérées. La variation d'intensité de bande G peut entre autres nous renseigner sur les aspérités de l'échantillon : lorsqu'elle est importante, il indique la présence d'aspérité. $\frac{m}{I_G}$ nous permet d'évaluer le taux d'hydrogène : celui-ci est plus important dans la matrice que dans la fibre, et se présente sous la forme de points brillants micrométriques. Une telle variation de $\frac{m}{I_G}$ ne peut être imputable à la variation de I_G dans le matériau : en effet, l'intensité I_G de la fibre est supérieure à l'intensité I_G de la matrice, ce qui aboutirait à un ratio $\frac{m}{I_G}$ plus important dans la fibre que dans la matrice, soit l'inverse de ce qui est observé. Là où les points brillants apparaissent, la bande G du carbone amorphe est décalé vers les hautes fréquences, phénomène observé sur des échantillons exposés et recuits : ceci indique que le carbone amorphe est localement plus organisé. Les points brillants observés peuvent être identifiés à de petites porosités présentes à la surface du matériau.

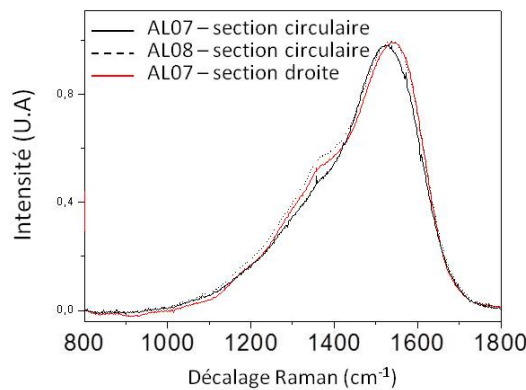


Figure 3.45: Spectre Raman moyen sur différentes zones après implantation : la ligne de base des spectres bruts a été retranchée et chaque spectre normalisé à la bande G amorphe.

Les spectres moyennés des sections droite et circulaire ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) des échantillons AL07 et AL08, obtenus en faisant la moyenne des 288 et 182 spectres mesurés sur ces zones, ont d'autre part été normalisés à l'intensité de la bande G (Figure 3.45). Les spectres résultants sont caractéristiques du carbone amorphe ; on observe toutefois

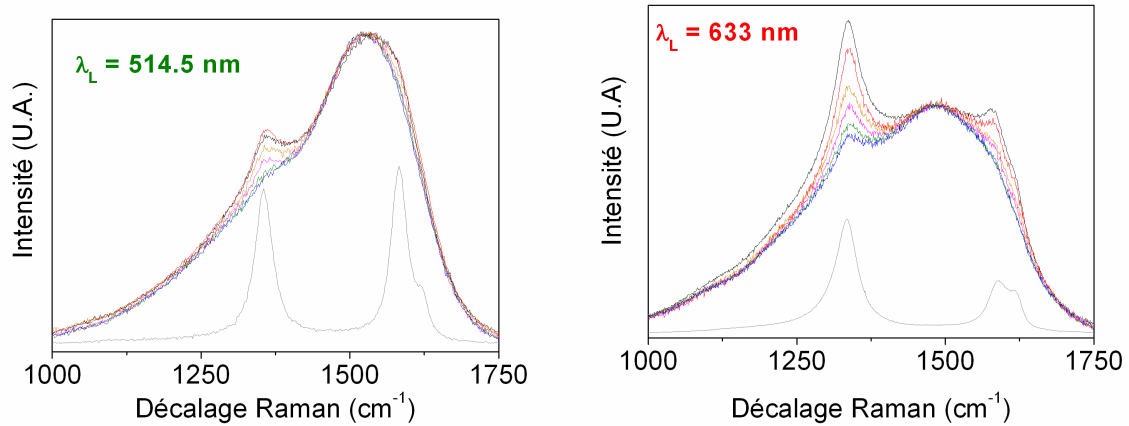


Figure 3.46: Spectres Raman bruts (gris) et normalisés (couleurs) d'échantillons issus de la zone d'érosion du limiteur de Tore Supra : on observe un léger épaulement vers 1320 cm^{-1} sur les spectres à $514,5\text{ nm}$ caractéristique du CFC, qui se manifeste sous forme d'un pic plus conséquent sur les spectres à 633 nm [67]. On observe la variation du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ avec la longueur d'onde du laser utilisé et les effets de résonnance de la bande D [51].

un léger épaulement à 1350 cm^{-1} que l'on pourrait attribuer au signal du CFC situé en dessous de la couche surfacique de carbone amorphisé. On observe que la composante amorphe de la Figure 3.45, relative aux échantillons AL07 et 08, est intense sur le spectre de la Figure 3.43, relatif à l'échantillon FGT1 issu d'une campagne d'implantation précédente; en supposant que la structure du carbone amorphe est la même dans les deux cas (et donc que le coefficient d'absorption du laser est le même), cela signifierait que l'épaisseur de la couche de carbone amorphe est plus importante pour la campagne la plus récente. Ceci peut s'expliquer par la variation des conditions expérimentales, et notamment la fluence totale reçue par l'échantillon qui a été plus importante pour les échantillons étudiés plus récemment (AL08 et AL07).

Le même type d'épaulement, mis en évidence sur nos échantillons implantés en laboratoire, a également été observé dans des échantillons issus de Tore Supra (Figure 3.46). Grâce à des mesures Raman à 633 nm , le signal du CFC se trouvant sous la couche de carbone amorphe est mis en évidence, car cette couche de carbone amorphe absorbe moins qu'à 514 nm . Les épaulements à 514 nm étant très proches, on peut affiner notre estimation de l'épaisseur de la couche amorphisée par comparaison avec les échantillons Tore Supra, où elle était de l'ordre de 30 nm [12, 67].

Une mesure sur la section droite de l'échantillon AL07 au laser 633 nm (Figure 3.47) met en évidence de manière plus marquée l'épaulement visible sur le spectre moyenné

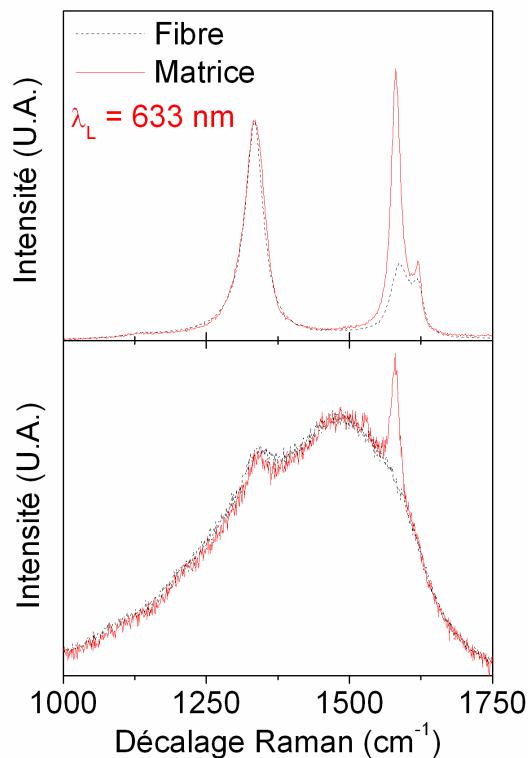


Figure 3.47: Spectres Raman à 633 nm sur deux zones de fibre (en rouge) et de matrice (en gris) de la section droite de AL07 bruts (en haut) et normalisés (en bas) : l'épaule vers 1320 cm^{-1} est plus marqué que sur les spectres moyennés à 514,5 nm, ce qui confirme la présence d'une couche amorphisée en surface similaire à celle des échantillons issus de Tore Supra (voir Figure 3.46).

à 514 nm attribué à la couche amorphisée en surface. Ce résultat confirme la validité de la comparaison avec les spectres obtenus sur des échantillons de Tore Supra, et donc la présence en surface d'une couche saturée en deutérium de l'ordre de 30 nm d'épaisseur.

3.10 Étude complémentaire du deutérium piégé par TDS

Les analyses TDS ont été menées sur deux échantillons de CFC NB31 soumis à la même implantation en deutérium (fluence incidente $1.7 \times 10^{24} \text{ D.m}^{-2}$). L'un d'entre eux (échantillon A) a été analysé tel quel, le second (échantillon B) a été soumis à un polissage manuel à température ambiante sur sa surface d'implantation : on souhaite ainsi éliminer au moins une partie de la composante surfacique du deutérium piégé,

et donc distinguer si les températures de désorption (et donc les liaisons créées en surface et en profondeur) sont distinctes. Le spectromètre a été calibré pour détecter les masses des différents hydrocarbures, de l'hydrogène, du deutérium et de l'oxygène résiduel. Les spectres obtenus sont présentés Figure 3.48.

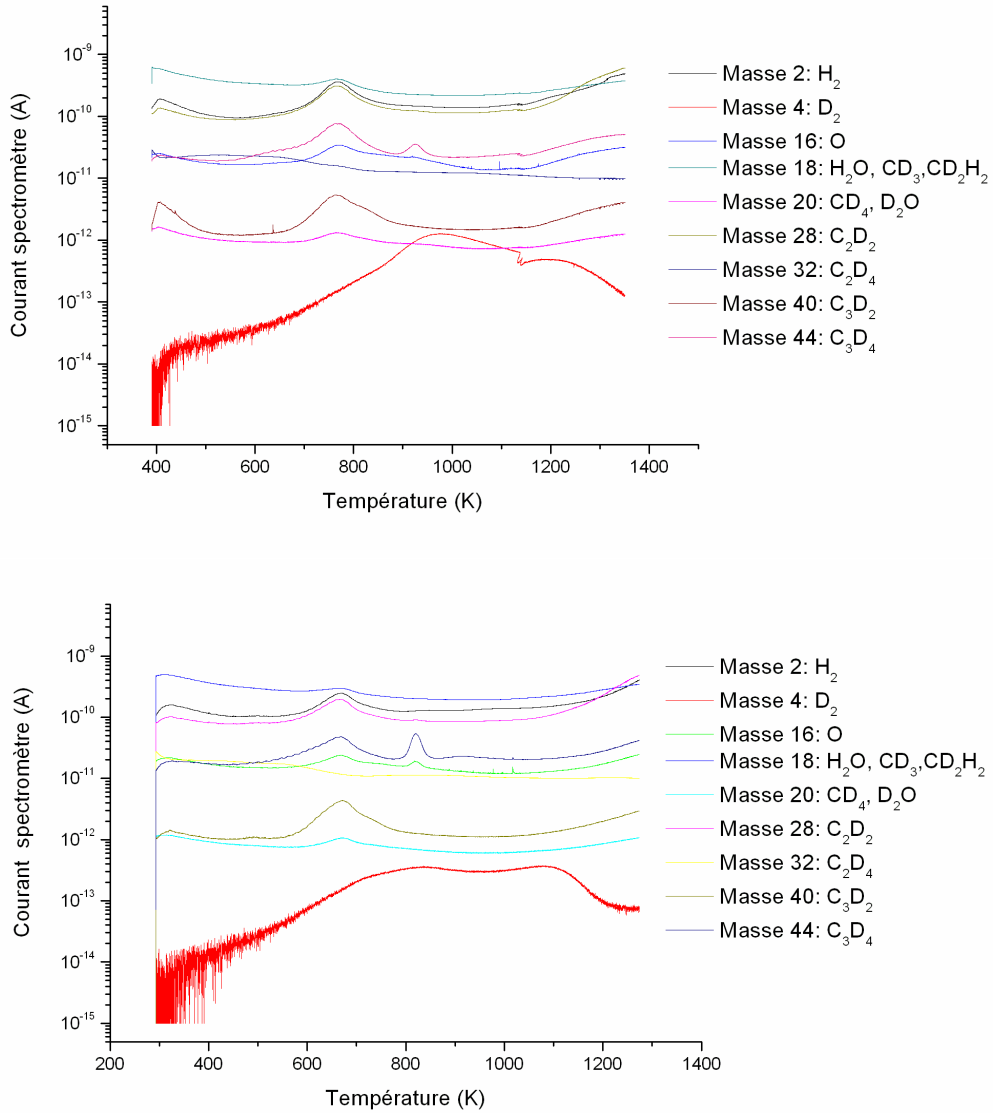


Figure 3.48: Spectres TDS obtenus pour l'échantillon A (en haut) et l'échantillon B poli en surface après l'implantation (en bas).

Le spectromètre de masse a été calibré afin d'obtenir le flux de D_2 désorbé $J(D_2)$ en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ à partir du courant détecté correspondant à la masse 4, $i(D_2)$:

$$J(D_2) = 1.60(\pm 0.09)i(D_2)$$

On constate que de nombreuses espèces sont désorbées ; le courant correspondant à la masse 4, soit au D_2 , est très faible en comparaison de ceux relatifs aux masses 2 (H_2), 18 (H_2O , CD_3 , CD_2H_2) et 28 (C_2D_2 , N_2). On sait que H_2 , H_2O et N_2 sont piégés dans le bâti en métal du dispositif et désorbent de manière conséquente lors des montées en température : en l'absence d'une mesure du bruit lié au dispositif sur ces masses, il est impossible de distinguer la contribution du deutérium désorbé sous ces formes.

Nous pouvons obtenir le flux désorbé en D_2 en fonction de la température de l'échantillon (voir Figure 3.49). On remarque que si jusqu'à 720 K les deux courbes sont extrêmement proches, le large pic de désorption situé à 880 K est à peine visible sur l'échantillon poli en surface, alors qu'il est très important sur l'échantillon non altéré après l'implantation. Ces spectres nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le deutérium désorbe sous forme de D_2 dès de basses températures : il ne s'agit donc probablement pas de liaisons chimiques fortes développées dans le matériau, mais plutôt d'une interaction du deutérium en solution solide avec les défauts microstructuraux du matériau.
- A 1300 K, la majorité (mais non la totalité) du D_2 semble avoir désorbé.
- On observe deux pics de désorption principaux sur les spectres sans et avec polissage : un premier pic à 880 K et un deuxième pic à 1100 K. Nos mesures étant peu bruitées, la vitesse lente de montée en température semble permettre une bonne séparation des pics. On peut penser que ces deux pics indiquent l'existence de deux énergies d'activation pour la désorption de D_2 , donc deux niveaux d'énergie, représentatifs de deux types de liaison de D avec le CFC. Néanmoins, des mesures complémentaires avec des rampes de températures différentes sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.
- Le pic à 880 K varie considérablement entre les deux spectres. Son intensité est plus importante pour l'échantillon non poli, mais surtout son allure est différente : le ratio entre l'intensité du pic à 880 K rapportée à l'intensité du pic à 1100 K est beaucoup plus important pour l'échantillon non poli. La majorité des sites qui ont généré une désorption importante à 880 K ont disparu dans l'échantillon érodé ; ce pic de désorption représente donc probablement la contribution du deutérium surfacique au spectre.
- La variation sur le pic de désorption à 1100 K entre les deux spectres porte quant à elle uniquement sur l'intensité et non sur l'allure. On a légèrement moins de D_2 désorbé à 1100 K, mais notre méthode d'érosion mécanique étant peu précise, il est quasiment certain que lors du polissage nous avons éliminé plus que la première couche surfacique. L'intensité de ce pic étant beaucoup moins diminuée par le processus de polissage que le pic à 880 K, on peut penser que le deutérium qui a désorbé à ces températures se trouve majoritairement dans les couches de l'échantillons plus profondes.

L'intégration du spectre de désorption en fonction du temps permet d'obtenir la quantité de deutérium désorbé sous forme de D_2 (Tableau 3.6). A une fluence incidente légèrement inférieure (1.48×10^{24} D.m⁻²), deux zones de microstructures diffé-

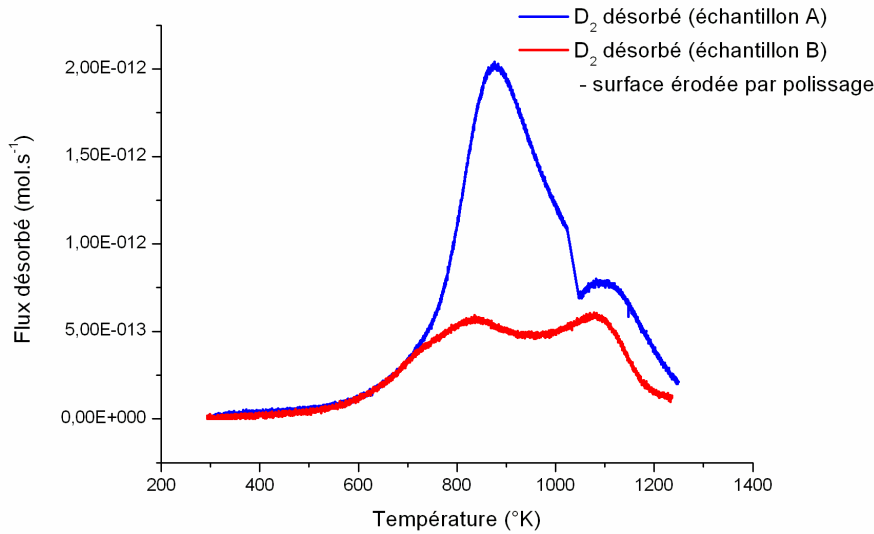


Figure 3.49: Spectres de désorption (rampe de température : 300 K.h^{-1}) du D_2 contenu dans deux échantillons (A et B) soumis à une même implantation (fluence incidente $1.7 \times 10^{24} \text{ D.m}^{-2}$) ; l'échantillon A est analysé tel quel, alors qu'on polit la surface de l'échantillon B afin d'éliminer (une partie de) la composante surfacique.

	Échantillon A	Échantillon B
Quantité de D_2 désorbée par TDS (moles)	7.79×10^{-9}	3.58×10^{-9}
Quantité de D_2 désorbée par TDS (D_2)	4.69×10^{15}	2.16×10^{15}
Fluence désorbée ($\text{D}_2 \cdot \text{m}^{-2}$)	1.90×10^{20}	6.38×10^{19}

Table 3.6: Bilan du deutérium désorbé par TDS

rentes présentait lors de l'analyse NRA des inventaires en deutérium de $9.6 \times 10^{20} \text{ D.m}^{-2}$ et $3.5 \times 10^{21} \text{ D.m}^{-2}$ respectivement. Le deutérium piégé et désorbé sous forme de D_2 ne semble donc représenter qu'une fraction de tout le deutérium piégé dans l'échantillon. Lors de mesures TDS (rampe de montée en température 1 K.s^{-1}) effectuées sur des échantillons de N11 immergés dans Tore Supra (dans des conditions d'implantation différentes donc, notamment en présence de codéposition), le deutérium désorbé sous forme de D_2 représente environ 50 % ($\pm 15\%$) du deutérium piégé. Selon nos estimations, la quantité de deutérium désorbé sous forme de D_2 représente une part bien plus faible du deutérium piégé ($\sim 20\%$) ; il serait cependant extrêmement hasardeux de comparer des valeurs issues de matériaux, conditions d'implantation et dispositifs d'analyse si différents.

3.11 Synthèse de l'étude paramétrique

Les principaux résultats de notre étude paramétrique sont donc les suivants :

- Distinction entre mécanisme de surface (concentration en deutérium élevée et quasi constante quelle que soit la fluence totale implantée) et migration en profondeur (concentrations globalement plus faibles, très variables localement et qui augmentent avec la fluence incidente) ;
- Migration et saturation de la surface quasi instantanées ;
- Rôle majeur de la microstructure du CFC : si en surface le deutérium est réparti de manière homogène, en profondeur il se localise dans les zones d'interstices et de porosités ;
- Modification surfacique : sous l'effet de l'implantation deutérium, une très fine couche du CFC s'amorphise ; cette couche, d'une épaisseur estimée à 30 nm, possède une concentration en deutérium élevée ($D/C \simeq 0.43$) ;
- Différentiation des températures de désorption du D_2 : les spectres TDS de deux échantillons soumis ou non à un polissage en vue de l'érosion de la surface présentent une différence d'allure notable. Le premier pic de désorption à 880 K est considérablement plus étroit et d'intensité élevée lorsque la surface n'a pas été érodée : on peut donc penser que le deutérium piégé en surface désorbe majoritairement à 880 K, alors que le deutérium présent à des profondeurs plus importantes désorbe à 880 K et 1100 K en des proportions similaires. Le deuxième pic à 1100 K a une allure identique sur les deux spectres et une intensité légèrement inférieure sur le spectre de l'échantillon poli, que l'on peut attribuer à une élimination par polissage d'une fraction du deutérium volumique.

4 Discussion et mise en perspective des résultats obtenus : vers un modèle de comportement du deutérium

4.1 Mécanisme de surface

On a observé grâce aux analyses NRA in situ qu'on retrouvait sur tous les profils en deutérium dans les échantillons implantés une concentration surfacique constante d'environ 2×10^{21} D.m⁻² (voir 3.5). Cependant, la résolution minimale de la couche surfacique calculée par ResolNRA nous impose de déclarer une épaisseur de la première couche de l'ordre de 1 μ m : il est donc impossible de distinguer, à cette énergie de faisceau d'analyse et dans ces conditions, la composition d'une couche surfacique plus fine.

Cette limitation analytique ne correspond très probablement pas à un phénomène physique réel : cette première couche de 1 μ m représente sans doute la contribution d'un ensemble de couches plus fines et dont les compositions varient, et nos profils ne sont pas représentatifs de l'évaluation réelle de la concentration en proche surface. J. Roth et al. [68] présentent les mêmes réflexions : ils considèrent que la concentration surfacique en deutérium pourrait être plus importante que celle estimée par NRA du fait de la rugosité du CFC et des limitations de la résolution en profondeur.

L'observation visuelle de nos échantillons tend à confirmer la modification de la structure en surface : d'une face lisse, polie et brillante avant l'implantation, on passe à une surface qui semble noircie et mate comme on peut le voir sur la Figure 4.1.

Des images SEM réalisées sur des échantillons de NB31 avant et après exposition à des ions deutérium à 200 eV à une fluence de 1.5×10^{24} D.m⁻² à température ambiante [69], soit des conditions comparables à celles de nos analyses, confirment notre observation à l'œil nu : la structure du CFC apparaît comme clairement modifiée par l'implantation en deutérium, la surface des fibres sectionnées apparaît comme lissée et on observe des dépôts dans les porosités (Figure 4.2).

Les analyses μ Raman nous permettent d'affiner cette première approximation obtenue par NRA : l'apparition d'une structure amorphe en surface, riche en deutérium,

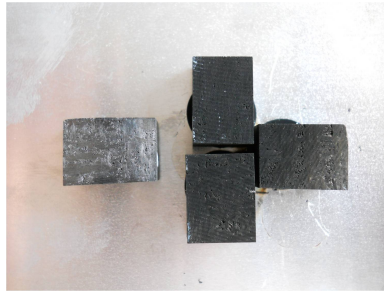


Figure 4.1: Échantillons de CFC NB31 issus des phases de test du dispositif d'implantation avant (à gauche) et après (à droite) l'implantation.

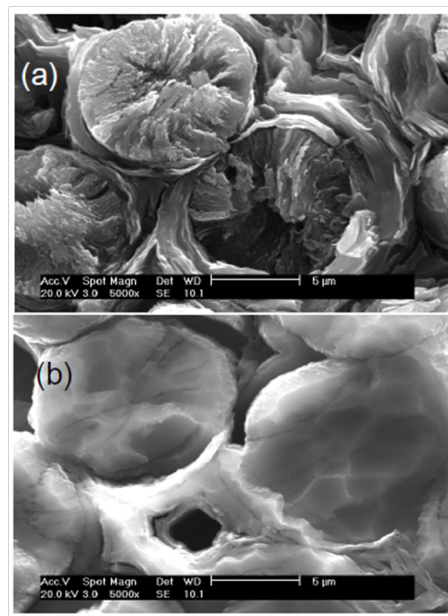


Figure 4.2: Images MEB d'un échantillon de CFC NB31 avant (a) et après (b) implantation à température ambiante d'ions deutérium à 200 eV à une fluence de 1.5×10^{24} D.m⁻² [69].

sur les spectres post campagne, peut être rapprochée de ce qui fût observé sur les échantillons issus de Tore Supra. Par analogie entre les spectres Raman, on estime que la couche surfacique très riche en deutérium a dans notre cas une épaisseur de l'ordre de 30 nm, valeur qui avait été obtenue par des mesures supplémentaires sur les échantillons de Tore Supra.

La question se pose quant à la cause de cette couche amorphisée à la surface du matériau : s'agit-il d'une conséquence de l'implantation (et donc irradiation) ionique dans le matériau à des fluences élevées, ou des processus de codéposition C-D (qui créent des couches amorphes) entrent-ils en jeu ? Le logiciel TRIM nous permet d'estimer les dommages et le taux d'érosion des éléments du matériau par le flux incident en deutérium à 350 eV. Le taux d'érosion du carbone par le deutérium

incident est faible (0.02 atomes par ion incident); par contre, pour une fluence reçue de 10^{24} D.m⁻², on estime l'endommagement du matériau (de densité 9.3×10^{28} atomes.m⁻²) à 1×10^{30} lacunes.m⁻² sur la couche implantée (0-9 nm). Ainsi, dès une fluence d'implantation de 10^{21} D.m⁻², on crée autant de lacunes qu'il y a de sites dans le matériau. Il est donc très probable que l'amorphisation constatée de la couche surfacique soit liée aux dommages créés dans la structures par le faisceau d'implantation.

L'exploitation de l'ensemble des spectres NRA obtenus a été reprise en tenant compte de cette hypothèse : une couche amorphisée saturé en deutérium ($\frac{D}{C} = 0.47$, soit $\frac{D}{C+D} \approx 0.3$) d'une épaisseur de l'ordre de 30 nm est imposée à la surface de l'échantillon.

La nouvelle distribution des couches de chaque échantillon analysé et leur composition s'est donc faite selon une contrainte principale : la première couche en surface a une composition fixée de 30% de deutérium et 70% de carbone. L'épaisseur de cette couche varie afin de faire correspondre la simulation au spectre expérimental traité. Les 2-3^{èmes} couches suivantes sont modifiées du fait de la présence de la couche surfacique saturée en deutérium par rapport au traitement originel. On peut noter sur la Figure 4.3 que l'épaisseur de cette couche surfacique très riche en deutérium varie entre 18 et 33 nm sur l'ensemble des échantillons étudiés. Cependant, pour des fluences élevées, la plage de variation se réduit et la valeur de 30 nm apparaît comme une bonne approximation. Remarquons de plus que les valeurs les plus faibles d'épaisseur de la couche saturée, de 18 à 20 nm, ont été obtenues pour les échantillons étudiés lors des premières campagnes d'implantation, lors desquelles le flux en deutérium était plus faible.

Une amélioration notable des fits entre spectre simulé et spectre expérimental est apparue lors de ce deuxième jeu de traitement des données : en effet, malgré une calibration en énergie de notre simulation réalisée à basse et haute énergie et satisfaisante sur le ¹³C, générant des protons dont l'énergie est très proche de ceux générés par le deutérium surfacique, nous avons auparavant plusieurs canaux d'écarts entre pic simulé et pic expérimental correspondants au deutérium de surface. En faisant l'hypothèse d'une couche surfacique très fine et très riche en deutérium, cet écart s'est considérablement réduit comme on peut l'observer Figure 4.4 : de 3-4 canaux d'écarts sur le pic du deutérium surfacique, on passe à 1-2 canaux d'écart. Une seule exception est observée pour les échantillons soumis à une implantation à l'air : dans ces cas, le fit est meilleur lorsqu'on respecte la résolution minimale calculé par ResolNRA. Cette amélioration conséquente du fit pose la question de la validité de la résolution minimale surfacique calculée par le logiciel : la résolution de la technique serait-elle meilleure que ce qui était espéré? En d'autres termes, peut-on extraire des spectres NRA plus d'informations que nous ne l'escomptions? Des travaux sont actuellement menés à Garching par les concepteurs et utilisateurs de SimNRA et ResolNRA afin de spécifier les conditions d'utilisation des épaisseurs minimales de couche.

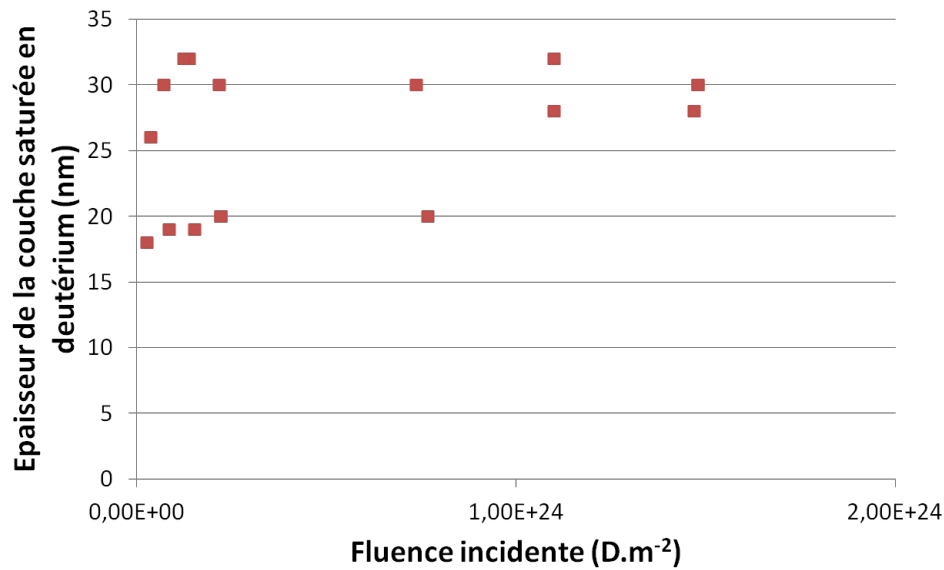


Figure 4.3: Épaisseur de la couche saturée en deutérium (i.e. $\frac{D}{C+D} = 30\%$) des différents échantillons étudiés en fonction de la fluence incidente reçue.

4.2 Caractérisation de la migration profonde

L'hypothèse émise sur le deutérium surfacique entraîne une variation du deutérium piégé en profondeur, c'est-à-dire celui qui n'est pas contenu dans cette première couche amorphe et saturée; l'intégration du deutérium profond sur les nouveaux profils obtenus est présentée Figure 4.5.

On observe toujours une tendance à l'augmentation du contenu en deutérium profond avec la fluence incidente, ainsi qu'une dispersion importante des données. Du fait de ce dernier point, il est difficile de définir une loi de variation du deutérium profond en fonction de la fluence incidente; néanmoins, on remarque qu'une augmentation de la rétention en profondeur selon $\phi^{0.5}$ semble cohérente. Roth et al. [68] ont montré que l'inventaire deutérium dans divers CFC implantés par faisceau d'ions ou par exposition à un plasma augmentait avec la racine carrée de la fluence incidente ϕ . Dans notre cas, il s'agit de l'inventaire en deutérium profond : on peut penser que cette différence (inventaire total dans un cas, inventaire profond dans l'autre - le nôtre) est liée aux techniques d'analyses distinctes utilisées pour réaliser ces inventaires, la TDS étant une technique globale, tandis que la NRA ne nous permet pas d'accéder à des profondeurs supérieures à 11 μm et son caractère local la rend plus sensible aux effets des hétérogénéités microstructurales.

Selon [71], l'inventaire deutérium obtenu par analyse NRA sur les 10 premiers microns représente 10% du total obtenu par TDS : les auteurs supposent que cette différence considérable est liée au fait que la migration du deutérium dans le CFC est en fait bien supérieure à ces 10 μm analysés, et qu'elle doit être supérieure à

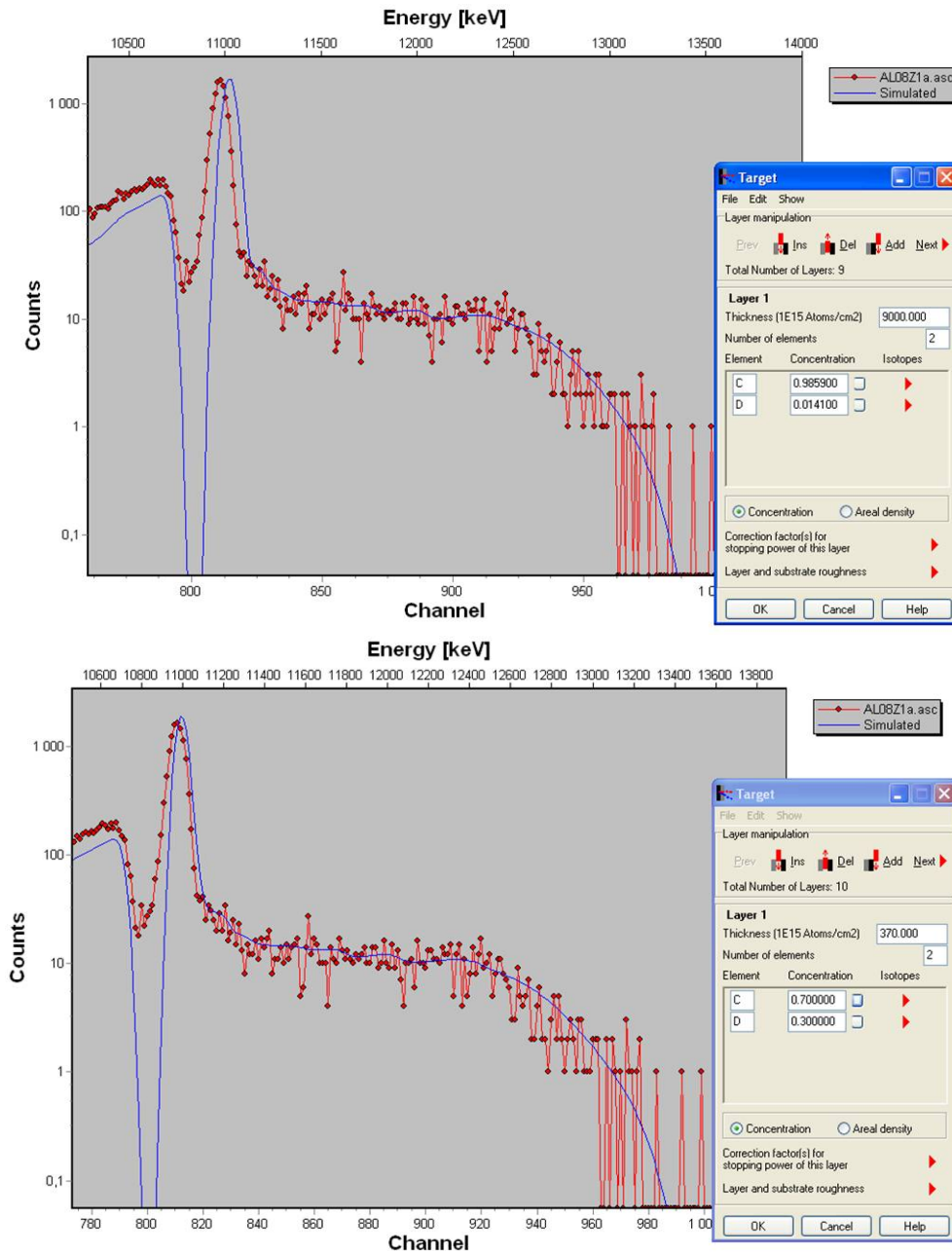


Figure 4.4: Amélioration du fit entre spectre expérimental (en rouge) et spectre simulé (en bleu) : en haut, l'exploitation respectant la résolution maximale calculée par ResolNRA ($\sim 1 \mu\text{m}$); en bas, l'exploitation selon l'hypothèse d'une couche surfacique saturée très fine ($\sim 30 \text{ nm}$).

100 μm . Nos analyses de sections post-mortem ont montré qu'on retrouvait bien du deutérium en profondeur jusqu'à 200 μm et confirment donc cette hypothèse (voir 3.8 et Figure 3.37).

On peut ainsi estimer sans risque que l'inventaire obtenu via nos analyses NRA est

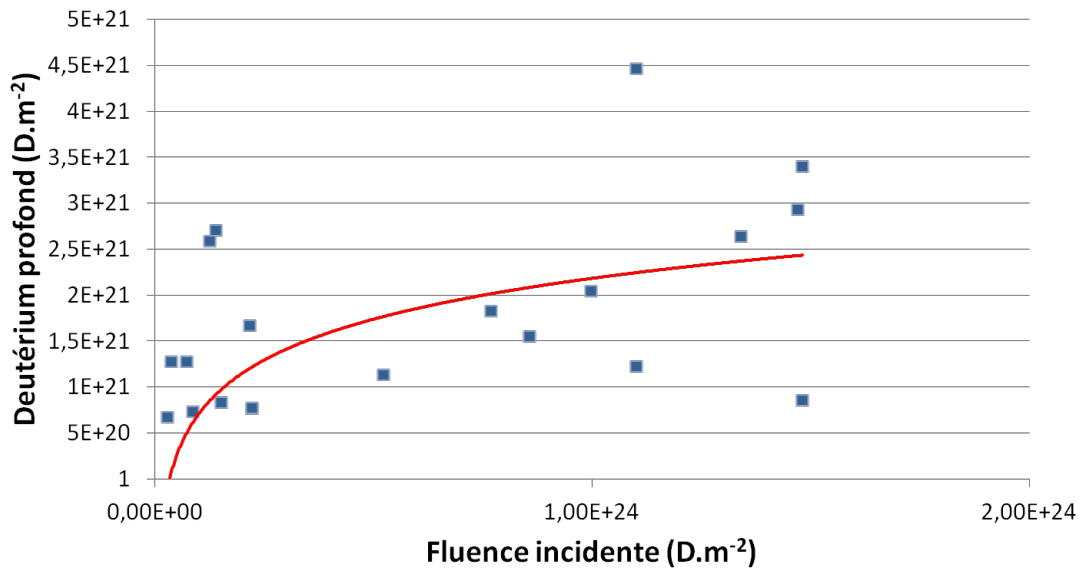


Figure 4.5: Contenu en deutérium profond des échantillons étudiés en fonction de la fluence incidente reçue ϕ (en bleu) : nos mesures semblent suivre $\phi^{0.5}$ (en rouge).

loin d'être exhaustif, car seule une partie du deutérium profond est détectée (correspondant à la couche 0-11 μm). Sur cette partie de l'échantillon, on a vu que la contribution surfacique est très importante : cette contribution quasi-constante élevée, sur des données déjà relativement dispersées, peut occulter le rapprochement avec une loi de variation selon la fluence reçue. Étudier le contenu en deutérium profond permet de s'affranchir de cette composante, et de distinguer plus clairement l'évolution en fonction de la fluence reçue ; la contribution surfacique apparaissant clairement comme quasi constante à travers l'ensemble des échantillons et des conditions expérimentales étudiés, l'augmentation de la rétention avec la fluence est bien liée à l'augmentation de la quantité de deutérium profond, et il est logique d'étudier la dépendance de ce dernier à la fluence incidente.

Un tel problème ne se pose pas pour l'inventaire total obtenu par TDS, puisqu'il se fait véritablement sur l'ensemble du volume de l'échantillon : la quantité de deutérium piégée en surface est alors faible face à l'ensemble du deutérium piégé, et la variation de l'inventaire selon la fluence incidente suit celle du deutérium profond.

Les études menées sur les échantillons du limiteur de Tore Supra après la campagne DITS permettent une comparaison entre les inventaires deutérium obtenus par NRA et TDS (Figure 4.6). Sur les échantillons issus des zones d'érosion, on constate un écart entre les inventaires TDS et NRA (face plasma et toroidal gap), cependant il est généralement faible et on considère que les résultats obtenus par les deux techniques sont en bon accord. Des mesures TDS complètes sur nos échantillons permettant de réaliser un inventaire deutérium permettraient de confirmer l'hypothèse émise.

Ainsi, nos résultats semblent corroborer l'augmentation du contenu en deutérium

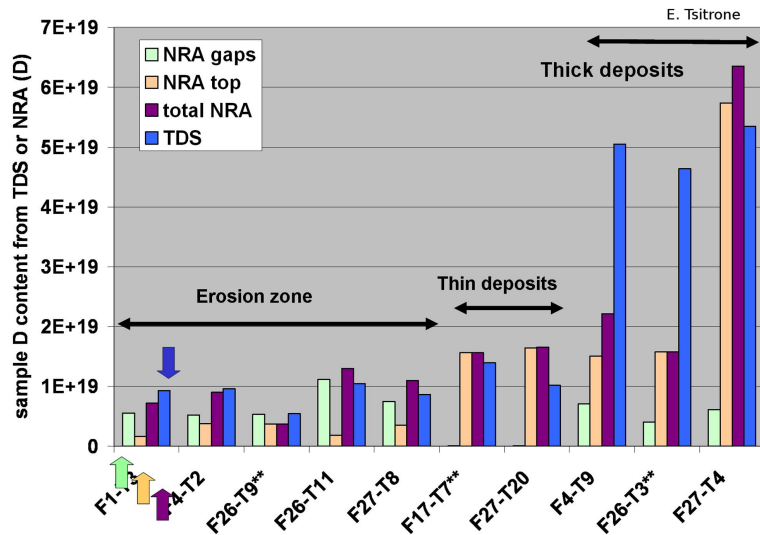


Figure 4.6: Comparaison des inventaires deutérium obtenus par NRA et TDS sur des échantillons de CFC N11 issus de la campagne DITS sur Tore Supra [70].

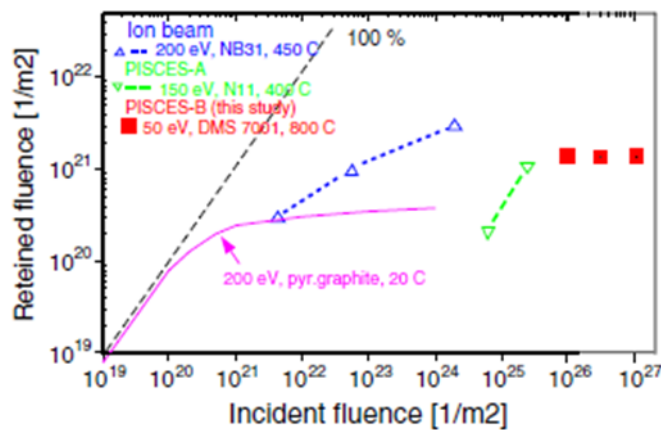


Figure 4.7: Inventaire deutérium mesuré par TDS en fonction de la fluence incidente sur les échantillons implantés dans PISCES-B et comparaison avec des résultats issus d'études précédentes [71].

selon $\phi^{0.5}$, et donc une absence de saturation en deutérium du CFC, contrairement à ce qui est observé dans le graphite [68]. Cependant, des études menées à haute fluence sur des CFC exposés à un plasma deutérium dans l'installation expérimentale PISCES-B [71] vont à l'encontre de cette loi : une saturation du CFC en deutérium est observée pour des fluences élevées (10^{26} - 10^{27} D.m⁻²), comme on peut l'observer sur la Figure 4.7 représentant l'inventaire deutérium obtenu par TDS en fonction de la fluence incidente. La saturation observée est de 1.4×10^{21} D.m⁻² : une extrapolation au diverteur carbone d'ITER (50 m²) équivaldrait à la rétention de 7×10^{22}

atomes de tritium, soit 0.3 g, ce qui est très inférieur à la limite de 700 g imposée pour des raisons de sécurité. La majorité de l'inventaire tritium dans ITER est dû à la présence de couches codéposées, mais celles-ci peuvent être éliminées et ne représentent donc pas un souci majeur à long terme. J. Roth et al. [68] observaient quant à eux une absence de saturation pour des valeurs de fluence similaires (2×10^{26} D.m⁻²) pour du CFC N11 exposé au plasma dans PISCES-A (Figure 4.7). La confirmation de cette saturation ouvrirait de nombreuses possibilités pour l'utilisation du carbone ; de nouvelles mesures sont nécessaires, mais malheureusement de telles fluences sont hors d'atteinte dans notre dispositif.

4.3 Autres paramètres

Nous avons présenté ci-dessus les caractéristiques principales connues du mécanisme de saturation de la surface et de la migration en profondeur du deutérium : les principaux paramètres qui entrent en jeu dans ces processus sont la fluence incidente et la microstructure du matériau. Néanmoins, ces résultats ne sont valables que pour les conditions expérimentales dans lesquelles nous les avons obtenus : énergie d'implantation ~ 350 eV, température ambiante, mesure des profils in-situ. Pour une compréhension globale des mécanismes mis en jeu, il nous faut évaluer en quoi ces conditions expérimentales ont eu une influence sur notre étude. De par la nature des tokamaks, où les variations des conditions aux parois peuvent être de grandes amplitudes, où l'accès aux échantillons en temps réel est difficile ce qui entraîne souvent un délai entre une interaction et son analyse, il paraît important d'évaluer les tendances d'impacts des différents paramètres que sont l'énergie et le flux d'implantation, le temps de stockage et la température.

► Energie d'implantation

Notre énergie d'implantation a très légèrement varié au cours des différentes campagnes autour de 350 eV. L'impact logique d'une augmentation de l'énergie est tout d'abord une augmentation du profil d'implantation du deutérium dans le CFC ; on peut s'interroger sur l'impact sur le profil de migration de cette implantation plus profonde. L'étude menée par Haasz et al. [72] indique que dans du graphite, la saturation se produit en premier lieu à la profondeur d'implantation avant de s'étendre jusqu'à la surface ; le taux de saturation H/C=0.4 apparaît comme indépendant de la microstructure carbonée avant implantation (ce qui nous permet de considérer que ces résultats peuvent s'appliquer à la surface des CFC) et de l'énergie d'implantation. Cette conclusion est la même que celle obtenue par Bergrambekov et al. ([73]) : pour le graphite et les CFC étudiés, la valeur de saturation surfacique est indépendante de l'énergie de l'ion incident (100-1000 eV). Enfin, l'implantation d'hydrogène à 1keV dans du graphite HPG99 [74] donne lieu à une saturation de la couche surfacique de 2×10^{21} D.m⁻² pour des fluences supérieures à 10^{22} D.m⁻²,

une valeur identique à la nôtre. On peut donc estimer que l'énergie d'implantation a uniquement joué sur l'épaisseur de la couche saturée.

► Flux d'implantation

Nous n'avons pas constaté d'impact quantifiable du flux d'implantation sur la rétention du deutérium, si ce n'est une épaisseur de la couche amorphe et saturée en deutérium moins importante ; néanmoins, cet aspect est fortement lié à notre hypothèse de travail et demande à être confirmé par des mesures dédiées. L'étude par MET de lames FIB issues de nos échantillons est envisagée. Pisarev et al. [75] ont implanté des échantillons de différents types de CFC (dont du NB31) à une fluence totale de 4.5×10^{23} D.m⁻² via une large plage de flux d'implantation (de 0.5 à 3.5×10^{20} D.m⁻².s⁻¹) : aucune tendance de variation particulière de rétention du deutérium n'a pu être mise en avant, confirmant nos conclusions.

► Température de la surface de l'échantillon lors de l'implantation

Un paramètre important et souvent étudié est la température de la surface de l'échantillon lors de l'implantation. Faute d'un système de mesure et de contrôle de la température, nous avons évalué l'impact de la température sur le mécanisme de rétention via des études post-mortem, soit différents recuits en température (1 à 2h à 500 K) sur plusieurs échantillons. Nous avons pu observer une diminution conséquente et globale (en surface comme en profondeur) de la quantité de deutérium piégé : 30 à 50% du deutérium piégé (sur la profondeur analysée, à savoir jusqu'à 11 μm) est désorbé lors du recuit.

Ces résultats sont confirmés par d'autres études :

- un échantillon recuit (lors d'une analyse TDS) et soumis à une analyse NRA avant et après ce recuit voit son contenu en deutérium diminuer de 70% (Figure 4.8) ;
- l'augmentation de la température de surface de l'échantillon [68] de 463 K à 953 K lors de l'implantation en deutérium a pour impact la diminution du contenu global en deutérium d'un ordre de grandeur.
- lorsque la température d'un échantillon graphitique augmente lors de l'implantation en deutérium, on observe une diminution de la valeur de saturation de la surface ([72, 74]) : par exemple, on observe une baisse du ratio H/C de 0.4 à température ambiante à 0.3 à 470 K.
- la réalisation de nouvelles analyses TDS sur des échantillons issus de la campagne DITS montre que la thermodésorption est quasi nulle, et donc que la grande majorité du deutérium a désorbé lors de la première analyse TDS.

Une augmentation de la température, pendant ou après l'implantation, se traduit par donc par une diminution de la quantité de deutérium piégé. L'inventaire deutérium diminue lors d'une augmentation de la température.

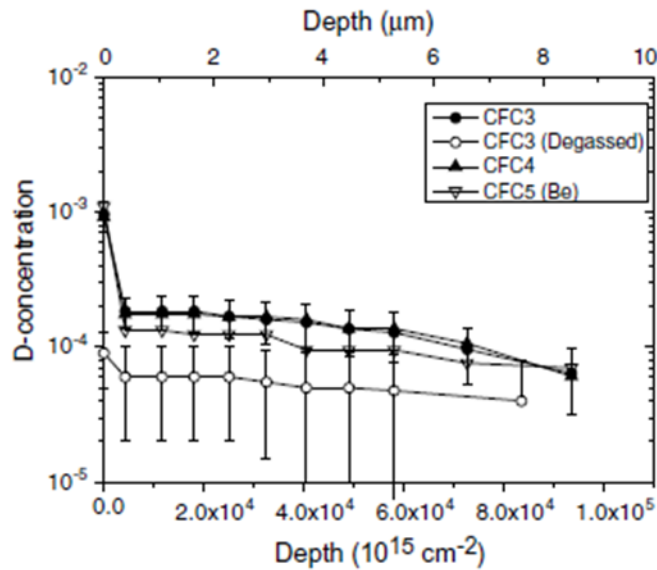


Figure 4.8: Profils de plusieurs CFC implantés à différentes fluences (5×10^{26} D.m⁻² pour le CFC3, 1.1×10^{27} D.m⁻² pour le CFC4, 1×10^{26} D.m⁻² d'un plasma mixte D-Be pour le CFC5) obtenus par NRA ; le CFC3 (degassed) a été soumis à un recuit en température lors d'une analyse TDS [71].

► Temps de stockage

Enfin, l'impact du temps de stockage a été estimé ; ce facteur est important car de nombreuses études ont été réalisées plusieurs semaines, voire mois après l'implantation, et une comparaison avec des résultats in-situ ne peut se faire qu'en estimant l'évolution du deutérium lors du stockage intermédiaire des échantillons. Nous avons évalué l'impact du stockage sous vide pour des durées allant de quelques jours à une semaine : une légère désorption globale (en surface comme en profondeur) est observée, entre 4 et 9%. D'autres auteurs ont estimé l'influence du stockage à l'air d'échantillons implantés sur de plus longues périodes :

- le stockage à l'air durant 2 à 15 jours d'échantillons implantés avant de réaliser des mesures par TDS ne cause qu'une désorption négligeable du deutérium piégé dans les échantillons [75] ;
- le stockage à l'air de 4 à 8760 h (~1 an) d'un échantillon de CFC NB31 montre que la teneur surfacique en deutérium diminue nettement lorsque le temps de stockage augmente, tandis que dans les zones plus profondes (>10 μm) la diminution de la quantité de deutérium piégé est plus faible, voire celle-ci augmente légèrement (Figure 4.9). Toutefois, du fait des marges d'erreurs assez importantes à ces profondeurs, il est hasardeux d'en déduire qu'une migration a eu lieu lors du stockage.

Ainsi, le temps de stockage ne favorise pas la migration en profondeur du deutérium ; au contraire, on a de légères pertes par désorption, et les spectres obtenus quelques temps après l'implantation sous-estiment légèrement la quantité de deutérium ini-

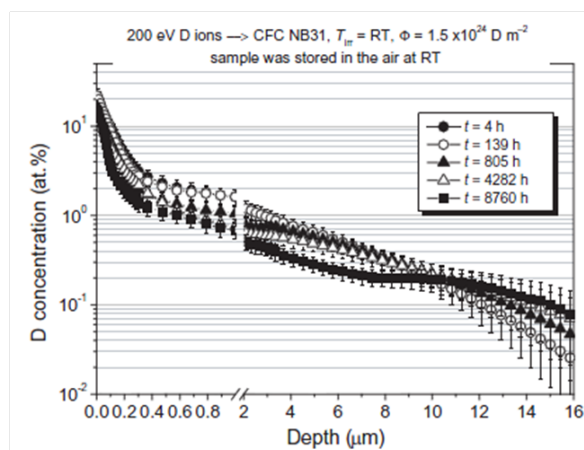


Figure 4.9: Évolution du profil de rétention en deutérium d'un échantillon de CFC NB31 irradié par du deutérium à 200 eV à une fluence totale de $1.5 \times 10^{24} \text{ D.m}^{-2}$ [69].

tialement présente dans le matériau.

4.4 Vers un modèle de migration

4.4.1 La diffusion thermique

A présent que différents paramètres ont été étudiés, la synthèse de leurs impacts respectifs pourrait permettre de développer un modèle prédictif du comportement du deutérium dans les CFC. Le premier modèle considéré historiquement fût celui de la diffusion thermique.

Du fait de la concentration surfacique quasi-constante observée, c'est le modèle de diffusion dans un demi-espace avec hypothèse de concentration surfacique constante qui nous semblait le mieux à même de correspondre au mécanisme observé. Celui-ci prévoit que la concentration C à la profondeur x est liée à la concentration surfacique fixe C_s , à la diffusivité de l'hydrogène dans le matériau D et au temps t :

$$C(x) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

On a alors : $M(t) = 2C_s \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$ où $M(t)$ est le nombre total de particules diffusant dans le solide par unité de surface à l'instant t .

Si l'on considère que la concentration surfacique C_s est de $2 \times 10^{21} \text{ D.m}^{-2}$, selon une diffusivité à 370 K de $6 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [21], on obtient le type de profil présenté Figure 4.10.

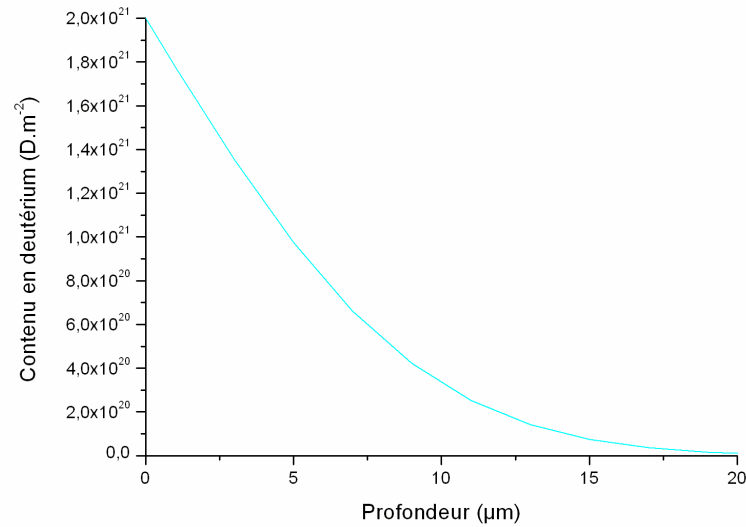


Figure 4.10: Profil de diffusion du deutérium estimé selon le modèle de diffusion avec concentration surfacique constante pour une implantation de 5 jours (t) avec concentration surfacique constante de 2×10^{21} D.m⁻².

Afin de tester la validité d'un tel modèle, nous avons simulé les profils en deutérium correspondants à deux échantillons implantés respectivement 32h et 59h et analysés par NRA (Figure 4.11). En comparant profils simulés et profils expérimentaux, on constate que le modèle ne permet pas de représenter la baisse brutale de la concentration en deutérium dans les couches surfaciques peu profondes (1-7 µm), d'où une surestimation importante (d'un facteur 2.5) de l'inventaire total en deutérium. La distinction entre mécanisme de surface et migration en profondeur n'est pas visible dans les profils de diffusion.

Ainsi, les profils de diffusion thermique ne reproduisent pas de manière satisfaisante nos profils expérimentaux, où on observe clairement une marche brutale entre la teneur surfacique et une queue de migration en profondeur (au delà de 1 µm). On a vu au 3.8 que les sites de localisation préférentielle du deutérium se trouvaient à la surface des porosités : on peut supposer que la migration se fait par un phénomène de court-circuit, où le deutérium migre dans les porosités ouvertes jusqu'à se fixer en un site.

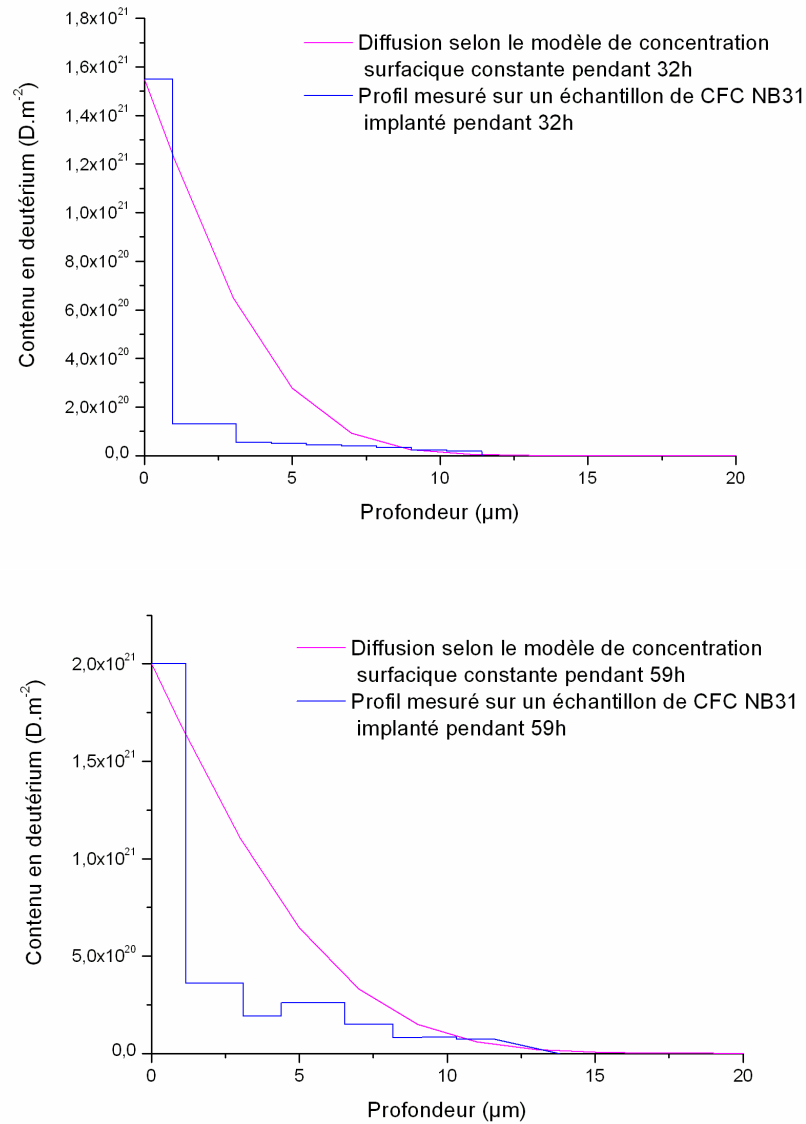


Figure 4.11: Profils de deutérium simulé via le modèle de concentration surfacique constante (en rose) et obtenu expérimentalement par NRA (en bleu) : en haut se trouvent les profils obtenus pour un échantillon implanté pendant 32h, en bas se trouvent les profils obtenus pour un échantillon implanté pendant 59h.

4.4.2 Comparaison avec un modèle global du comportement de l'hydrogène dans les PFM

4.4.2.1 Présentation du modèle

La diffusion thermique ne pouvant expliquer la migration constatée du deutérium, la mise en place d'un autre modèle est nécessaire. Un modèle multi-échelles de comportement du deutérium dans les PFM, dont la version la plus récente est le modèle HIIPC [76], est développé depuis une dizaine d'années par plusieurs équipes couplant modélisation, codes de calcul et résultats expérimentaux. Il vise à faire le lien entre les codes de calcul des trajectoires des particules du plasma et les différentes interactions constatées au niveaux des matériaux de la première paroi. Ce modèle se compose de trois modules :

- le module de calcul de température : le comportement de l'hydrogène face aux matériaux de première paroi dépendant fortement de la température de la surface, ce module calcule la distribution en température de la paroi en fonction des flux de particules ;
- le module métallique, visant à reproduire le comportement de l'hydrogène dans le béryllium et le tungstène ;
- le module des matériaux poreux, qui s'attache plus particulièrement aux CFC et aux couches co-déposées à la surface des matériaux.

Ce dernier module considère le CFC comme un ensemble de granules, certaines issues de la codéposition et d'autres représentant la structure du matériau, et distingue les comportements à la surface et à l'intérieur de chaque granule. Deux zones géométriques distinctes sont définies : d'une part, la région surfacique qui fait face au plasma, dont l'épaisseur est la profondeur d'implantation ($<0.1 \mu\text{m}$) ou l'épaisseur de la couche codéposée selon l'échantillon considéré ; d'autre part, la région profonde, définie comme un système composé de grains graphitiques et de porosités. Les grains mesurent quelques micromètres, les porosités qui les séparent une fraction de micromètre ($\sim 0.1 \mu\text{m}$). Ces grains graphitiques sont eux-même formés de microcrystallites graphitiques et de micro porosités. Un schéma de ce processus de génération multi-échelle du matériau ainsi que les différents modes de calculs du transport de l'hydrogène dans chaque sous-structure est présenté Figure 4.12.

Au sein d'un cristallite, le modèle se base sur des expériences montrant que quel que soit l'isotope de l'hydrogène considéré, il y a deux voies de diffusion, une première à basse énergie d'activation et basse fréquence de saut et une deuxième à énergie d'activation élevée et fréquence de saut importante. Leurs valeurs sont présentées dans le Tableau 4.1 .

La diffusion intra-cristallite étant traitée, on s'intéresse aux autres processus à l'œuvre au sein d'une granule de graphite composée de plusieurs cristallites : la diffusion à la surface d'un cristallite (énergie d'activation : 0.9 eV), le dépiégeage (énergie d'activation : 2.6 eV), la migration en profondeur (énergie d'activation : 2.67 eV), et la désorption (énergie d'activation : 1.91 eV). On observe que la migra-

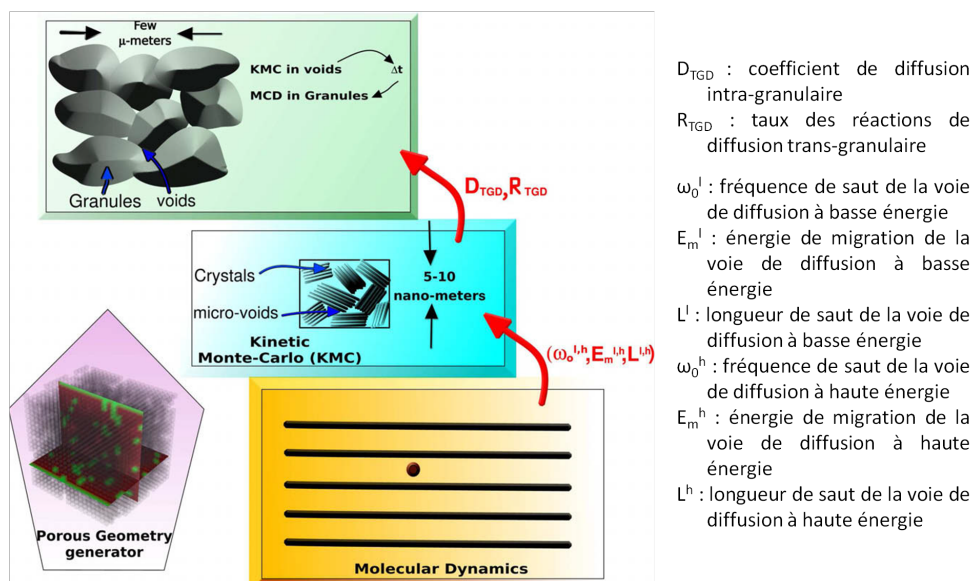


Figure 4.12: Schéma de fonctionnement du modèle multi-échelles : on génère dans un premier temps des cristallites graphitiques (50-100 Å) au sein desquels les lois de la dynamique moléculaire (MD) s'appliquent pour le transport de l'hydrogène entre les plans de graphène (caractéristiques : ω_0 , E_m , L). Chaque granule (\sim quelques μm) est composée d'un ensemble de cristallites, orientés de manière aléatoire, et de micro porosités (5-10 Å). Du fait du nombre important d'atomes dans une granule, on utilise une diffusion de Monte-Carlo (MCD) pour simuler le transport de l'hydrogène en son sein au niveau macroscopique, basé sur les caractéristiques de transport calculées par cinétique de Monte-Carlo (KMC) au niveau mésoscopique. Le matériau souhaité est composé au niveau macroscopique d'un ensemble de granules et de porosités ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) où le transport est calculé par cinétique de Monte-Carlo [77, 78].

tion en profondeur et le dépiégeage de la granule ont quasiment la même énergie d'activation élevée. Ainsi, les joints de grain représentent des barrières de diffusion.

Afin de représenter au mieux la structure complexe du matériau étudié, l'utilisateur doit entrer les données suivantes afin d'adapter la géométrie et les caractéristiques de la structure ainsi formée aux différentes échelles [74] :

- l'épaisseur de l'échantillon, L ;
- le rayon moyen de grain, r_g ;
- l'aire de la surface BET, S_{BET} ;
- la densité du matériau, ρ ;
- le taux de porosité, ϵ .

Les valeurs utilisées dans le modèle pour ces différents paramètres sont présentées dans le Tableau 4.4.2.1.

E_m^l	0.0148 eV
ω_0^l	$6.8 \times 10^{12} / \sqrt{m} \text{ s}^{-1}$, m étant la masse de l'isotope considéré
E_m^h	0.27 eV
ω_0^h	$2.74 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Table 4.1: Paramètres des deux voies de migration au sein d'un crystallite [79]

Paramètre	Valeur utilisée	Source
ρ	2 g.cm^{-3}	Mesures
ϵ	10%	Mesures
L	20 mm	Mesures
S_{BET}	$0.5 \times 10^3 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$	Estimation
r_g	1	Estimation

Table 4.2: Propriétés et données structurales utilisées [74].

4.4.2.2 Confrontation des résultats expérimentaux avec les comportements attendus dans ce modèle

Attachons nous tout d'abord à comparer le traitement de la surface implantée (on considère alors dans le modèle qu'on se trouve en absence de codéposition). Dans nos expériences, nous avons pu constater que la teneur surfacique en deutérium est quasi constante après plusieurs heures de stockage : il ne s'agit donc pas d'un équilibre implantation/désorption ou recombinaison, conformément à ce que prévoit le modèle.

Lorsque la saturation locale en deutérium est atteinte, des études expérimentales observent que tout dépôt d'un hydrogène supplémentaire entraîne la libération d'un atome piégé en surface ([80]) ; ce flux de réémission cesse dès l'arrêt de l'implantation. Ainsi, la présence d'une couche saturée modifie l'interaction carbone-hydrogène en surface, puisqu'elle génère un flux de réémission qui pourra alimenter les porosités ouvertes, ce qui est considéré dans le modèle.

Au sujet de la migration profonde du deutérium dans le CFC, nos résultats, et notamment le couplage NRA/ μ tomographie X, confirment les études post-mortem préexistantes selon lesquelles les zones de localisation préférentielle du deutérium se trouvent à la surface des porosités [77]. Dans le modèle, pour des températures inférieures à 900 K, l'énergie d'activation de la diffusion de surface (0.9 eV) est bien plus faible que les énergies d'activation des deux sites de piégeage identifiés dans les crystallites, à savoir les carbones de surface des crystallites présentant des valences disponibles (2.6 eV) et les sites interstitiel du réseau cristallin (4.6 eV) [81]. Ainsi, lorsque la température est inférieure à 900 K, la majorité du transport de l'hydrogène est dû à une diffusion à la surface des interfaces grains/porosités au sein d'une même granule [78]. A titre d'exemple, pour des crystallites de 5 nm, la diffusion de surface à température ambiante est nettement supérieure à la diffusion intra-crystallite :

le coefficient de diffusion est en effet de $6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la diffusion surfacique, pour seulement $5 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la diffusion au sein du cristallite [72]. Du fait de la présence de site de piègeages forts, le transport de l'hydrogène dans le carbone n'est pas vu comme de la diffusion mais comme une succession d'adsorptions et de désorptions [82].

Cette idée de migration de l'hydrogène via les pores présents dans le graphite, dont la configuration idéalisée est présentée dans la Figure 4.13, est présente dès les premières versions du modèle. On considère alors que la majeure partie des porosités internes du matériaux sont connectées entre elles et à la surface. En deçà d'une température seuil ($T < 1100 \text{ K}$), on observe uniquement d'une part une saturation de la surface et d'autre part en profondeur de la chimisorption [72] et de la diffusion via le réseau de porosité.

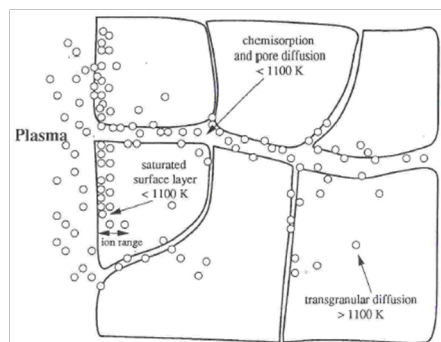


Figure 4.13: Schéma de la migration de l'hydrogène dans le graphite via un réseau de porosité probable [74].

L'effet de la température est cohérent entre le modèle et nos constatations expérimentales : la désorption, dont l'énergie d'activation est de 1,9 eV, prend de l'importance à des températures élevées.

Il est cependant difficile de comparer nos profils expérimentaux avec ceux simulés par ce modèle, et les analogies présentées plus haut ont leurs limites : en effet, HIIPC n'est pas capable de reproduire des temps longs (comme c'est le cas dans nos campagnes) mais plutôt les conditions expérimentales dans un tokamak ; les parcours considérés dans le matériau sont d'un ordre de grandeur différent.

Se pose aussi la question de la pertinence l'application de ce modèle au cas des matériaux carbone-carbone : en effet, le CFC n'est considéré et traité que comme un graphite présentant des porosités, sans tenir compte des caractéristiques d'orientation du matériau, ni des dimensions très importantes que peuvent prendre certaines porosités. Nous avons pu observer par μtomographie X que certaines porosités pouvaient mesurer plusieurs centaines de μm, et qu'elles sont loin d'être rares dans le matériau. La structure du CFC n'est prise en compte que d'un point de vue taux de porosité ; or d'après nos observations, plus que le taux de porosités c'est le taux de porosités ouvertes et la distribution de la taille des porosités qui sont représentatifs.

Le manque de données concernant les dimensions des sous-structures du matériau ([78]) ne permet pas de modéliser avec précision la structure interne.

4.4.2.3 Modèle simplifié de diffusion à la surface des porosités

La difficulté principale pour l'élaboration d'un modèle de comportement du deutérium dans le CFC est la complexité de sa structure. La grande variabilité locale et le manque de données sur le réseau et la distribution des porosités compliquent l'étude locale de la migration. Cependant, nous avons pu observer que le réseau de porosité est extrêmement étendu et sans doute presque entièrement ouvert : le procédé d'infiltration de la matrice va dans ce sens, ainsi que nos observations par μ tomographies à de très bonnes résolutions (1.4 μm et 0.7 μm). Notre hypothèse est donc que ce réseau forme une grande surface continue sur laquelle se produit la migration. Nous ne considérons plus de la diffusion activée thermiquement, mais une diffusion coulombienne à la surface des porosités.

Un tel modèle de migration par la surface continue des porosités présente l'avantage d'une simplification extrême de ce matériau complexe en se concentrant sur la caractéristique majeure qui va jouer sur la migration en profondeur. On obtient ainsi un matériau virtuel avec diffusion surfacique assimilée à une diffusion dans le volume constitué par les porosités. Des études précédentes qui tentaient de lier la rétention de l'hydrogène dans les CFC et le graphite ont ouvert la voie à une telle modélisation : certaines démontrent une meilleure corrélation de la rétention avec l'aire de la surface des grains ("edge surface area") que le paramètre de maille du cristal ([82]) ; d'autres ont fait des simulations en considérant un matériau dont les porosités seraient fermées, le résultat obtenu étant qu'il n'y aurait alors pas de migration en profondeur ([78]).

Considérons un modèle simple de migration 2D basé sur la diffusion coulombienne à la surface d'une porosité. Celle-ci sera modélisée comme une fente de largeur d formant un angle θ avec la surface de l'échantillon (Figure 4.14). Un ion D^+ pénètre dans cette porosité et vient impacter sa paroi en un point situé à une profondeur z_0 telle que :

$$z_0 = \left(\frac{d}{2\sin\theta} - x \right) \times \tan\theta$$

avec x l'écart entre la trajectoire du faisceau et le centre de l'ouverture de la porosité.

L'étude sous SRIM d'un faisceau de deutérium d'énergie 350 eV impactant un matériau carboné de type NB31 avec une incidence rasante (15° à 45°) nous indique qu'environ 30% des ions incidents sont rétrodiffusés, et donc 70% des ions s'implantent dans le matériau. Des études récentes [83] valident une telle utilisation de SRIM à basse énergie. Si l'on fait l'hypothèse que la diffusion, quand elle a lieu, se

fait de façon spéculaire (c'est-à-dire que l'angle de sortie est égal à l'angle d'entrée), on peut calculer la profondeur de chaque collision des 30% d'ions rétrodiffusés avec la paroi :

$$z_1 = z_0 + d(\tan\theta\sin\theta - \cos\theta)$$

Une partie des ions est à nouveau rétrodiffusée lors de cette collision, et ainsi de suite. Pour k un entier naturel, on peut écrire les équations suivantes calculant les profondeurs successives de collision d'un ion avec la paroi de la porosité :

$$z_{2k+1} = z_{2k} + d(\tan\theta\sin\theta - \cos\theta)$$

$$z_{2k} = z_{2k-1} + \frac{d}{\cos\theta}$$

Cependant, l'énergie de l'ion diminuant quasiment de moitié à chaque diffusion coulombienne, on peut ne considérer que les 4 premières diffusions.

Afin d'obtenir une estimation du profil des impacts en fonction de la profondeur selon un tel modèle, on utilise un code Monte-Carlo basé sur une loi uniforme de distribution de x dans la pore (tirage uniforme pour les 4000 ions incidents considérés). Une fois le diamètre et l'angle d'ouverture du pore fixés, on calcule la profondeur d'impact pour chaque ion, puis la profondeur moyenne. A cette profondeur moyenne est attribué le contenu en deutérium correspondant au taux d'implantation calculé par SRIM, c'est à dire 70% des ions incidents. On réitère le processus de calcul pour obtenir la profondeur d'implantation moyenne z_2 des ions ayant été rétrodiffusés, et ainsi de suite pour z_3 et z_4 .

Les profils obtenus par ce modèle de migration sont présentés Figure 4.15 pour différentes valeurs de taille et d'ouverture angulaire de la porosité.

On constate que l'allure de ces profils simulés correspond bien à celle de nos profils expérimentaux ; ce processus de migration apparaît comme cohérent. De manière logique, on constate qu'à taille de porosité fixée, la rétention en profondeur augmente lorsque l'ouverture angulaire augmente. De même, à ouverture angulaire fixée, plus la porosité est large et plus on retrouvera du deutérium en profondeur.

Ce modèle reste cependant très simplifié ; afin de l'améliorer, il faudrait bien entendu considérer une géométrie des porosités plus réalistes, à partir des données déjà connues mais aussi des études plus approfondies par exemple par μ tomographie à rayons X. Un modèle 3D considérant les pores comme des cylindres permettrait d'améliorer la cohérence avec le matériau. De plus, la rugosité de surface et la tortuosité des porosités vont probablement réduire la distance de parcours du deutérium

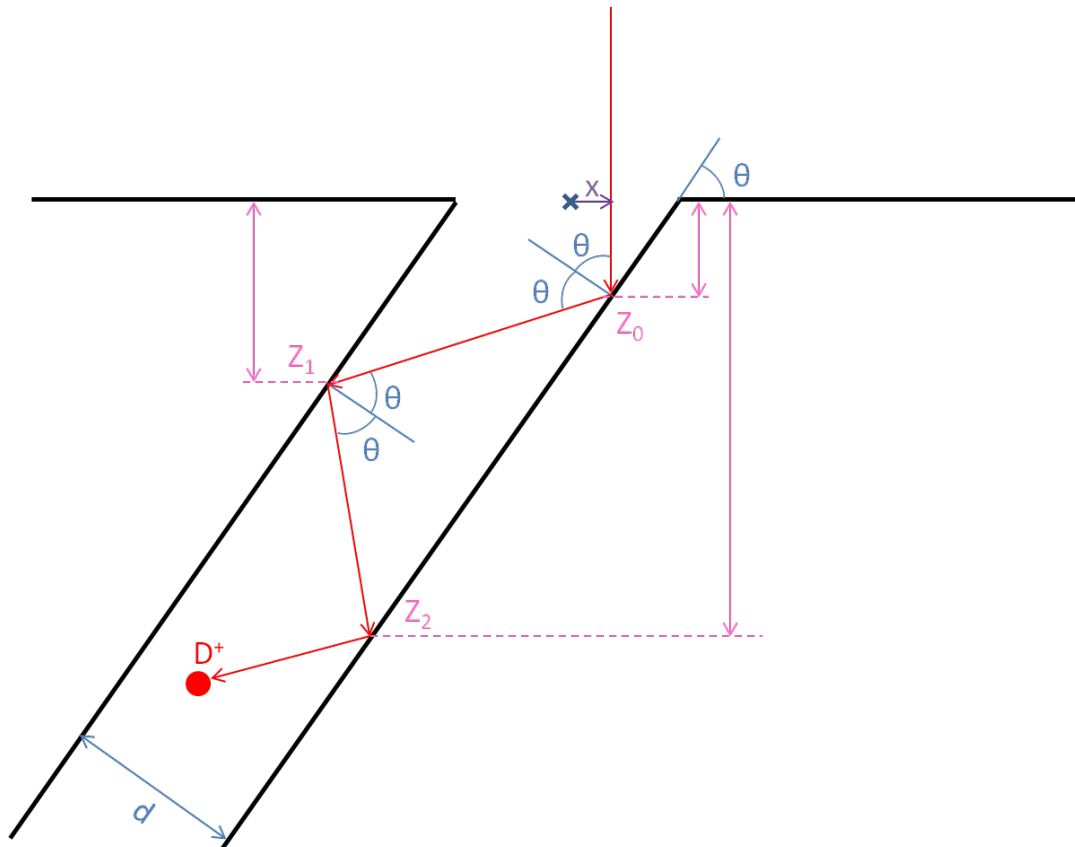


Figure 4.14: Schéma de notre modèle de migration par implantation et diffusion coulombienne du deutérium incident au sein d'une porosité d'angle θ et de largeur d , x étant la distance entre le centre de l'ouverture de la porosité en surface et la trajectoire de l'ion incident. Du fait de l'angle d'incidence du faisceau, une partie du deutérium est implanté à la profondeur z_0 et une partie est diffusée ; les ions ainsi diffusés pourront soit s'implanter au prochain point de collision avec la paroi (à la profondeur z_1), soit être à nouveau diffusés, et ainsi de suite jusqu'à ce que leur énergie soit trop faible.

au sein du matériau. La section efficace de diffusion coulombienne à basse énergie est ici approximée, et un calcul plus précis affinerait le modèle.

Enfin, nos hypothèses de départ concernant les processus d'interaction entre les ions deutérium incidents et le carbone sont à affiner. Il est généralement considéré qu'un ion arrivant sur une surface à basse énergie est susceptible de capter aussitôt un électron : l'effet de la neutralisation du deutérium est ici complètement négligé, or nous ne serions plus face à de la diffusion coulombienne mais à des déplacements balistiques. Il faudrait alors prendre en compte les collisions entre les atomes neutres et le carbone. De nombreux travaux montrent cependant que dans le cas du graphite, se produit une réémission de quelques pourcents de ces atomes sous forme d'ions

[84, 85].

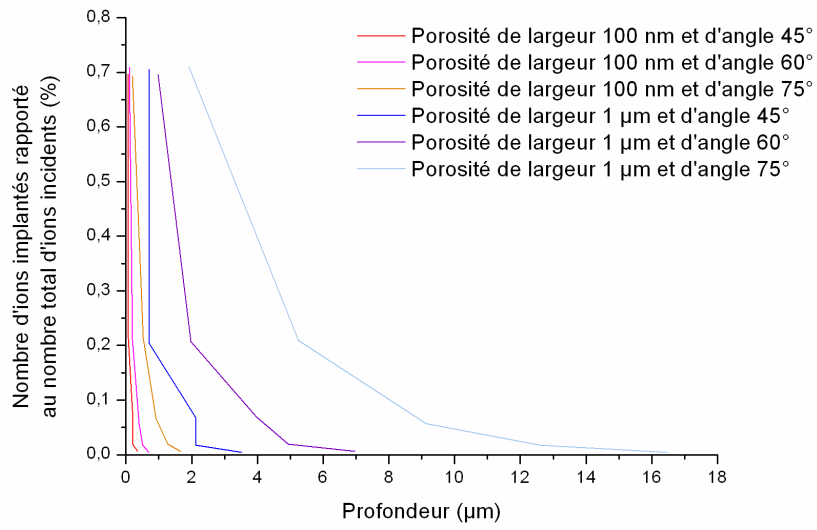


Figure 4.15: Profils simulés par notre modèle pour différentes tailles et ouvertures angulaires du pore.

Conclusions et perspectives

La première réalisation notable de cette thèse est la confection du banc d'implantation en deutérium permettant de réaliser un couplage in situ avec les analyses μ NRA. Si ce dispositif était relativement simple à l'origine du projet, il a été considérablement modifié au fur et à mesure des campagnes. La pertinence de l'étude du mécanisme de rétention et de migration du deutérium dans le CFC a été confirmée par l'aspect non perturbateur de notre technique d'analyse. Le dispositif final est adapté spécifiquement au fonctionnement en deutérium et aux implantations longues durées, et de nouvelles utilisations sont envisagées, notamment pour l'étude du tungstène. Une amélioration possible du banc d'implantation serait d'ajouter un système de contrôle et de mesure de la température de surface de l'échantillon afin d'étudier plus particulièrement l'impact de ce paramètre.

Le dispositif d'implantation couplé à l'analyse μ NRA a permis d'accéder pour la première fois aux profils de migration du deutérium dans le CFC en temps réel. La saturation surfacique de la teneur en deutérium observée lors d'études post-mortem a été confirmée, et son aspect instantané a été démontré. Dès les plus faibles fluences, on atteint une valeur de 2×10^{21} D.m⁻² environ en surface. Les études de spectroscopie Raman menées en parallèle permettent d'affiner la connaissance de la surface, à savoir une couche d'une trentaine de nanomètres saturée en deutérium. Des études complémentaires pourraient valider définitivement cette description, notamment l'étude par microscopie électronique à transmission (TEM) d'une lame issue d'un de nos échantillons découpée par sonde ionique focalisée (FIB).

En profondeur, les analyses NRA montrent que la migration est instantanée (à l'échelle de quelques heures). Le deutérium se fixe au niveau des porosités, des interstices, des fissures qui sont très abondantes dans le matériau et peuvent atteindre plusieurs centaines de microns. Le couplage des analyses μ NRA de sections d'échantillons avec la μ tomographie à rayons X a permis l'identification claire et univoque des sites préférentiels de localisation du deutérium. On a d'autre part observé que la rétention en profondeur, malgré la forte dispersion des données du fait de la corrélation importante avec la microstructure de la zone étudiée, augmente avec la fluence incidente pour des fluences inférieures à 2×10^{24} D.m⁻². Il serait intéressant d'étendre la plage de fluence accessible pour déterminer si l'on observe, ou pas, une saturation de la rétention en profondeur pour des fluences de l'ordre de 10^{26} D.m⁻², les quelques données existantes étant en désaccord. Dans ITER, la quantité de tritium contenue dans les couches codéposées domine l'inventaire tritium total; cependant, contrairement au tritium présent en profondeur dans le CFC, on peut espérer récupérer

le tritium contenu dans les couches codéposées via leur élimination. Observer une saturation du contenu en profondeur limiterait l'impact de la migration, et l'avenir du CFC dans les tokamaks pourrait en être changé. Malheureusement, notre dispositif ne permet pas d'atteindre de telles fluences dans des durées raisonnables d'expérimentation et de mobilisation de la microsonde nucléaire.

Il existe une grande variabilité des comportements observés dans les matériaux carbonés et les CFC, attestée par une littérature abondante. Nos résultats s'inscrivent dans les observations et évaluations réalisées post-mortem à partir d'échantillons exposés à un plasma ou implantés par faisceau d'ions, et n'échappent pas à une dispersion non négligeable. Cependant, malgré leur dispersion, les différentes expériences montrent clairement l'existence d'une chute brutale de la concentration au delà de la première couche surfacique, et le fait que la migration profonde est un phénomène quasi-instantané. Ces deux aspects interpellent la modélisation du phénomène. Il nous apparaît que ni la diffusion thermique au sein du matériau, ni les modèles de diffusion multi-échelles qui s'appuient sur différents codes de calcul ne sont pertinents pour modéliser les comportements observés. Nous proposons un modèle simplifié visant à reproduire la migration instantanée, basé sur l'implantation à la surface des pores par le moyen de la diffusion coulombienne sur les parois ; les profils obtenus sont cohérents avec ceux obtenus lors de nos expériences. Afin d'affiner cette modélisation, il faudrait affiner les paramètres de calcul à basse énergie et mettre en place un modèle géométrique plus réaliste (distribution de la taille, profondeur et angle des pores, prise en compte de la tortuosité de ceux-ci), ce qui implique une meilleure connaissance de la géométrie du matériau.

La complexité de nos échantillons CFC laissait entrevoir une grande difficulté à créer un modèle directement sur ce type de matériau. Nous avons dans un premier temps souhaité séparer les contributions de ses deux constituants (fibre et matrice), mais il est apparu qu'une telle étude n'était pas représentative du comportement global du matériau face au deutérium. Aujourd'hui, nous avons identifié le taux de porosité ouverte comme facteur majeur dans la rétention en profondeur du deutérium ; jusqu'à présent, le cahier des charges de F4E auprès de Snecma Propulsion Solide quant aux caractéristiques des différents types de CFC fabriqués portait uniquement sur la densité du matériau et le taux de porosité moyen. Des spécifications plus contraignantes sur ce paramètre dans le cahier des charges du matériau pourraient peut-être permettre de réduire considérablement la migration en profondeur, ou en tout cas de mieux comprendre ses mécanismes. Le processus de fabrication complexe pourrait ainsi devenir un atout des CFC : il doit être possible de créer un nouveau type de CFC rapidement, en conservant la structure fibreuse qui détermine les propriétés du matériau final et son orientation, mais en modifiant certaines étapes de fabrication comme l'infiltration de la matrice. Un sujet de test très intéressant serait un CFC ne présentant pas de porosité ouverte en surface, afin de vérifier l'absence de migration en profondeur : or, on doit actuellement, lors du processus de densification de la préforme fibreuse, arrêter l'infiltration de matrice à plusieurs reprises pour ôter la première couche de CFC, dont les pores extérieurs permettant l'infiltration au sein

du matériau se sont fermés. Nous pourrions ainsi valider notre modèle de diffusion via la surface des pores.

Les matériaux carbonés sont à un moment crucial de leur longue histoire comme matériau pour la fusion nucléaire : on doit décider très prochainement de leur utilisation éventuelle pour le divertor d'ITER. Les deux autres matériaux utilisés pour la première paroi, le tungstène et le béryllium, sont loin de répondre en tous points aux exigences de performance de cette zone clé où se jouent à la fois la sûreté, la durée de vie et les performances du réacteur, et donc l'avenir de la fusion. Les études se poursuivent sur ces trois matériaux ainsi que sur de nouveaux comme le lithium liquide, mais il y a fort à parier qu'il n'existe pas de matériau parfait. La solution réside sûrement en une combinaison de ces matériaux au sein du réacteur, voire en des composants face au plasma composés de couches formées de plusieurs matériaux, par exemple des tuiles de CFC recouvertes d'une fine couche de tungstène comme dans JET. Le carbone n'a pas dit son dernier mot.

Table des figures

0.1	Part des différentes sources d'énergie dans la consommation mondiale en 2006 [2].	4
0.2	Comparaison du coût des programmes Manhattan, Apollo et de celui estimé pour la fusion nucléaire par confinement inertiel (en séparant le coût d'ITER, des installations annexes de recherche et de DEMO) selon les données de [2].	6
1.1	Origine et répartition des ressources énergétiques terrestres [3].	9
1.2	Les réactions de fusion nucléaire au cœur du Soleil transforment, en son noyau, l'hydrogène en hélium, tout en produisant une énergie considérable. Elle se produisent du fait du temps de confinement très long et des températures qui règnent au cœur du soleil.	10
1.3	Energie de liaison par nucléon en fonction du nombre de nucléons [4]	11
1.4	Section efficace des différentes réactions de fusion en fonction de l'énergie des particules incidentes [4]	12
1.5	Les dispositifs magnétiques (à gauche) et les lignes de champs magnétique de confinement en résultant (à droite) dans un tokamak . .	14
1.6	ITER sera le plus grand tokamak jamais construit (aujourd'hui, c'est JET) [8]	15
1.7	Coupe des matériaux de première paroi et localisation du divertor, à l'extérieur de la dernière ligne de champ fermée et intercepté par les lignes de champ ouvertes (en rouge) [10]	17
1.8	Mécanismes d'interaction plasma-paroi [12].	19
1.9	Facteur de dilution du plasma de plusieurs matériaux en fonction de la concentration des impuretés [14]	20
1.10	Le poids des interactions plasma-paroi sur les performances d'un tokamak	21
1.11	Coupes du tungstène fondu dans TEXTOR : (a) comparaison pré et post fusion, (b) croissance en dendrite du tungstène resolidifié, (c) apparition de bulles après la resolidification, (d) zone resolidifiée au sein d'une zone non fondue [15]	23
1.12	Fraction de tritium dans les couches co-déposées de C, Be et W en fonction de la température [18]	24
1.13	Images MET in situ décrivant l'évolution de la microstructure du tungstène à 1273 K au cours de l'irradiation par des ions He ⁺ à 8 keV [16]	25

1.14	Taux d'érosion physique du carbone, tungstène et béryllium par des ions deutérium [11]	26
1.15	Bulles d'hélium dans du béryllium après irradiation de 3×10^{20} He.m ⁻² à 500 K [19]	27
1.16	Taux d'érosion chimique du carbone en fonction du flux incident par des ions D ⁺ à 30 eV [22]	29
1.17	Rétention du deutérium dans le graphite et les CFC N11 et NB31 en fonction de la fluence incidente mesurée par TDS [21]	30
1.18	Images deutérium obtenues par μ NRA sur un échantillon de CFC N11 issu de la campagne DITS sur Tore Supra [23]	31
1.19	Estimation de l'inventaire tritium de la première paroi d'ITER selon les différentes configurations pour les PFM [11]	31
1.20	Représentation de l'évolution du pouvoir d'arrêt d'une particule dans un milieu en fonction de son énergie [26]	34
1.21	Diagramme d'une collision élastique : une particule incidente de masse M_1 , d'énergie E_0 et de vitesse v_0 entre en collision avec une particule de masse M_2 au repos. Suite à la collision, la particule diffusée d'énergie E_1 et de vitesse v_1 est déviée de sa trajectoire d'un angle θ ; l'atome de recul est animé d'une énergie E_2 et d'une vitesse v_2 sur une trajectoire faisant un angle Φ avec la direction initiale de la particule incidente.	35
1.22	Cascade de collisions	37
1.23	Récapitulatif des différentes interactions ion-surface : (A) diffusion, (B) neutralisation et diffusion, (C) érosion physique, (D) implantation dans le matériau	39
1.24	Processus interstitiel	41
1.25	Processus lacunaire	41
1.26	Schéma d'un dispositif couplant exposition à un plasma de deutérium-analyse NRA pour étude de la diffusion du deutérium [29]	44
1.27	Schéma du dispositif DIONISOS	44
1.28	Variation des profils en deutérium sous l'effet de l'analyse simultanée par NRA [31]	45
1.29	Profils comparés du deutérium piégé dans du tantale à 379 K (NRA) d'une part, et des ³ He implantés et des déplacements atomiques créés dans la structure par ce faisceau d' ³ He (TRIM) d'autre part [32] . . .	45
2.1	Procédé d'aiguilletage Novoltex® (à gauche), coupe verticale d'un échantillon (au centre) et architecture correspondante (à droite) [34] .	49
2.2	Réacteur CVI à paroi chaude d'après [35]	50
2.3	Détail des fibres sur un faciès de rupture de NB31 (à gauche, [36]) et de la structure finale d'un composite NB31 (à droite, [37]) avec un pas matériau ("unit cell") d'environ 1.4 mm.	50

2.4	SepcarbónN11 issu de Tore Supra après la campagne DITS (à gauche, dimensions 15x7x7 mm ³) et SepcarbónNB31 (à droite, dimensions 120x90x30 mm ³) fourni par Fusion For Energy (F4E); la face exposée au plasma (perpendiculaire à la direction x, i.e. aux fibres ex-brai) est ici la face supérieure pour le N11, et la face latérale gauche pour le NB31.	52
2.5	Scie diamantée utilisée pour le découpage des échantillons	52
2.6	Bloc (à gauche) et allumette (à droite) polis de NB31 prêts à être implantés et analysés	52
2.7	Principe d'une source d'ions ECR	53
2.8	GenII	55
2.9	Vue en coupe des différents éléments de la source d'ions ECR GenII [41] : le système d'ionisation (à gauche) et le système d'extraction du faisceau d'ions (à droite).	56
2.10	Système de refroidissement mis en place pour la source d'ions : le circulateur RC-10 Digital Chiller.	56
2.11	Plasma de deutérium visible à travers les grilles d'extraction lors du fonctionnement de la source	57
2.12	Schéma du banc d'implantation et de ses dispositifs annexes	57
2.13	Coupelle plasma brisée et noircie après opération	58
2.14	Débitmètre massique	59
2.15	Différents collimateurs (en haut) insérés en tête de source (en bas à gauche) afin de réduire la vitesse de pompage du deutérium dans la coupelle plasma : on voit clairement au microscope optique l'érosion et l'échauffement provoqués par les ions extraits (en bas à droite). . .	60
2.16	Grilles d'extraction standards (gauche) et adaptées au faisceau deutérium (droite)	60
2.17	Principe d'une lentille de focalisation de type Einzel [42].	61
2.18	Lignes de champs (en haut) et trajectoires (en bas) simulées sans (à gauche) et avec la lentille électromagnétique (à droite) conçue sous SIMION	62
2.19	Lentille de focalisation	63
2.20	La pollution de la chambre d'analyse (à gauche sur le collimateur, au centre sur la paroi de la chambre d'analyse) et le collimateur conçu et mis en place sur la lentille afin d'empêcher ces dégradations (à droite). .	63
2.21	Caméra de contrôle de l'implantation lors du premier système de sécurité : on aperçoit le plasma à travers les nouvelles grilles d'extraction	64
2.22	Automate de sécurité et de contrôle : châssis cRIO-9074 avec module de lecture de courant (NI 9208), module entrée logique (NI 9421), module sortie relais (NI 9481) et bloc alimentation 24V (NI PS-15) de National Instrument.	65
2.23	Interface utilisateur en fonctionnement normal de la source (gauche) et lors d'un arrêt (droite)	66
2.24	Les différentes positions du cache permettant d'exposer la zone supérieure, la zone centrale ou la zone inférieure	66

2.25	Le banc d'implantation mis en place sur la chambre d'analyse	67
2.26	L'intérieur de la chambre d'analyse prête pour une campagne d'implantation	68
2.27	Source de l'accélérateur Van de Graaff en fonctionnement	69
2.28	Cuve contenant l'accélérateur (à gauche) et ligne de faisceau menant à l'aimant d'analyse (à droite) ; on aperçoit le début des deux voies à 45° et à 90°.	69
2.29	Schéma de la microsonde nucléaire du LEEL à Saclay	70
2.30	Schéma d'une réaction nucléaire	72
2.31	Dispersion en énergie d'un faisceau lors de la traversée d'un matériau (à gauche) et conséquence sur les profils obtenus (à droite) [49]	76
2.32	Schéma de notre réaction de travail	78
2.33	Schéma d'un dispositif ERDA à géométrie de réflexion ou incidence rasante [49]	79
2.34	Spectres Raman de différents matériaux carbonés ; I_D et I_G sont les intensités respectives des bandes D et G, σ_D et σ_G les positions des deux pics, Γ_G la largeur à mi-hauteur du pic G.	82
2.35	Position de la bande G observée en spectrométrie Raman en fonction du contenu en liaisons sp^3 du carbone pour le graphite, le graphite nanocrystallin (nc-G), le carbone amorphe (a-C) et le carbone amorphe hydrogéné (a-C :H), le carbone amorphe tétraédrique (ta-C) et le carbone amorphe tétraédrique hydrogéné (ta-C :H) [52].	83
2.36	Relation empirique constatée après mesure Raman [54] entre le rapport $\frac{m}{I_G}$ et le pourcentage atomique d'hydrogène (ECWR, PECVD et DECR indiquant différents protocoles de préparation des échantillons). 84	84
2.37	Principe de la tomographie à rayons X appliqué à la ligne de faisceau ID19 de l'ESRF [55].	86
2.38	Dispositif TDS du LECA : vue générale (en haut), échantillon sur son support (en bas à gauche) et sa mise en place dans l'installation (en bas à droite)	88
2.39	Principe de fonctionnement d'un MEB	89
2.40	MEB du LAPA	90
3.1	Spectre simulé dans SIMNRA correspondant à un échantillon de CFC NB31 contenant du deutérium ; la réaction correspondant à chaque pic est indiquée (on aperçoit à peine le pic lié au ^{13}C du fait de la teneur extrêmement faible dans l'échantillon).	93
3.2	Identification de deux pics du fond NRA.	93
3.3	Angles géométriques du dispositif	94
3.4	Exemple de spectre expérimental (rouge) d'un échantillon de CFC NB31 implanté en deutérium (fluence incidente : 1.3×10^{24} D.m ⁻²) reproduit par simulation (bleu) dans SIMNRA ; la fenêtre de saisie des principaux paramètres de l'expérience est ouverte sur la gauche, celle de définition des couches successives de l'échantillon sur la droite.	95

3.5	Courbes ResolNRA présentant l'évolution de la résolution en profondeur des différentes réactions pour le spectre NRA présenté Figure 3.4 : pour la réaction sur le deutérium, on observe que l'épaisseur minimale de la première couche est de $9,5 \times 10^{18}$ atomes.cm ⁻² , soit environ 1 µm du fait de la densité du CFC NB31 et de la concentration en deutérium de cette couche. Avec ces paramètres expérimentaux et cette énergie de faisceau, on ne peut donc pas distinguer la composition d'une couche surfacique plus fine.	96
3.6	Mesure de la variation de la section efficace de réaction de l' ³ He sur le ¹² C entre $\theta = 160^\circ$ et $\theta = 170^\circ$ sur notre dispositif : la variation de la distance entre échantillon et détecteur annulaire nous permet de faire diminuer l'angle de réaction. L'angle solide du détecteur en est modifié, ce qui est pris en compte dans notre exploitation des spectres (calcul par méthode Monte Carlo).	97
3.7	Spectres obtenus sur du carbone vitreux pour $\theta = 160^\circ$ (à gauche) et $\theta = 170^\circ$ (à droite).	98
3.8	Étude des tuiles du TPL de Tore Supra lors de la campagne DITS ; notre échantillon est issu d'une zone d'érosion.	98
3.9	Différentes zones d'étude sur le N11 extrait de Tore Supra	99
3.10	Etude de la face plasma d'un échantillon de N11 issu de TS : l'image deutérium obtenue par NRA (au centre) montre des zones particulièrement riches qui correspondent aux porosités et interstices visibles sur l'image de la zone 1 (à gauche). Les profils en deutérium de deux de ces zones riches sont présentés et comparés au profil obtenu sur l'ensemble de la zone (à droite). La répartition du deutérium apparaît comme très inhomogène.	99
3.11	Profils NRA obtenus sur la face toroïdal gap.	100
3.12	Modélisation des dpa créés par notre faisceau d'analyse ³ He dans un matériau carboné de type NB31 (évaluation TRIM).	101
3.13	Profils en deutérium dans différentes zones de notre échantillon de CFC NB31 selon l'endommagement subi par l'échantillon : 0 dpa, 0.2 dpa (estimation correspondant à notre analyse type), 0.4 dpa et 1 dpa.102	
3.14	Effet des analyses successives sur un même zone (fluence reçue : 2.2×10^{23} D.m ⁻²)	103
3.15	Distribution de l'endommagement du molybdène par le faisceau d'analyse (en gris) [31]	103
3.16	Profils comparés du deutérium piégé dans du tantale à 379°K (NRA, points noirs) d'une part, et des ³ He implantés et des déplacements atomiques créés dans la structure par ce faisceau d' ³ He (TRIM) d'autre part [32]	104

3.17 Spectres obtenus par NRA sur un échantillon de NB31 pré implanté en deutérium avant et après un recuit d'1h à 473 K : si les pics correspondants à la réaction sur le ^{13}C sont similaires, on constate cependant une nette différence entre les pics correspondants à la réaction sur le deutérium. Il y a une perte de deutérium en surface comme en profondeur lors du recuit en température.	105
3.18 Influence d'un recuit en température de 2h à 473 K sur le profil de rétention en deutérium dans des échantillons de NB31 implantés et endommagés à différents niveaux.	106
3.19 Le deutérium en surface est uniformément réparti, alors qu'en profondeur des zones particulièrement riches sont mises en évidence sur ces deux zones analysées par NRA : au centre une image de la zone analysée, à gauche l'image du deutérium surfacique (0-1 μm), à droite l'image du deutérium profond (1-11 μm).	107
3.20 Effet de l'augmentation de la fluence reçue sur les profils d'une même zone lors d'une campagne d'une semaine.	108
3.21 Bilan de la fluence déposée en surface en fonction de la fluence incidente sur l'ensemble des campagnes réalisées.	109
3.22 Effet de la présence d'air comme gaz support d'implantation.	109
3.23 Simulation du deutérium profond selon la teneur en deutérium du faisceau d'implantation.	110
3.24 Spectre obtenu par NRA sur un échantillon de NB31 soumis à un faisceau d'implantation mixte air-deutérium (en rouge). En supposant que l'azote contenu dans le gaz support est ionisé et implanté à la surface de notre matériau, on devrait observer sur notre spectre expérimental deux pics (en marron) correspondant aux réactions $^{14}\text{N}(^3\text{He},p_1+p_2)^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}(^3\text{He},p_3+p_4)^{16}\text{O}$ [60] : ce n'est pas le cas.	111
3.25 Effet d'une co-déposition deutérium-carbone sur le profil de deutérium dans le CFC implanté (à gauche) et photographie du dépôt réalisé sur la zone d'implantation (à droite).	112
3.26 Bilan du contenu en deutérium profond en fonction de la fluence incidente reçue Φ sur l'ensemble des campagnes.	112
3.27 Profils en deutérium à faibles fluences d'implantation (implantations courtes)	113
3.28 Effet du stockage sous-vide : le temps d'un weekend (48h, -4% de deutérium), de quelques jours (90h, -9% de deutérium) ou d'une semaine (168h, -8 %).	114
3.29 Variation de la concentration surfacique en deutérium en fonction de la fluence incidente pour différentes valeurs de flux d'implantation. . .	115
3.30 Variation de la concentration du deutérium profond en fonction de la fluence incidente pour différentes valeurs de flux d'implantation. . . .	115
3.31 Evolution du contenu profond en deutérium en fonction du flux d'implantation pour différentes valeurs de fluence.	116

3.32	Images deutérium en profondeur obtenues par NRA sur la même zone après des implantations successives (3.8×10^{22} D.m ⁻² pour la première implantation, puis 1.4×10^{23} D.m ⁻² , 3.6×10^{23} D.m ⁻² et enfin 5.3×10^{23} D.m ⁻² pour la dernière implantation) : les zones riches en deutérium se remplissent au fur et à mesure des implantations en se superposant clairement.	117
3.33	Variation des spectres selon la zone étudiée : la grande inhomogénéité du matériau est une cause de variation importante de la quantité de deutérium piégé, et donc d'une dispersion des mesures liées à la topologie de la zone choisie. La zone A correspond à de la matrice, la zone B à une fibre aiguilletée (en bas à gauche) et la zone C à une grande porosité (en bas à droite).	118
3.34	Corrélation de l'image du deutérium profond obtenue par NRA avec l'image MEB de la zone étudiée	118
3.35	Image par tomographie d'une section d'un échantillon de CFC	119
3.36	Échantillon implanté découpé et poli afin de réaliser les analyses NRA post mortem sur plusieurs sections (d'aire 2×2 mm ²) de l'échantillon (à gauche), mis en place sur un porte-échantillon réalisé à cet effet, ici en dessous du témoin pour le réglage du faisceau d'analyse (à droite).	119
3.37	Image de sections post-mortem (en haut) superposée avec l'image deutérium obtenue par NRA (en bas).	120
3.38	Corrélation entre cartographie des porosités obtenue par μ tomographie et image deutérium obtenue par NRA pour deux plans A (en haut) et B (en bas) d'une même analyse : on peut clairement identifier des géométries similaires entre le deutérium piégé et les porosités du matériau.	121
3.39	Corrélation de l'image Raman (à gauche) et AFM (à droite) d'une même zone mettant en évidence la structure de l'échantillon.	122
3.40	Variation de la pente de photoluminescence des spectres Raman à l'intérieur (orange et jaune) et à l'extérieur (bleu) d'une porosité.	122
3.41	Evolution du rapport $\frac{m}{I_G}$ en fonction du contenu en hydrogène et deutérium : des études Raman réalisées par C. Pardanaud [12] et IBA réalisées par T. Schwarz Sellinger [63] d'échantillons de carbone amorphes implantés permettent d'affirmer que la loi de dépendance de Casiraghi et al. [54] est valable pour estimer le contenu en deutérium. On remarque une dispersion des données expérimentales, liée sans doute aux différents types d'échantillons utilisés; cette variation se traduit pour nos valeurs de $\frac{m}{I_G}$ (~ 8) par un intervalle de valeur pour le contenu en hydrogène (at. %) de 34 % à 37 %.	123
3.42	Spectres Raman aux basses valeurs de décalage Raman.	124
3.43	Spectres Raman moyennés avant et après la campagne d'implantation sur l'échantillon FGT1.	124
3.44	Bilan des cartographies Raman avant et après implantation sur une section droite et une section circulaire.	125

3.45	Spectre Raman moyen sur différentes zones après implantation : la ligne de base des spectres bruts a été retranchée et chaque spectre normalisé à la bande G amorphe.	126
3.46	Spectres Raman bruts (gris) et normalisés (couleurs) d'échantillons issus de la zone d'érosion du limiteur de Tore Supra : on observe un léger épaulement vers 1320 cm^{-1} sur les spectres à $514,5 \text{ nm}$ caractéristique du CFC, qui se manifeste sous forme d'un pic plus conséquent sur les spectres à 633 nm [67]. On observe la variation du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ avec la longueur d'onde du laser utilisé et les effets de résonance de la bande D [51].	127
3.47	Spectres Raman à 633 nm sur deux zones de fibre (en rouge) et de matrice (en gris) de la section droite de AL07 bruts (en haut) et normalisés (en bas) : l'épaulement vers 1320 cm^{-1} est plus marqué que sur les spectres moyennés à $514,5 \text{ nm}$, ce qui confirme la présence d'une couche amorphisée en surface similaire à celle des échantillons issus de Tore Supra (voir Figure 3.46).	128
3.48	Spectres TDS obtenus pour l'échantillon A (en haut) et l'échantillon B poli en surface après l'implantation (en bas).	129
3.49	Spectres de désorption (rampe de température : 300 K.h^{-1}) du D_2 contenu dans deux échantillons (A et B) soumis à une même implantation (fluence incidente $1.7 \times 10^{24} \text{ D.m}^{-2}$) ; l'échantillon A est analysé tel quel, alors qu'on polit la surface de l'échantillon B afin d'éliminer (une partie de) la composante surfacique.	131
4.1	Échantillons de CFC NB31 issus des phases de test du dispositif d'implantation avant (à gauche) et après (à droite) l'implantation.	134
4.2	Images MEB d'un échantillon de CFC NB31 avant (a) et après (b) implantation à température ambiante d'ions deutérium à 200 eV à une fluence de $1.5 \times 10^{24} \text{ D.m}^{-2}$ [69].	134
4.3	Épaisseur de la couche saturée en deutérium (i.e. $\frac{D}{C+D} = 30\%$) des différents échantillons étudiés en fonction de la fluence incidente reçue.	136
4.4	Amélioration du fit entre spectre expérimental (en rouge) et spectre simulé (en bleu) : en haut, l'exploitation respectant la résolution maximale calculée par ResolNRA ($\sim 1 \mu\text{m}$) ; en bas, l'exploitation selon l'hypothèse d'une couche surfacique saturée très fine ($\sim 30 \text{ nm}$).	137
4.5	Contenu en deutérium profond des échantillons étudiés en fonction de la fluence incidente reçue ϕ (en bleu) : nos mesures semblent suivre $\phi^{0.5}$ (en rouge).	138
4.6	Comparaison des inventaires deutérium obtenus par NRA et TDS sur des échantillons de CFC N11 issus de la campagne DITS sur Tore Supra [70].	139
4.7	Inventaire deutérium mesuré par TDS en fonction de la fluence incidente sur les échantillons implantés dans PISCES-B et comparaison avec des résultats issus d'études précédentes [71].	139

4.8	Profils de plusieurs CFC implantés à différentes fluences (5×10^{26} D.m ⁻² pour le CFC3, 1.1×10^{27} D.m ⁻² pour le CFC4, 1×10^{26} D.m ⁻² d'un plasma mixte D-Be pour le CFC5) obtenus par NRA ; le CFC3 (degassed) a été soumis à un recuit en température lors d'une analyse TDS [71].	142
4.9	Évolution du profil de rétention en deutérium d'un échantillon de CFC NB31 irradié par du deutérium à 200 eV à une fluence totale de 1.5×10^{24} D.m ⁻² [69].	143
4.10	Profil de diffusion du deutérium estimé selon le modèle de diffusion avec concentration surfacique constante pour une implantation de 5 jours (t) avec concentration surfacique constante de 2×10^{21} D.m ⁻²	144
4.11	Profils de deutérium simulé via le modèle de concentration surfacique constante (en rose) et obtenu expérimentalement par NRA (en bleu) : en haut se trouvent les profils obtenus pour un échantillon implanté pendant 32h, en bas se trouvent les profils obtenus pour un échantillon implanté pendant 59h.	145
4.12	Schéma de fonctionnement du modèle multi-échelles : on génère dans un premier temps des cristallites graphitiques (50-100 Å) au sein desquels les lois de la dynamique moléculaire (MD) s'appliquent pour le transport de l'hydrogène entre les plans de graphène (caractéristiques : ω_0 , E_m , L). Chaque granule (~ quelques µm) est composée d'un ensemble de cristallites, orientés de manière aléatoire, et de micro porosités (5-10 Å). Du fait du nombre important d'atomes dans une granule, on utilise une diffusion de Monte-Carlo (MCD) pour simuler le transport de l'hydrogène en son sein au niveau macroscopique, basé sur les caractéristiques de transport calculées par cinétique de Monte-Carlo (KMC) au niveau mésoscopique. Le matériau souhaité est composé au niveau macroscopique d'un ensemble de granules et de porosités (~0.1 µm) où le transport est calculé par cinétique de Monte-Carlo [77, 78].	147
4.13	Schéma de la migration de l'hydrogène dans le graphite via un réseau de porosité probable [74].	149
4.14	Schéma de notre modèle de migration par implantation et diffusion coulombienne du deutérium incident au sein d'une porosité d'angle θ et de largeur d, x étant la distance entre le centre de l'ouverture de la porosité en surface et la trajectoire de l'ion incident. Du fait de l'angle d'incidence du faisceau, une partie du deutérium est implanté à la profondeur z_0 et une partie est diffusée ; les ions ainsi diffusés pourront soit s'implanter au prochain point de collision avec la paroi (à la profondeur z_1), soit être à nouveau diffusés, et ainsi de suite jusqu'à ce que leur énergie soit trop faible.	152
4.15	Profils simulés par notre modèle pour différentes tailles et ouvertures angulaires du pore.	153

Bibliographie

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2011, www.worldenergyoutlook.org
- [2] F. F. Chen, (2011) An Indispensable truth - How fusion power can save the planet, *Springer*.
- [3] Présentation de P. Malbranche (iNES), Le solaire thermique et photovoltaïque, novembre 2009.
- [4] J. Freidberg, (Ed.) (2007) Plasma Physics and Fusion Energy, *Cambridge University Press*.
- [5] G. Laval, (Ed.) (2007) La fusion nucléaire : de la recherche fondamentale à la production d'énergie ?, *Académie des sciences*.
- [6] <http://www-drfc.cea.fr/cea/ts/ts.htm>
- [7] www.efda.org
- [8] www.iter.org
- [9] G. A. Cottrell, (2006) Materials perspective - A survey of plasma facing materials for fusion power plants. *Materials Science and Technology*, 22, 869-880.
- [10] J. Roth, E. Tsitrone & A. Loarte, (2007) Plasma-wall interaction : Important ion induced surface processes and strategy of the EU Task Force, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, 258, 253-263.
- [11] J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte, T. Loarer, G. Counsell, R. Neu, V. Philipps, S. Brezinsek, M. Lehnen, P. Coad, C. Grisolia, K. Schmid, K. Krieger, A. Kallenbach, B. Lipschultz, R. Doerner, R. Causey, V. Alimov, W. Shu, O. Ogorodnikova, A. Kirschner, G. Federici, A. Kukushkin & DIV, E. P. T. F. I. P. T. F. E. I. S., (2009) Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER, *Journal of Nuclear Materials*, 390-91, 1-9.
- [12] R. Ruffe, (2012) Etude de surfaces de carbone en interaction avec le plasma de Tore Supra, Thèse de l' Université Aix-Marseille.
- [13] R. W. Conn, (1991) Pumped divertors and limiters for tokamaks, *Fusion Engineering and Design*, 14, 81-97.
- [14] R. W. Conn, R. P. Doerner & J. Won, (1997) Beryllium as the plasma-facing material in fusion energy systems - experiments, evaluation, and comparison with alternative materials, *Fusion Engineering and Design*, 37, 481-513.
- [15] V. Philipps, (2011) Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices, *Journal of Nuclear Materials*, 415, S2-S9.

-
- [16] Y. Ueda, N. Ohno, S. Kajita, H. Kurishita, H. Iwakiri, K. Tokunaga & N. Yoshida, (2007) Development of tungsten materials for plasma facing components in Japan, *Fusion Science and Technology*, 52, 513-520.
- [17] J. Roth, K. Schmid (2011) Hydrogen in tungsten as plasma-facing material, *Physica Scripta*, T145, 9.
- [18] G. De Temmerman, M. J. Baldwin, R. P. Doerner, D. Nishijima, R. Seraydarian & K. Schmid, (2009) Insight into the co-deposition of deuterium with beryllium : Influence of the deposition conditions on the deuterium retention and release, *Journal of Nuclear Materials*, 390-91, 564-567.
- [19] V. N. Chernikov, H. Ullmaier & A. P. Zakharov, (1998) Gas bubbles in beryllium implanted with He ions at temperatures ≤ 700 K and after post-implantation annealing, *Journal of Nuclear Materials*, 258, 694-699.
- [20] C. H. Skinner, A. A. Haasz, V. K. Alimov, N. Bekris, R. A. Causey, R. E. H. Clark, J. P. Coad, J. W. Davis, R. P. Doerner, M. Mayer, A. Pisarev, J. Roth & T. Tanabe, (2008) Recent advances on hydrogen retention in iter's plasma-facing materials : beryllium, carbon, and tungsten, *Fusion Science and Technology*, 54, 891-945.
- [21] V. Kh. Alimov, J. Roth (2007) Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials : review of recent experimental results, *Physica Scripta*, T128, 6-13.
- [22] T. Tanabe, (2006) On the possibility of ITER starting with full carbon, *Fusion Engineering and Design*, 81, 139-147.
- [23] H. Khodja, C. Brosset & N. Bernier, (2008) Deuterium inventory in plasma facing materials by means of NRA : A microbeam probe approach, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266, 1425-1429.
- [24] Ubai A. Arifov, (1969) Interaction of atomic particles with a solid surface, *Consultants bureau*, New York-London.
- [25] M. Nastasi, J. W. Mayer & J. K. Hirvonen, (1996) Ion-solid interactions : fundamentals and applications, *Cambridge Solid State Science Series*.
- [26] G. Revel & P. Berger, (2005) Microsonde nucléaire - Principe et appareillage, *Techniques de l'ingénieur*, P2563.
- [27] J. F. Ziegler, (1985) The Stopping and Range of Ions in Solids, *Pergamon*, New York.
- [28] H. Mehrer, (2007) Diffusion in solids - Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, *Springer Series in Solid State Science* 155.
- [29] I. Takagi, T. Kobayashi, Y. Ueyama, H. Moriyama, M. Nakamichi, H. Nakamura & K. Hayashi, (2009) Deuterium diffusion in a chemical densified coating observed by NRA, *Journal of Nuclear Materials*, 386, 682-684.
- [30] G. M. Wright, D. G. Whyte, B. Lipschultz, R. P. Doerner & J. G. Kulpin, (2007) Dynamics of hydrogenic retention in molybdenum : First results from DIONISOS, *Journal of Nuclear Materials*, 363, 977-983.

- [31] G. M. Wright, D. G. Whyte & B. Lipschultz, (2009) Measurement of hydrogenic retention and release in molybdenum with the DIONISOS experiment, *Journal of Nuclear Materials*, 390-91, 544-549.
- [32] I. Takagi, S. Nagaoka, K. Shirai, K. Moritani & H. Moriyama, (2003) Trapping of hydrogen in tantalum bombarded with helium-3 ions, *Physica Scripta*, T103, 121-124.
- [33] J. Robertson, (1996) Amorphous carbon, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1 (4), 557-561.
- [34] A. Dekeyrel, (2010) Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites Carbone/Carbone haute densité, Thèse LCTS, Université de Bordeaux 1.
- [35] M. Placide, (2007) Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium, Thèse LCTS, Université de Bordeaux 1.
- [36] Présentation Snecma Propulsion Solide, <http://www.a3ts.org/membres/bordeaux2006/pdf/conference/Snecma-propulsion-solide.pdf>
- [37] G. Pintsuk, J. Compan, T. Koppitz, J. Linke, A. T. Peacock, D. Pitzer, M. Rodig & S. Wilkman, (2009) Mechanical and thermo-physical characterization of three-directional carbon fiber composites for W-7X and ITER, *Fusion Engineering and Design*, 84, 1525-1530.
- [38] M. Merola, C. H. Wu & E. P. Team, (2004) Development of carbon materials and plasma facing components for ITER, *Physica Scripta*, T111, 152-156.
- [39] I. Tiseanu, M. Mayer, T. Craciunescu, A. Hakola, S. Koivuranta, J. Likonnen, C. Ruset, C. Dobrea & A. U. Team, (2011) X-ray microbeam transmission/fluorescence method for non-destructive characterization of tungsten coated carbon materials, *Surface & Coatings Technology*, 205, S192-S197.
- [40] I. Brown, (Ed.) (2004) The physics and technology of ion sources, Second, revised and extended edition, *Wiley-Vch*.
- [41] R. Anton, Th. Wiegner, W. Naumann, M. Liebmann, Chr. Klein & Chr. Bradley, (2000) Design and performance of a versatile, cost-effective microwave electron cyclotron resonance plasma source for surface and thin film processing, *Review of Scientific Instruments*, 71, 1177-1180.
- [42] M. Reiser, (2008) Theory and design of charged particle beams, *Wiley-Vch*.
- [43] O. Sise, M. Ulu & M. Dogan, (2005) Multi-element cylindrical electrostatic lens systems for focusing and controlling charged particles, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 554, 114-131.
- [44] A. D. Appelhans & D. A. Dahl, (2005) SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure, *International Journal of Mass Spectrometry*, 244, 1-14.
- [45] Z. B. Alfassi & M. Peisach, Elemental analysis by particle accelerators, *CRC Press*, 1992.

- [46] K. S. Krane, (1988) *Introductory Nuclear Physics*, Wiley.
- [47] <http://www-nds.iaea.org/ibandl/>
- [48] M. Mayer, (1997) SIMNRA User's Guide, *Technical Report IPP 9/113*, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany.
- [49] B. Wilken & T. A. Fritz, (1976) Energy distribution functions of low energy ions in silicon absorbers measured for large relative energy losses, *Nuclear Instruments and Methods*, 138, 331.
- [50] L. Daudin, H. Khodja & J.-P. Gallien, (2003) Development of "position-charge-time" tagged spectrometry for ion beam microanalysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 210, 153-158.
- [51] C. Thomsen, S. Reich & J. Maultzsch, (2001) The dependence on excitation energy of the D-mode in graphite and carbon nanotubes, *Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, Vol. 591, 376-379.
- [52] A.C. Ferrari & J. Robertson, (2000) Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61 (20), 14095-14017.
- [53] F. Tuinstra & J. L. Koenig, (1970) Raman spectrum of graphite, *Journal of Chemical Physics*, 53, 1126.
- [54] C. Casiraghi, A.C. Ferrari & J. Robertson, (2005) Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon, *Physical Review B*, 72, 085401.
- [55] J. Adrien, (2004) Optimisation des cycles thermiques appliqués aux fontes G.S. ferritiques vis à vis des propriétés de fatigue, Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [56] H. M. Kuan, T. W. Bonner & J. R. Risser, (1964) Investigation of $C^{12}+He^3$ reactions at bombarding energies between 1.8 + 5.4 MeV, *Nuclear Physics*, 51, 481.
- [57] E. G. Illsley, H. D. Holmgren, R. L. Johnston & E. A. Wolicki, (1957) Differential cross sections for the $C^{13}(He^3,p)N^{15}$ reaction, *Physical Review*, 107, 538-539.
- [58] V. K. Alimov, M. Mayer & J. Roth, (2005) Differential cross-section of the $D(He^3, p)He^4$ nuclear reaction and depth profiling of deuterium up to large depths, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 234, 169-175.
- [59] P. Trouslard, (1995) Pyrole : Un logiciel au service des analyses par faisceau d'ions, Rapport CEA-R-5703.
- [60] L. C. McIntyre, J. A. Leavitt, M. D. Ashbaugh, J. Borgardt, E. Andrade, J. Rickards & A. Oliver, (1996) Cross section measurements for the $(^3He,p)$ nuclear reaction on B and N between 2 and 4 MeV, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 118, 219-223.
- [61] B. Pégourié, S. Panayotis, (2012) Deuterium Inventory in Tore Supra : coupled carbon-deuterium balance, *Journal of Nuclear Matériaux*, PSI 2012 special edition, to be published.

- [62] C. Pardanaud, E. Areou, C. Martin, R. Ruffe, T. Angot, P. Roubin, C. Hopf, T. Schwarz-Selinger & W. Jacob, (2012) Raman micro-spectroscopy as a tool to measure the absorption coefficient and the erosion rate of hydrogenated amorphous carbon films heat-treated under hydrogen bombardment, *Diamond and Related Materials*, 22, 92-95.
- [63] T. Schwarz-Selinger & R. Hartwich, à paraître.
- [64] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner & U. Pöschl, (2005) Raman microscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectra analysis and structural information, *Carbon*, 43, 1731-1742.
- [65] C. Martin, B. Pegourie, R. Ruffe, Y. Marandet, G. Giacometti, C. Pardanaud, P. Languille, S. Panayotis, E. Tsitrone & P. Roubin, (2011) Structural analysis of eroded carbon fiber composite tiles of Tore Supra : insights on ion transport and erosion parameters, *Physica Scripta*, T145.
- [66] G. Gouades & P. Colomban, (2007) Raman spectroscopy of nanomaterials : how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53, 1-56.
- [67] C. Martin, R. Ruffe, C. Pardanaud, M. Cabie, C. Dominici, T. Dittmar, P. Languille, B. Pegourie, E. Tsitrone & P. Roubin, (2011) Structure of the carbon layers deposited on the toroidal pump limiter of Tore Supra. *Journal of Nuclear Materials*, 415, S258-S261.
- [68] J. Roth, V. Kh. Alimov, A. V. Golubera, R. P. Doerner, J. Hanna, E. Tsitrone, Ch. Brosset, V. Rohde, A. Hermann & M. Mayer, (2007) Deuterium retention in carbon fibre composite NB31 and N11 irradiated with low D ions, *Journal of Nuclear Materials*, 363-365, 822-826.
- [69] K. Sugiyama, V. K. Alimov & J. Roth, (2009) Long-term deuterium release from CFC NB31 in the air atmosphere, *Physica Scripta*, T138.
- [70] T. Dittmar, B. Pegourie, E. Tsitrone, (2009) Deuterium Inventory in Tore Supra : overview post mortem analyses.
- [71] R. Pugno, K. Schmid, M. J. Baldwin, R. Doerner, J. Hanna, D. Nishijima, V. Rohde & J. Roth, (2008) Saturation in deuterium retention of CFC graphite targets exposed to beryllium-seeded plasmas on PISCES-B, *Journal of Nuclear Materials*, 375, 168-172.
- [72] A. A. Haasz, P. Franzen, J. W. Davis, S. Chiu & C. S. Pitcher, (1995) 2-Region model for hydrogen trapping in and release from graphite, *Journal of Applied Physics*, 77, 66-86.
- [73] L. Begrambekov, O. Buzhinsky, A. Gordeev, E. Miljaeva, P. Leikin & P. Shigin, (2004) TDS Investigation of hydrogen retention in graphites and carbon based materials, *Physica Scripta*, T108, 72-75.
- [74] G. Federici & C. H. Wu, (1992) Modeling of plasma hydrogen isotope behavior in porous materials (graphites carbon carbon composites), *Journal of Nuclear Materials*, 186, 131-152.

-
- [75] A. Pisarev, T. Tanabe, B. Emmoth, N. Trifonov, A. Rusinov, S. Stepanov, Y. Gasparyan, A. Spitsyn & B. Khripunov, (2009) Deuterium accumulation in carbon materials at high fluence, *Journal of Nuclear Materials*, 390-91, 677-680.
- [76] C. F. Sang, X. Bonnin, M. Warrier, A. Rai, R. Schneider, J. Z. Sun & D. Z. Wang, (2012) Modelling of hydrogen isotope inventory in mixed materials including porous deposited layers in fusion devices, *Nuclear Fusion*, 52, 043003.
- [77] A. Rai, M. Warrier & R. Schneider, (2009) A hierarchical multi-scale method to simulate reactive-diffusive transport in porous media, *Computational Materials Science*, 46, 469-478.
- [78] M. Warrier, R. Schneider, E. Salonen & K. Nordlund, (2007) Effect of the porous structure of graphite on atomic hydrogen diffusion and inventory, *Nuclear Fusion*, 47, 1656-1663.
- [79] M. Warrier, R. Schneider, E. Salonen & K. Nordlund, (2004) Multi-scale modeling of hydrogen isotope diffusion in graphite, *Contributions to Plasma Physics*, 44, 307-310.
- [80] W. Moller, (1989) Hydrogen trapping and transport in carbon, *Journal of Nuclear Materials*, 162, 138-150.
- [81] H. Atsumi, T. Tanabe & T. Shikama, (2011) Hydrogen behavior in carbon and graphite before and after neutron irradiation - Trapping, diffusion and the simulation of bulk retention, *Journal of Nuclear Materials*, 417, 633-636.
- [82] H. Atsumi, (2003) Mechanism of hydrogen trapping and transport in carbon materials, *Physica Scripta*, T103, 77-80.
- [83] G. Cartry, L. Schiesko, C. Hopf, A. Ahmad, M. Carrere, J.M. Layet, P. Kumar & R. Engeln, (2012) Production of negative ions on graphite surface in H₂/D₂ plasmas : Experiments and SRIM calculations, *Physics of Plasmas*, 19, 063503.
- [84] Gleeson, M. A. & Kleyn, A. W. (1999) Effects of Cs-adsorption on the scattering of low energy hydrogen ions from HOPG, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 157, 48-54.
- [85] Vidal, R. A., Bonetto, F., Ferron, J., Romero, M. A., Garcia, E. A. & Goldberg, E. C. Electron capture and loss in the scattering of H⁺ from HOPG graphite, *Surface Science*, 605, 18-23.