

ÉCOLE DOCTORALE

ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés

THÈSE présentée par :

Lucile Pentecoste

soutenue le : **17 décembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique des Matériaux

**Etude de la formation de défauts lacunaires
dans un cristal de tungstène par
accumulation d'hélium**

THÈSE dirigée par :

Anne-Lise THOMANN Directrice de recherche, CNRS, GREMI, Orléans

Et co-encadrée par :

Pierre DESGARDIN Chargé de Recherche, CNRS, CEMHTI, Orléans

RAPPORTEURS :

Charlotte BECQUART Professeur, ENSCL, Lille

Christian GRISOLIA Directeur de recherche, CEA, IFRM, Cadarache

JURY :

Charlotte BECQUART Professeur, ENSCL, Lille,

Christian GRISOLIA Directeur de recherche, CEA, IFRM, Cadarache

Gilles CARTRY Professeur, PIIM, Marseille

Pascal BRAULT Directeur de recherche, CNRS, GREMI, Orléans

Anne-Lise THOMANN Directrice de recherche, CNRS, GREMI, Orléans

Pierre DESGARDIN Chargé de Recherche, CNRS, CEMHTI, Orléans

INVITEE :

Marie-France Barthe Directrice de Recherche, CNRS, CEMHTI, Orléans

Remerciements

Ce travail de thèse a pris place dans deux laboratoires : le GREMI et le CEMHTI, je remercie les directrices de ces deux laboratoires de m'avoir accueillie parmi leurs équipes, Chantal LEBORGNE et Marie-France BARTHE, à qui j'adresse un merci tout particulier pour la part qu'elle a pris dans ce travail et les enrichissantes discussions scientifiques que nous avons eu.

Je suis reconnaissante envers toutes les personnes qui ont porté le projet PIMAT, et plus particulièrement ma directrice de thèse Anne-Lise THOMANN et mon co-encadrant, Pierre DESGARDIN. Leur implication et leur aide, m'a permis de travailler dans les meilleures conditions malgré les difficultés tout au long de ces trois ans.

Parmi mon équipe du GREMI, un merci tout particulier à Pascal BRAULT qui m'a guidée au cours de ces picosecondes de simulations pour comprendre et appréhender ces montagnes de données. Merci de m'avoir ouvert les portes d'un autre pan de l'expérimentation. Je remercie également Amaël CAILLARD pour son aide au laboratoire, et ses opinions constructives sur les plasmas et tous les autres sujets.

Pour leur lecture et leur patience, je remercie les rapporteurs de mon manuscrit, Charlotte BECQUART et Christian GRISOLIA. Et pour avoir accepté de faire partie de mon jury, je remercie également Gilles CARTRY.

Parce que les travaux n'avancent que grâce aux mains qui permettent de mettre en œuvre les expériences et faire fonctionner les machines, je ne saurais jamais assez dire merci à Thomas LECAS, un bienfaiteur de la Recherche avec un grand R. Merci également à Guy COUDRAT et Julien SIMMONEAU à qui mes découpes de métaux et autres matières bien moins sympathiques n'ont jamais résisté et qui m'ont permis de dompter mon réacteur. Du côté du CEMHTI, je remercie Jérôme JOSEPH pour son aide pour la maîtrise du four capricieux et son écoute durant ces trois ans. Merci à Hervé HIDALGO et Amer MELHEM, post-doctorants qui ont partagé certains des bons moments et qui m'ont aussi dispensé sagement leurs conseils.

Pour leur aide et l'accès qu'ils m'ont donné à leurs moyens de caractérisation peu communs, je remercie Thierry SAUVAGE du CEMHTI pour m'avoir permis d'utiliser le dispositif DIADDEM et tous ses conseils et ses réflexions sur mes questions. Je remercie également Eric GILABERT du CNBG de Gradignan, qui, malgré l'impressionnant et compliqué dispositif de TDS dont il dispose, m'a donné accès à de précieuses informations sur mes échantillons. Du laboratoire ICMN, je remercie Marylène VAYER et Roland BENOIT pour leur aide sur les analyses par AFM et par XPS.

Pour leur disponibilité et leur réactivité, je remercie Sylvie JAUFFRION et Christophe DUBOIS de m'avoir permis de travailler et de partir en conférence de nombreuses fois en me souciant au minimum de l'inférieure part administrative de chacun de ces déplacements. Du côté du CEMHTI, pour m'avoir ouvert les portes des salles « à risque » du laboratoire, je remercie David CHAULIN et Rachel OMNEE pour la formation sur le risque nucléaire.

Pour son implication dans la communication du laboratoire et de m'avoir permis de participer aux événements scientifiques publics, je remercie Maxime MIKIKIAN. Et pour m'avoir permis d'intervenir dans une école primaire, je remercie également Eric MILLON, ces expériences de vulgarisation m'ont beaucoup apporté et m'ont donné envie de toujours plus partager les connaissances scientifiques avec un public de tout âge. Dans le même temps, je tiens à remercier toutes les personnes de l'IUT de Chimie d'Orléans qui, après m'avoir eu comme élève, m'ont permis de passer de l'autre côté du miroir et d'encadrer des TP de Génie Chimique, une matière

chère à mon cœur. Merci à Stéphane BOSTYN, Olivier CHEDEVILLE, Johanne BONNIN, Benoît CAGNON, et Frédéric VERSAVEAU.

Enfin parce que cette thèse n'aurait été ce qu'elle est sans la vie qui s'organise autour du travail, je tiens à remercier tous mes collègues doctorants, post-doctorants et non-permanents avec qui nous avons eu de si bon moments. Un merci à ma « promo » 2012 avec qui le partage des formations de l'ED et de celle de Bad Honnef a été un vrai plaisir. Merci aux autres doctorants qui pour beaucoup sont docteurs à présents qui m'ont tant apporté comme conseils, écoute et amitié.

Finalement, je remercie toutes ces personnes si particulières qui ont participé et qui participent à ce que je fait et à ce que je deviens, pour qui je compte et à qui je ne saurai jamais assez dire comme je les aime, ma famille et mes amis.

“La science des projets consiste à prévenir les difficultés de l'exécution.”

Luc de Clapiers, Marquis de Vauvenargues

Table des matières

Remerciements.....	I
Table des matières	V
Table des figures	VI
Introduction générale.....	1
I. Introduction : De l'implantation de l'hélium à la formation des défauts dans le tungstène ...	5
1. Contexte - Fusion et « Plasma Facing Materials ».....	5
1.1. La Fusion thermonucléaire.....	5
1.2. Mise en œuvre : Les réacteurs	7
1.3. Les PFC ou « Plasma Facing Components »	9
1.4. Les PFM ou « Plasma Facing Materials »	9
2. Etat de l'art - Etude de l'effet des ions hélium sur le tungstène	13
2.1. Implantation d'ions dans un métal.....	13
2.2. Implantation de l'hélium dans le tungstène	14
3. Objectif de la thèse.....	25
II. Développement de la source plasma et caractérisation des conditions d'implantation.....	29
1. Les techniques d'implantation par plasma	29
1.1. Les techniques d'implantation d'ions.....	29
1.2. L'énergie des ions et leur flux à la surface.....	31
1.3. Les sources plasmas développées au GREMI pour les implantations.....	34
2. Dispositif expérimental.....	36
2.1. Le réacteur et ses composants	36
2.2. Les diagnostics du plasma	38
3. Caractérisation des conditions d'implantation.....	53
3.1. Contrôle du flux d'ions	53
3.2. Contrôle de l'énergie des ions	56
3.3. Contrôle du dépôt d'énergie à la surface des échantillons	62
4. Conclusion : détermination des conditions d'implantation	67
III. Etude expérimentale de la formation des défauts lacunaires dans le tungstène par accumulation d'hélium dans le réseau cristallin	69
1. Techniques expérimentales	69
1.1. Réalisation des implantations dans le réacteur PIMAT.....	69
1.2. Méthodes de caractérisation des matériaux.....	70
2. Qualité des échantillons de tungstène.....	90

2.1.	Caractéristiques des échantillons commerciaux	90
2.2.	Préparation.....	90
2.3.	Caractérisation de l'état initial des échantillons	92
3.	Résultats des implantations	96
3.1.	Caractéristiques générales après l'implantation	96
3.2.	Influence des paramètres expérimentaux	99
4.	Conclusions	124
IV.	Simulation de l'implantation d'hélium dans le tungstène par dynamique moléculaire	127
1.	Caractéristiques de la simulation de dynamique moléculaire.....	127
1.1.	Principe et méthode	127
1.2.	Construction du modèle	128
1.3.	Traitement des données	132
2.	Etude détaillée d'une implantation : Le cas $T_W=300$ K et $E_{He}=300$ eV	134
2.1.	Description de l'accumulation de l'hélium dans le substrat de W	134
2.2.	Etude détaillée des phénomènes observés	143
2.3.	Bilan des comparaisons aux résultats expérimentaux	160
3.	Influence des paramètres d'implantation	162
3.1.	Influence de l'énergie des atomes d'hélium incidents.....	162
3.2.	Influence de la température du substrat lors de l'implantation	165
4.	Conclusion	168
	Conclusion générale	171
	Bibliographie	177

Table des figures

Figure I-1 : Sections efficaces des réactions deutérium-tritium et deutérium-deutérium [1].	6
Figure I-2 : Coupe du Projet ITER (source <i>www.iter.org</i>)	8
Figure I-3 : Vue schématique en coupe du réacteur ITER, indiquant l'emplacement des PFC. Les lignes rouges représentent le champ magnétique formé par les bobines toroïdales et poloïdales qui se croisent au point X au niveau du divertor [13].	11
Figure I-4 : a) Schéma des phénomènes probables lors de l'impact d'un ion avec une surface [18]. b) Schéma des phénomènes probables lors de l'implantation d'un ion dans un cristal [19]. Les phénomènes sont décrits dans le texte.	14
Figure I-5 : a) Schéma illustrant le PKA et la direction vers laquelle il se déplace. Ainsi dans la direction $\langle 100 \rangle$ vers le centre de la face voisine, $\langle 110 \rangle$ vers le centre de l'arête et $\langle 111 \rangle$ vers son premier voisin au coin du cube de la maille bcc. b) Graphique représentant l'énergie seuil de déplacement en fonction de l'angle d'incidence de l'ion par rapport au « Primary Knock-on Atom » ou l'atome cible [23].	15
Figure I-6 : Schéma des mécanismes de changement d'état des défauts du réseau cristallin [33].	17
Figure I-7 : Pouvoirs d'arrêt total (S_{tot}), électronique (S_e) et nucléaire (S_n) de l'hélium dans le tungstène obtenus par Haussalo et al. [46] (valeur nommées « present work »), et comparés à ceux obtenus grâce au potentiel ZBL. Les vitesses indiquées sur l'axe des abscisses, données en unité de la vitesse de Bohr ($v_0 = 2,19 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$) correspondent à des énergies cinétiques des ions comprises entre 10 eV et 100 keV.	20
Figure I-8 : Images MEB des « blisters » ou bulles d'hélium sous la surface du tungstène polycristallin. (a) section d'une surface implantée avec une fluence de $9 \times 10^{21} \text{ He.cm}^{-2}$ à 25 eV à 1600 K [62], (b) vue de surface implantée de $10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ et (c) $10^{18} \text{ He.cm}^{-2}$ à 1.3 MeV à 1123 K puis recuit à 2273 K [63].	23
Figure I-9 : Images MEB d'une section de surface de W implantée avec une énergie d'environ 60 eV à une température de 1120 K et pour des fluences croissantes de (a) 1.5×10^{21} , (b) 10^{22} , (c) 2.5×10^{22} , (d) 4.5×10^{22} et (e) $1.1 \times 10^{23} \text{ He.cm}^{-2}$ [64].	24
Figure I-10 : a) Graphique présentant les différentes expériences réalisées dans les réacteurs Nagdis-II et Pisces-B en fonction de la température de la surface et de l'énergie des ions incidents. Les points pleins correspondent aux structures « Fuzz » et les points vides aux « Blisters ». Les zones grisées et hachurées délimitent les conditions dans lesquelles sont retrouvées chacune des structures. b) Images MEB des structures observées pour les conditions (i) à (iv) présentées dans le graphique (a) [67] i.e. une énergie de 15 et 50 eV, des flux de l'ordre de $10^{18} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et des fluences supérieures à $10^{22} \text{ He.cm}^{-2}$.	25
Figure II-1 : Libres parcours moyens des ions et des neutres en fonction de la pression et du type de collision. Les pressions de travail pour cette étude sont comprises entre 1 à 100 μbar ...	32
Figure II-2 : Schéma représentant les facteurs influençant l'énergie des ions à la surface d'un échantillon polarisé à V_B .	32
Figure II-3 : Graphique présentant le taux d'ionisation moyenné sur un cycle RF entre deux électrodes en régime α ou γ [79].	34
Figure II-4 : Schéma de principe du réacteur TCP-RF [33].	35

Figure II-5 : Schéma de principe de la source ICP-RF associée à la chambre de diffusion. Les zones d'ionisation suivant les différents modes de couplages (E ou H-Mode) sont localisées schématiquement par les zones de couleurs différentes.	35
Figure II-6 : image représentant le réacteur PIMAT équipé de la source (à droite), de la pompe turbo-moléculaire (en dessous), des systèmes de contrôle de la pression (jauges au-dessus) et du porte-échantillons (à gauche et visible au travers du hublot).	37
Figure II-7 : Schéma du montage électrique pour la mesure du courant d'ions.	38
Figure II-8 : Coefficient d'émission d'électrons secondaires en fonction de l'énergie cinétiques d'ions mono-chargés incidents sur une surface de tungstène propre [83].	39
Figure II-9 : Graphique présentant une caractéristique courant-tension mesurée dans un plasma d'hélium à 10 μ bar à une puissance de 100 W et généré avec l'antenne 4 tours. Les points correspondent aux mesures de I_s en fonction de V_s . Les lignes pleine et en pointillés correspondent respectivement à la dérivée première et seconde de la caractéristique $I(V)$. Pour plus de visibilité ces dernières sont tracées par rapport à l'ordonnée représentée à droite du graphique.	40
Figure II-10 : a) Schéma du montage électrique mis en place pour la mesure de la distribution en énergie des ions hélium. b) Illustration du dispositif à installer sur le porte-échantillon vue de dessus.	43
Figure II-11 : Mesure du courant en fonction de la tension appliquée au porte-échantillon pour un plasma d'hélium à une pression de 50 μ bar, une puissance de 50 W et un V_B à -300 V à la position du porte-échantillon (soit à 35 cm de l'antenne RF). Les points correspondent aux mesures et la ligne au lissage des données par la méthode de Stavitzky-Golay d'ordre 3. La dérivée du courant est tracée par rapport à l'abscisse du haut qui correspond à l'échelle d'énergie des ions et pour plus de visibilité elle est rapportée sur l'ordonnée de droite.	45
Figure II-12 : Schéma du comportement des ions en fonction du potentiel du porte-échantillon.	45
Figure II-13 : Photographie de la face de la thermopile montrant les jonctions thermocouples à la surface. Le HFM comporte également une résistance Pt100 pour effectuer des mesures de température, elle n'est pas utilisée au cours de cette étude. b) Schéma du montage de la pastille Cu polarisable pour les mesures effectuées dans les conditions d'implantation [96].	46
Figure II-14 : a) Enregistrement de la tension VHFM aux bornes de la thermopile placée face au corps noir dont la température est augmentée par paliers. b) Droite d'étalonnage de la thermopile sous vide.	47
Figure II-15 : Mesure de la densité de flux d'énergie pour une série de pression ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$). La pression d'hélium en μ bar est indiquée au-dessus de chaque plateau de stabilisation. La ligne horizontale correspond à la ligne de base.	49
Figure II-16 : Graphique présentant les valeurs de densité de flux d'énergie déposée par conduction en fonction de la pression obtenues pour l'hélium et pour l'argon sur la pastille de Cu collée. Ces valeurs sont comparées aux valeurs estimées dans les deux régimes de conduction pour une température du gaz à 25°C	50
Figure II-17 : Graphiques présentant la densité de flux d'énergie transférée à la surface par conduction par l'hélium (a) et par l'argon (b). Les différentes courbes correspondent à différents états de la surface : sur le HFM seul (losanges), sur une pastille de Cu (carrés colorés) ou une	

pastille d'Al (ronds) simplement collées, et sur une pastille de Cu collée et connectée (carrés vides, mesures réalisées pour deux collages différents). Les valeurs estimées en régime moléculaire et collisionnel sont reportées sur chacun des graphiques sous forme de droites comme sur le graphique de la Figure II-16.	51
Tableau II-1 : Valeurs du ratio $\varphi_{mes}/\varphi_{calc}$ en fonction de la pression et de la configuration de la pastille de Cu (collée ou collée et soudée) et valeur déduite du facteur de correction utilisé pour les mesures de densité de flux d'énergie F_{corr}	52
Figure II-18 : Flux d'ions en fonction de la pression d'hélium dans le réacteur. 3 régimes de plasma sont identifiés en corrélation avec la forme du plasma observée sur les photographies de la Figure II-19. Les conditions de pression limites pour lesquelles une transition de régime apparaît sont indiquées par les lignes violettes. Les lettres correspondent aux différentes zones de la courbe décrites dans le texte.	54
Figure II-19 : Photographies des 4 formes de plasmas mises en évidence lors de l'augmentation de la pression. Pour plus de visibilité, la luminosité de la première photographie est augmentée de 30% et la flèche indique la position de la spire. Les paramètres d'exposition programmés sur l'appareil photographique sont inscrits.	54
Figure II-20 : Evolution du flux d'ions en fonction de la puissance pour plusieurs pressions pour l'antenne 4 tours (a) et pour l'antenne 1 tour (b) à la position typique du porte-échantillon, i.e. à 35 cm de l'antenne.	55
Tableau II-2 : Récapitulatif des paramètres plasma déterminés pour différentes conditions de pression et de puissance, comparaison des largeurs de gaine avec le libre parcours moyen des ions.	57
Figure II-21 : Distributions en énergie des ions pour les pressions comprises entre 10 et 100 μ bar pour une puissance de 50 W et avec l'antenne 4 tours.	58
Figure II-22 : Distributions en énergie des ions obtenues entre 3 et 10 μ bar pour une puissance de 50 W et avec l'antenne 4 tours. Pour plus de visibilité, l'IED obtenue à 3 μ bar est tracées par rapport à l'ordonnée de droite.	59
Figure II-23 : Distributions en énergie des ions obtenues pour différentes tensions de polarisation de la grille $V_B = -100$ V (a) et $V_B = -500$ V (b), pour une puissance de 50 W et avec l'antenne 4 tours. Les échelles des ordonnées ne sont pas les mêmes pour toutes les IED tracées afin de permettre d'observer nettement l'élargissement sur la figure (a) et l'IED à 3 μ bar est tracée par rapport à l'ordonnée de droite sur la figure b).	60
Figure II-24 : IED pour les pressions comprises entre 3 et 20 μ bar, plasmas formés avec l'antenne 1 tour et $V_B = -300$ V avec une puissance RF de 50 W.	61
Figure II-25 : Graphique présentant les mesures de densité de flux d'énergie obtenues à plusieurs pressions (1 à 10 μ bar) avec l'antenne comportant 4 tours et avec une puissance RF injectée de 100 W. Ces mesures sont comparées aux estimations calculées selon la formule II.e13 en considérant $E_{He^+} = (V_P - V_B) = 320$ (1 à 5 μ bar) – 340 eV (7 et 10 μ bar). Les incertitudes sur les mesures de densité de flux d'énergie mesurée sont considérées de l'ordre de 1 mW.cm ⁻² , sensibilité du HFM et celles sur la densité de flux d'énergie estimée correspond à l'erreur sur le flux d'ions mesuré.	62
Figure II-26 : Exemple de transferts d'énergie par conduction et lors de l'allumage du plasma.	63

Figure II-27 : Identification de phénomènes de cinétiques différentes devant une cible pulvérisée par plasma magnétron [110].	64
Figure II-28 : Mesure de la densité de flux d'énergie déposée à la surface du Cu dans un plasma d'hélium généré par l'antenne 4 tours, à une pression de 10 μ bar (a) et de 1 μ bar (b) et une puissance RF de 200 W, pour différentes tensions de polarisation (V_B).	65
Figure II-29 : Mesure de la densité de flux d'énergie déposée à la surface du Cu dans les conditions visées d'implantation ($P_{He} = 3 \mu$ bar, $P = 100$ W, antenne 4 tours, T° ambiante) sur une durée typique permettant d'obtenir une fluence d'environ 2×10^{17} He.cm ⁻² .	66
Figure III-1 : Profils d'implantation en profondeur des positons mono-énergétiques dans le tungstène en fonction de leur énergie.	72
Figure III-2 : Illustration de l'élargissement Doppler ΔE par rapport à 511 keV [125] (a) et schéma de l'émission de deux photons gamma lors de l'annihilation à 2 γ observée par détecteur fixe [33] (b).	73
Figure III-3 : a) photographie du dispositif expérimental du CEMHTI [33] et b) schéma présentant les différentes composantes du dispositif [127].	74
Figure III-4 : Schéma de la désintégration β^+ du ²² Na [127].	74
Figure III-5 : Spectre Doppler brut et illustration des corrections apportées pour éliminer le bruit de fond [128].	75
Figure III-6 : Description des zones S et W sur le spectre Doppler corrigé du bruit de fond.	76
Figure III-7 : Exemple de courbes S(E), W(E) et S(W) pour un échantillon de W vierge. Les points (S_s ; W_s) et (S_L ; W_L) correspondent à des caractéristiques particulières décrites dans le texte.	76
Figure III-8 : Evolution des droites S(W) en fonction du nombre de lacunes composant l'amas lacunaire dans le silicium (a) prédit par les distributions des moments des paires électrons-positons calculées par Hakala et al. [130] et dans le tungstène (b) observé expérimentalement par P.E. Lhuillier [33].	78
Figure III-9 : Schéma de principe des estimations réalisées par le logiciel VEPFIT [128].	79
Figure III-10 : Fraction de positronium en pourcentage tracée en fonction de l'énergie du faisceau de positon ($P_s(E)$) pour un échantillon de tungstène vierge.	79
Figure III-11 : Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour quantifier l'hélium 3 dans les échantillons de tungstène par la technique NRA.	81
Figure III-12 : Spectre NRA de l'étalon de silicium, d'un échantillon de W vierge et d'un échantillon implanté. La zone d'intérêt mise en évidence correspond à la détection des protons issus de la réaction nucléaire des deutons avec l'hélium 3.	82
Figure III-13 : Section efficace de la réaction ³ He(² H, ¹ H) ⁴ He, déterminée pour un détecteur à 150° en fonction de l'énergie des deutons [136].	82
Figure III-14 : a) Rampe de température obtenue en incrémentant la tension appliquée au four de 0,1V/10s. La température augment d'environ 10°C/min. b) Evolution du rapport ³ He/ ⁴ He en fonction de la température du four. Les deux courbes comparent le rapport constant pour le gaz étalon et son augmentation lors de la désorption de l'hélium contenu dans un échantillon implanté à 320 eV et à 300 K.	84

Figure III-15 : Schéma de principe de la technique XPS.....	85
Figure III-16 : Exemple de spectre global XPS obtenu pour un échantillon vierge de W. Les graphes W4f et O1s correspondent à des zooms des zones du spectre global.	86
Figure III-17 : Spectre W4f d'un échantillon vierge de W analysé à $\theta_1=90^\circ$ et $\theta_2=50^\circ$	87
Figure III-18 : Schéma de principe des interactions électrons-matière.....	88
Figure III-19 : Schéma de principe AFM (a) du mode « tapping » (b).....	89
Figure III-20 : Photographie du dispositif Nanoscope III de la marque Bruker de l'ICMN.	89
Tableau III-1 : Description des étapes de décapage et de polissage pour obtenir le poli miroir des échantillons de tungstène à implanter.....	90
Figure III-21 : Courbes présentant la température en fonction du temps au cours du recuit.	91
Figure III-22 : a) Images obtenues au microscope MEB avec un grossissement de 10000 montrant l'évolution de l'état de surface des échantillons au cours de la préparation (polissage et recuit). b) Images AFM (i et ii) et MEB (iii) des motifs contraints des grains après recuit.....	92
Figure III-23 : Pics XPS W4f pour plusieurs échantillons provenant des 2 fournisseurs.	93
Figure III-24 : Graphiques présentant les courbes S(E) (a), W(E) (b) et Ps(E) (d) pour un échantillon de tungstène brut et un échantillon préparé (poli et recuit).	94
Figure III-25 : Comparaison des caractéristiques S(E) (a), W(E) (b), S(W) (c) et Ps(E) (d) pour deux échantillons polis et recuits avec un échantillon utilisable pour les implantations (triangles) et non utilisable (losanges).....	95
Figure III-26 : Image MEB d'échantillons implantés.....	97
Figure III-27 : Spectre XPS présentant les pics caractéristiques du W métallique et du W oxydé de l'état initial et après implantation.	97
Figure III-28 : Graphique présentant l'évolution de la fraction de positroniums réémis par la surface pour plusieurs échantillons implantés et leur état initial.	98
Tableau III-2 : Comparaison des fractions de Ps mesurées à 2 keV et de l'épaisseur de l'oxyde pour trois échantillons avant et après l'implantation.....	99
Figure III-29 : Graphique présentant la fluence mesurée par NRA en fonction de la fluence incidente pour des séries d'implantation à 320 eV pour lesquelles le délai entre l'implantation et l'analyse est variable. La mention (50/50) signifie que l'implantation de ces échantillons a été réalisée avec 50% d'hélium 3 et 50% d'hélium 4 et l'état initial de ces échantillons n'a pas été vérifié au PAS, la série à 26 mois correspond à une seconde mesure de certains échantillons analysés à $\Delta t = 1$ semaine. La ligne pleine correspond à 100% d'implantation et la ligne en pointillés correspond à la probabilité d'implantation donnée par SRIM. Les données de P.-E. Lhuillier sont issues de sa thèse[33]. Les flux d'ions utilisés s'étendent de 10^{12} à 10^{15} He.cm ⁻² .s ⁻¹	100
Figure III-30 : Evolution de la fraction de positronium en fonction de l'énergie incidente des positons pour trois fluences incidentes inférieures à 2×10^{16} He.cm ⁻² et des flux de 10^{12} He.cm ⁻² .s ⁻¹ avec $E_{He} = 320$ eV et à température ambiante.	102
Figure III-31 : Evolution du paramètre S en fonction de l'énergie du faisceau de positons pour des fluences incidentes comprises entre 5×10^{14} et $2,7 \times 10^{17}$ He.cm ⁻² avec $E_{He} = 320$ eV et à	

température ambiante. Pour tous ces échantillons, $\Delta t = 1$ semaine entre l'implantation et l'analyse DB-PAS.....	103
Figure III-32 : Graphiques montrant l'évolution du paramètre S en fonction du paramètre W pour les implantations avec $E_{He} = 320$ eV et à température ambiante pour des fluences inférieures (a) et supérieures (b) à 2×10^{16} He.cm ⁻²	104
Figure III-33 : Courbes S(W) pour les échantillons F ₂ (a) et F ₅ (b) implantés avec $E_{He} = 320$ eV et à température ambiante et pour une fluence incidente de $3,0 \times 10^{15}$ et $2,7 \times 10^{17}$ He.cm ⁻² , respectivement. Chaque échantillon est comparé à son propre état initial.	104
Figure III-34 : Graphique présentant en parallèle les résultats des techniques NRA et PAS. Les implantations sont réalisées avec $E_{He} = 320$ eV et à température ambiante. La fluence incidente « critique » de 2×10^{16} He.cm ⁻² est indiquée par la ligne pleine verticale. Les lignes en pointillés montrent les tendances observées par chacune des techniques sous et au-dessus cette fluence.	106
Figure III-35 : Taux de désorption de l'hélium en fonction de la température mesuré par TDS pour 3 échantillons implantés avec $E_{He} = 320$ eV et à température ambiante avec des fluences incidentes de $8,8 \times 10^{14}$ à $1,6 \times 10^{16}$ He.cm ⁻² . Les lignes pointillées correspondent aux températures de désorption des complexes He _n V (avec n=1 à 6) identifiées par Kornelsen et al. [56] répertoriées dans le Tableau III-3 (se référer au texte).....	107
Tableau III-3 : Températures de dissociation des complexes He _n V déterminées par Kornelsen et al. [56].	107
Tableau III-4 : Tableau donnant la fluence mesurée par NRA pour différents flux et des fluences incidentes proches avec $E_{He} = 320$ eV et à température ambiante.	109
Figure III-36 : Graphique présentant les courbes S(E) en fonction du flux d'ions pour des échantillons implantés avec $E_{He} = 320$ eV, à température ambiante et pour une fluence incidente de $2 \pm 0,5 \times 10^{16}$ He.cm ⁻²	110
Figure III-37 : Résultats de TDS obtenus pour deux échantillons implantés à des flux différents ($5,6 \times 10^{12}$ et $3,3 \times 10^{14}$ He.cm ⁻² .s ⁻¹).....	111
Figure III-38 : Graphique présentant la fluence mesurée dans le W en fonction de l'énergie incidente des ions d'hélium pour deux fluences différentes.....	113
Tableau III-5 : Calcul des taux d'implantation en fonction de l'énergie incidente des ions et de la fluence.	113
Figure III-39 : Profils d'implantation de l'hélium dans le tungstène pour différentes énergies incidentes calculés grâce au programme SRIM, la simulation a été réalisée en envoyant 10000 atomes vers le substrat.	114
Figure III-40 : Graphiques présentant les courbes S(E) et S(W) pour les échantillons implantés à différentes énergies incidentes des ions à température ambiante et pour des fluences incidentes de $2,5 \times 10^{16}$ (a) et à $3,1 \times 10^{17}$ He.cm ⁻² (b).	115
Figure III-41 : Taux de désorption de l'hélium en fonction de la température mesurée par TDS pour trois échantillons implantés à température ambiante avec une énergie incidente des ions de 120, 320 et 520 eV à une fluence incidente de 2×10^{16} He.cm ⁻²	117
Figure III-42 : Schéma récapitulatif des profondeurs atteintes par l'hélium dans le tungstène suivant l'énergie cinétique des ions. Les profondeurs indiquées sont les valeurs obtenues avec le logiciel Marlowe par M.T. Robinson pour exemple.	119

Figure III-43 : Graphiques présentant l'évolution de la fluence mesurée d'hélium en fonction de la température de la surface pour les expériences réalisées avec $E_{\text{He}} = 320$ eV et pour des fluences incidentes de 4×10^{15} (a) et $3,1 \times 10^{17}$ He.cm ⁻² (b). L'axe des ordonnées du graphique a) est en échelle logarithmique pour une meilleure visibilité.	119
Figure III-44 : Evolution du paramètre $S(E)$ pour les échantillons implantés avec $E_{\text{He}} = 320$ eV et pour des fluences incidentes de 4×10^{15} (a) et $3,1 \times 10^{17}$ He.cm ⁻² (b) pour 5 températures...	120
Figure III-45 : Représentation des variations du paramètre S ($\Delta S/S$) et de la fraction de positronium ($\Delta P_s/P_s$) en fonction de la température pour les échantillons implantés avec $E_{\text{He}} = 320$ eV et pour des fluences incidentes de 4×10^{15} (a) et $3,1 \times 10^{17}$ He.cm ⁻² (b).....	121
Figure IV-1 : Schéma de principe de la détermination des paramètres de position, de vitesse et de la force appliquée pour chaque atome du système simulé à chaque pas de temps grâce à l'algorithme de Verlet des vitesses.....	127
Figure IV-2 : Bloc de tungstène simulé	129
Figure IV-3 : Exemples de RDF calculées pour le tungstène cristallin à 300 K (a) et l'hélium liquide à 4 K (b).	133
Figure IV-4 : Images de la simulation de l'implantation d'hélium à 300 eV sur un substrat de tungstène à 300 K à différentes fluences incidentes. Les atomes de tungstène sont illustrés par les petites sphères claires et les atomes d'hélium par les sphères plus grosses et plus sombres.	135
Figure IV-5 : Agrégats en position interstitielle formés 20 ps après le début de l'implantation. La maille cristalline BCC est discernable malgré une distorsion liée à l'agitation thermique.	136
Figure IV-6 : Déplacement des atomes de W en surface 20 ps après le début de l'implantation. La ligne de pointillés rouge représente le niveau initial de la surface.	136
Figure IV-7 : a) Elargissement de la zone $z = 0$ à $z = 70$ Å sous la surface de l'image e) de la Figure IV-4 montrant les positions des agrégats d'hélium. b) Illustration des volumes vides d'atomes de tungstène aux emplacements des agrégats d'hélium situés dans la tranche illustrée par le cadre rouge sur l'image a). La tranche est pivotée à 90° pour plus de visibilité.....	138
Figure IV-8 : a) Déplacements des atomes de tungstène dans la direction 111, 400 ps après le début de la simulation, 4 Å sous la surface (image e de la Figure IV-4). b) Vue équivalente tournée à 90°. c) Vue plus tard dans la simulation : atomes de tungstène en positions cristallographiques. Il y a réorganisation des atomes du substrat avec déplacement d'atomes vers la surface (image f de la Figure IV-4).....	138
Figure IV-9 : Atomes de tungstène déplacés à la surface suite à la formation d'agrégats de grande taille (a). Illustration des îlots d'atomes de tungstène de l'étude de Li et al. [176](b).....	139
Figure IV-10 : Schéma des zones d'accumulation de l'hélium dans le substrat de tungstène.	139
Figure IV-11 : Coalescence de complexes He_nV_m pour former une bulle au sein du cristal dans la zone préférentielle d'accumulation des agrégats. a) Image f de la Figure IV-4 montrant la zone où se trouvent les agrégats qui coalescent. L'évolution dans l'encadré tourné à 90° est décrite dans les images b) Implantation après 600 ps, c) 720 ps et d) 800 ps.....	140
Figure IV-12 : Réorganisation des atomes de tungstène à la surface. a) surface à l'état initial, image a de la Figure I-4. b) Atomes de tungstène désordonnés à la surface à $t = 600$ ps (image f de la Figure IV-4. c) $t = 646$ ps, d) $t = 700$ ps, e) $t = 750$ ps, f) $t = 800$ ps (image g de la Figure IV-4).	141

Figure IV-13 : Elargissement de la zone préférentielle d'accumulation des agrégats des images présentées dans la Figure IV-4 i, j, et k. Illustration de la bulle étendue (a), de l'extension de la bulle (b), les atomes d'hélium sont de plus en plus éloignés, et de la rupture du substrat (c). ...	141
Figure IV-14 : Images de microscopie montrant les phénomènes de « blistering » et d'exfoliation observés par Nishijima et al.[62] (a) et Gilliam et al. [63] (b et c).	142
Figure IV-15 : Taux d'implantation en fonction du temps de simulation, le nombre d'atomes d'hélium envoyés et la fluence incidente en He.cm ⁻² au temps correspondant sont indiqués sur les axes horizontaux supérieurs. Conditions : E _{He} = 300 eV et T° = 300 K.	143
Tableau IV-1 : Données obtenues par dynamique moléculaire (Conditions : E _{He} = 300 eV et T° = 300 K) et par calcul SRIM.	144
Figure IV-16 : Evolution de la rétention de l'hélium en fonction de la fluence incidente (Conditions : E _{He} = 300 eV et T° = 300 K). Comparaison des données expérimentales (symboles) et simulées (courbe). Deux séries de mesures sont comparées dans ce graphe (cf chapitre III.3.2.1) : des mesures NRA réalisées pour la série d'échantillons dont l'état initial n'est pas connu mais la présence de défauts lacunaires est suspectée (symboles pleins) et celle pour laquelle les états initiaux sont confirmés être sans défauts (symboles vides).	145
Figure IV-17 : Illustration du phénomène de saturation lié aux ruptures consécutives des bulles d'hélium sur un substrat polycristallin comportant éventuellement des lacunes à l'état initial. Conditions : E _{He} = 300 eV et T° = 300 K.	147
Figure IV-18 : Profils en profondeur de l'hélium dans le tungstène au cours du temps. Les courbes correspondent aux profils déterminés pour certaines images de la Figure IV-4, l'image correspondante est indiquée par la lettre à gauche de la courbe. La droite en pointillés indique la surface du tungstène à l'état initial, i.e. la profondeur ($z = 0$ Å) et la ligne pleine la surface du tungstène à l'instant t. Les lignes verticales indiquent l'évolution des zones A, B et C décrites dans le texte. Conditions : E _{He} = 300 eV et T° = 300 K.	148
Figure IV-19 : Fonction de distribution radiale des paires He-W. Les lignes verticales pleines et en pointillés indiquent respectivement les distances He-W dans le cas d'insertion dans des sites octaédriques et tétraédriques de la maille BCC.	150
Figure IV-20 : Comparaison des RDF He-W et W-W.	150
Figure IV-21 : Trajectoires de 2 atomes d'hélium au sein du réseau de tungstène en fonction du temps. L'atome d'hélium considéré est figuré par une sphère rouge foncée, les sphères éclaircies sont des atomes arrivés plus tard dans le substrat et s'agrégeant au premier atome. Les points bleus correspondent aux positions successives de l'atome d'hélium initial à des pas de temps régulier, i.e. toutes les 2 ps. Conditions : E _{He} = 300 eV et T° = 300 K.	151
Figure IV-22 : RDF de l'hélium (He-He) réparti dans les agrégats de grande taille (n _{He} ≈ 50). La RDF ne tend pas vers 1 dans ce cas car la normalisation de la fonction n'est pas effectuée sur la totalité des atomes d'hélium présents dans la boîte de simulation.	152
Tableau IV-2 : Nombre d'agrégats présents dans le réseau en fonction du nombre d'atomes d'hélium qu'ils comportent pour différents instants de la simulation. Conditions : E _{He} = 300 eV et T° = 300 K.	153
Figure IV-23 : Epaisseur du substrat de tungstène au cours du temps. Comparaison d'un substrat à 300 K et d'un substrat à 300 K bombardé avec des atomes d'hélium à 300 eV.	154

Figure IV-24 : Augmentation de l'épaisseur du substrat (30 Å / 4000 He envoyés) en fonction du temps, l'axe horizontal supérieur correspond au nombre d'atomes envoyés. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.	155
Figure IV-25 : Déplacement idéal d'un atome de tungstène dans le réseau pour former un « crowdion ».	156
Figure IV-26 : a) Coordonnées des atomes de tungstène déplacés de 2.74 Å (sphères rouges). b) Ajout des positions des atomes d'hélium (sphères blanches) après l'injection de 2000 atomes dans la boîte de simulation. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.	157
Figure IV-27 : a) Cascade de déplacement menant à la formation d'un « crowdion » à la suite de l'accumulation d'hélium sous la forme d'un agrégat de 6 atomes. b) Bulle composée de plusieurs dizaines d'atomes d'hélium non responsable d'une cascade de déplacements. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.	158
Tableau IV-3 : Etude des densités atomiques pour 3 agrégats. L'agrégat n°1 se trouve dans la zone A (décrite dans le paragraphe IV.2.2.1) et les agrégats 2 et 3 se trouvent dans la zone C. Ces agrégats font partis de ceux observés dans l'image e de la Figure IV-4. $E_{\text{He}}=300\text{eV}$ et $T^\circ=300\text{K}$.	159
Figure IV-28 : Profil d'implantation des positons dans le tungstène en fonction de leur énergie cinétique et profil d'implantation de l'hélium dans le substrat calculé lors de la simulation. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.	161
Figure IV-29 : Taux d'implantation de l'hélium dans le tungstène en fonction du temps, i.e. du nombre d'atomes incidents et de leur énergie cinétique à 300 K.	162
Figure IV-30 : Comparaison des fluences implantées mesurées expérimentalement et simulées à 300 K. Le graphe présente également les probabilités données par SRIM pour chacune des énergies (ligne en pointillés) et la ligne pleine correspond à 100% d'implantation pour une fluence incidente de $2,5 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$.	163
Figure IV-31 : Illustration de la répartition en profondeur des atomes d'hélium dans le substrat en fonction de l'énergie incidente pour un nombre égal d'atomes d'hélium implantés ($N_{\text{He}} = 377$) implantés à 300 K. Les images sont tronquées à environ 240 Å de profondeur.	164
Figure IV-32 : Profils d'implantation en profondeur de l'hélium en fonction de l'énergie incidente. a) pour un nombre total d'atomes d'hélium implanté de 377 atomes pour chaque profil, qui correspond au nombre maximum implanté dans le substrat pour la simulation à 20 eV. b) pour un nombre total d'atomes d'hélium incident de 2000 atomes, soit 400 ps après le début de l'implantation à 300 K.	164
Figure IV-33 : Taux de rétention de l'hélium en fonction du temps au cours de l'implantation et de la température du substrat ($E_{\text{He}}= 300 \text{ eV}$).	166
Figure IV-34 : Comparaison des fluences implantées mesurées expérimentalement et simulées ($E_{\text{He}}= 300 \text{ eV}$).	166
Figure IV-35 : Répartition de l'hélium dans le tungstène après l'implantation à 300 eV de 393 atomes d'hélium. Les images sont tronquées à 230 Å environ.	167
Figure IV-36 : Profils de concentration en profondeur de l'hélium dans le substrat de W lorsque 393 atomes sont implantés (a) et lorsque 1350 atomes sont envoyés (b) ($E_{\text{He}}= 300 \text{ eV}$).	167

Introduction générale

La croissance démographique mondiale se traduit inéluctablement par une augmentation de la consommation d'énergie. Afin de répondre aux besoins de la population en électricité de nombreuses solutions sont à l'étude pour remplacer les énergies fossiles dont la raréfaction rend la production de plus en plus coûteuse et l'utilisation tend à rejeter massivement du CO_2 .

Un des moyens envisagés pour produire l'électricité en masse est de réussir à contrôler la fusion nucléaire. L'utilisation de la réaction de fission, l'autre type de réaction nucléaire, est déjà en cours dans les centrales et correspond à environ 80% de la production française d'électricité. Les avantages de la fusion par rapport à la fission sont les ressources en combustible très abondantes puisqu'il s'agit de deutérium et de tritium, produit à partir du lithium, et le risque radioactif bien moindre, i.e. pas d'emballement de réaction possible et demi-vie du tritium d'environ 12,35 ans contre quelques millions d'années pour l'uranium 235, le réactif de la fission. Le potentiel d'une telle technologie permettrait d'assurer les besoins énergétiques de la société pour plusieurs milliers d'années.

Dans cette optique, le projet ITER initié en 1985, a pour but de construire un TOKAMAK, un réacteur de fusion par confinement magnétique, permettant de démontrer la possibilité de produire de l'électricité à partir de la réaction de fusion du deutérium et du tritium, deux isotopes de l'hydrogène. La construction de ce réacteur financé par de nombreux partenaires internationaux est en cours, cependant, des verrous technologiques doivent encore être levés pour permettre l'exploitation à grande échelle envisagée.

Parmi les défis posés par le contrôle d'une réaction qui a lieu, à une autre échelle, dans une étoile comme le Soleil, l'une des problématiques concerne les matériaux capables de contenir un tel dégagement d'énergie. L'un des candidats est le tungstène pour constituer les parois des divertors, une pièce maîtresse du réacteur recevant les flux de particules les plus importants. Ce métal a une température de fusion parmi les plus élevées de tous les éléments et un taux de pulvérisation parmi les plus faibles. Il subira tout de même un bombardement ionique et neutronique susceptible de provoquer son endommagement et une fragilisation importante engendrant des risques du point de vue de la sûreté du réacteur mais également une diminution du rendement de la réaction de fusion.

Pour éviter au mieux ces problèmes et de la durée d'utilisation d'une pièce dans le réacteur, le comportement de ce matériau dans les futures conditions d'utilisation est à connaître. La réponse du tungstène aux sollicitations du plasma de fusion peut être observée selon plusieurs points de vue. Une solution consiste à placer le métal dans les conditions réelles de fonctionnement et d'observer les modifications de la structure. Ce type d'étude est en cours dans des réacteurs de type « simulateurs de plasma de divertor ». La seconde solution consiste à combiner, dans des codes de simulation, les données fondamentales sur l'évolution des propriétés du matériau collectées en l'exposant à chacune des espèces du plasma de fusion individuellement.

Issu d'une collaboration entre le laboratoire GREMI et le CEMHTI, le projet PIMAT est à l'origine de cette thèse et est soutenu par la Région Centre et le CNRS. Il a pour objectif d'étudier la réponse du tungstène à l'accumulation de l'hélium, l'un des produits de la réaction de fusion $\text{D} + \text{T}$ et plus particulièrement de mettre en évidence la formation de défauts lacunaires ainsi que d'aider à la compréhension des mécanismes associés. Ce travail s'inscrit donc dans la seconde démarche évoquée dans le paragraphe précédent. Au cours de cette étude, deux

approches sont couplées : les expériences apportent des informations sur l'évolution de la microstructure du métal après l'implantation et la modélisation, dont les conditions sont ajustées au plus près des conditions expérimentales, tend à expliquer les phénomènes microscopiques ayant lieu au cours de l'implantation et menant aux modifications observées. Ce manuscrit décrit l'étude en quatre volets.

La première partie présente le contexte de la recherche envisagée. En introduisant le choix des matériaux utilisés pour faire face au plasma de fusion dans le réacteur en construction ITER ; cette partie évoque les études réalisées sur les interactions entre le plasma de fusion et les surfaces. Elle décrit plus particulièrement les effets de l'insertion de l'hélium dans le tungstène. Elle explique en détail l'objectif de l'étude et les méthodes utilisées pour réaliser des implantations d'hélium expérimentalement et par simulation afin d'observer et comprendre la formation des défauts lors de son accumulation dans le métal.

La seconde partie aborde le développement de la source plasma qui sert à réaliser les implantations d'hélium. Ainsi, la mise en place de la source ICP-RF et sa caractérisation permettent de définir et de contrôler les conditions d'implantations. La description des moyens de caractérisation du plasma et des interactions plasma-surface est présentée dans cette partie. Ainsi, la sonde de Langmuir est utilisée pour déterminer les paramètres du plasma d'hélium tels que la densité et la température électronique ainsi que le potentiel plasma. Les flux d'ions à la surface du porte-échantillons sont déterminés à l'aide d'un montage électrique adapté. Les interactions entre le plasma et la surface sont étudiées à l'aide de deux dispositifs. Tout d'abord, le « discriminateur » est employé pour établir une distribution en énergie des ions impactant la surface dans les conditions d'implantations. Enfin, le fluxmètre, qui est un outil développé au GREMI, permet de déterminer les transferts d'énergie à la surface. Les informations apportées par ces analyses décrivent les paramètres expérimentaux (pression, puissance, géométrie de l'antenne) à appliquer au plasma afin d'atteindre des conditions d'implantation stables avec des flux d'ions faibles (compris entre 10^{11} et 10^{15} He.cm⁻².s⁻¹) et une énergie cinétique faible pour éviter de former des défauts par l'impact des ions d'hélium (comprise entre 100 et 500 eV environ).

La troisième partie présente le volet expérimental des implantations. Dans un premier temps, les moyens de caractérisation des matériaux utilisés sont décrits. La spectroscopie d'annihilation des positons et plus particulièrement celle de l'élargissement Doppler de la raie d'annihilation est utilisée afin de caractériser les défauts lacunaires formés dans les échantillons de tungstène à la suite des implantations. L'analyse par réaction nucléaire permet quant à elle de quantifier l'hélium implanté et la spectrométrie de thermodésorption de caractériser l'interaction de l'hélium avec les défauts dans la matrice cristalline. Les échantillons de tungstène et le protocole de préparation sont décrits. L'effet de la fluence incidente, du flux, de l'énergie cinétique des ions et de la température de la surface au cours de l'implantation sont discutées en fonction des données de la littérature.

Enfin, le modèle de dynamique moléculaire utilisé pour simuler les implantations est décrit dans la dernière partie. Les mécanismes élémentaires de l'interaction de l'hélium avec le tungstène sont mis en évidence via la description de plusieurs simulations et sont utilisés pour expliquer les résultats expérimentaux.

Une conclusion générale synthétise les principaux résultats de l'étude et présente les mécanismes mis en évidence de la formation des défauts lacunaires du tungstène à la suite d'implantations d'hélium. Elle donne également les perspectives qui découlent de cette étude pour l'approfondissement de la connaissance des modifications des matériaux lors d'irradiation par des ions légers.

I. Introduction : De l'implantation de l'hélium à la formation des défauts dans le tungstène

1. Contexte - Fusion et « Plasma Facing Materials »

L'utilisation de la fusion thermonucléaire pour produire de l'énergie permettrait d'assurer le besoin en électricité de notre société pour les 100 millions d'années à venir, autant dire l'éternité à l'échelle de l'humanité. Cependant, reproduire dans un réacteur les phénomènes qui ont lieu naturellement dans une étoile, comme le Soleil, n'est pas chose aisée. Nombre de scientifiques se penchent sur la question et leurs études en cours soulèvent autant de questions qu'elles n'en résolvent.

1.1. La Fusion thermonucléaire

Définition

La fusion est une réaction nucléaire qui consiste à former un atome à partir de deux atomes plus légers. L'atome formé est instable et émet une particule pour se stabiliser. La masse totale de l'atome formé et de la particule émise est plus faible que la somme des masses des atomes fusionnés. Ce défaut de masse, typique des réactions de fusion nucléaire, correspond à l'énergie répartie sur les produits de la réaction qui se dissipe sous forme de rayonnement donc de chaleur. Dans le Soleil, la gravité permet de maintenir une densité de particules et une température suffisantes pour que les atomes d'hydrogène fusionnent par étapes pour former des atomes d'hélium. Ce sont ces réactions qui produisent l'énergie rendant notre étoile brillante, chaleureuse et surtout l'empêchent de s'effondrer sur elle-même. Sur Terre, de telles conditions de pression et de température ne peuvent pas être obtenues artificiellement de façon simultanée. Cependant d'autres moyens sont utilisables afin de faire fusionner deux atomes légers.

Choix de la réaction de fusion

Les deux processus de fusion les plus importants sont ceux impliquant les isotopes de l'hydrogène :

- La réaction deutérium-tritium :



- Et les réactions deutérium-deutérium :



Le nombre de réactions (quel que soit leur type) ayant lieu lorsque deux réactifs sont en présence, dépend, entre autre, de la densité des réactifs, mais également de la section efficace de réaction. La Figure I-1 donne les sections efficaces des réactions présentées ci-dessus.

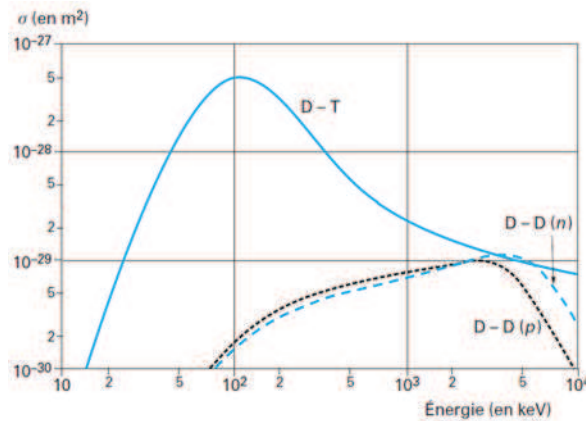


Figure I-1 : Sections efficaces des réactions deutérium-tritium et deutérium-deutérium [1].

Ces réactions ont les sections efficaces les plus grandes parmi les réactions de fusion nucléaire possibles entre tous les éléments du tableau périodique. Les valeurs, de l'ordre de 10^{-28} m^2 , sont tout de même quelques centaines de fois plus faibles que celles des sections efficaces des réactions de fission, et encore plus faibles vis-à-vis des réactions d'ionisation ou d'excitation. Aussi, l'énergie des particules doit être élevée, de l'ordre de 100 keV pour la réaction $D + T$ et 5 MeV pour la réaction $D + D$ pour atteindre les sections efficaces les plus élevées. Ces énergies sont nécessaires pour franchir la barrière de potentiel due à la répulsion entre les noyaux des atomes.

Ainsi, la section efficace de la réaction ${}^2\text{D}^+ + {}^3\text{T}^+ \rightarrow {}^4\text{He}^{2+} + n + 17,6 \text{ MeV}$ étant la plus élevée, c'est cette réaction qui est envisagée pour produire de l'électricité dans un premier temps. La plupart de l'énergie produite par la réaction de fusion est portée par le neutron (14,03 MeV). Celui-ci peut être capturé par du lithium inséré dans les parois « tritigènes » du réacteur pour former du tritium et de l'hélium [2] selon la réaction : ${}^6\text{Li} + n \rightarrow {}^3\text{T} + {}^4\text{He} + 4,78 \text{ MeV}$. Ce qui donnerait une réaction globale de fusion : ${}^2\text{D} + {}^6\text{Li} \rightarrow {}^4\text{He} + {}^3\text{T} + 22,4 \text{ MeV}$.

Potentiel pour fournir de l'énergie

Une fois maîtrisée cette réaction pourrait permettre de produire de l'électricité selon le même principe que les réacteurs de fission, i.e. en récupérant la chaleur fournie aux parois par des circuits d'eau entourant l'enveloppe du réacteur. Ainsi, 3,3 mg de deutérium permettrait de produire l'équivalent énergétique de 250 litres de pétrole. Le paramètre limitant serait alors la production de tritium qui est un élément dont la demi-vie est de seulement 12,32 ans. Cependant, cet élément pourra être produit à partir de la fission du lithium, qui est un élément abondant de la croûte terrestre.

L'un des produits de la réaction est l'hélium, un gaz inerte chimiquement et radiologiquement, qui n'intervient pas dans l'effet de serre. Pour mettre ce paramètre en perspective, une usine de production basée sur la fusion d'1 GW produirait 250 kg d'He par an contre $7,2 \times 10^9 \text{ kg}$ de CO_2 pour une usine à charbon.

1.2. Mise en œuvre : Les réacteurs

Il a été précisé précédemment que les sections efficaces des réactions de fusion nucléaire sont bien plus faibles que celles d'autres réactions qui ont lieu dans un gaz, telles que l'ionisation ou les transferts de charges. Il faut donc que la probabilité d'occurrence de ces réactions parasites soit négligeable face à celle de la fusion. Ainsi, afin de faire fusionner ces deux atomes, il est nécessaire de les placer dans un plasma fortement, voire totalement ionisé dans lequel les interactions ions-électrons n'interfèrent pas avec les réactions de fusion. Générer un plasma artificiellement réclame d'avoir une pression dans une enceinte relativement faible, donc afin de compenser ces faibles densités de particules et obtenir des conditions propices à la réalisation de réactions de fusion, la température du milieu doit être maintenue à environ 10 keV, soit plus de 110000000 K. A cette température les atomes sont complètement dissociés de leurs électrons et le plasma est donc hautement ionisé. Cependant, à une telle température, tout contact avec un matériau tel qu'une paroi de réacteur doit être évité, puisque la matière sera vaporisée dans le plasma et, via des collisions avec les ions, viendra refroidir le plasma puis l'éteindre. Pour éviter cela, le plasma doit être confiné. Actuellement deux types de confinement sont utilisés pour réaliser des réactions de fusion dans des plasmas : le confinement inertiel ou le confinement magnétique.

Le confinement inertiel : Laser Mégajoule

La première méthode consiste à exposer les réactifs (D+T), contenus par une membrane dans une bille de quelques mm³, à un rayonnement laser uniforme sur toute sa surface. La vaporisation suivie de l'ionisation de la membrane engendre une onde de choc permettant d'amener le mélange réactif à une pression et une température suffisantes pour favoriser des réactions de fusion durant quelques picosecondes. Les produits de la réaction et leur énergie seront ensuite collectés par la paroi du réacteur sous forme de chaleur. Cette réaction se produit sur un laps de temps très court, de l'ordre de la picoseconde car, suite à la compression et l'implosion du milieu, il y a une relaxation menant à l'expansion du plasma éliminant la probabilité de fusion des ions.

Le confinement magnétique : TOKAMAK

La fusion par confinement magnétique consiste à enfermer les particules chargées du plasma dans un champ magnétique toroïdal hélicoïdal pour les empêcher, dans une certaine mesure, de céder trop d'énergie aux parois du réacteur et engendrer leur endommagement. Le champ toroïdal est maintenu grâce à des bobines enserrant le réacteur et la composante hélicoïdale est assurée par un solénoïde central qui induit un courant dans le plasma générant le champ « poloïdal ». Afin d'atteindre la température suffisante pour produire les réactions de fusion, les particules qui circulent autour des lignes de champs sont accélérées ou chauffées par deux moyens :

- un flux d'atomes de deutérium neutres rapides injectés dans le plasma. Ces atomes transmettent leur énergie par collision élastique avec les ions du plasma.
- des ondes dont la fréquence approche la résonance cyclotronique des ions ou des électrons pour les accélérer.

La densité limite du plasma étant de l'ordre de 10^{20} m^{-3} la température à atteindre est de l'ordre de 150 millions de Kelvin, soit dix fois la température à l'intérieur du Soleil [3-4]. Le réacteur capable de réunir ces caractéristiques de pression, de température et de champ magnétique, est appelé un TOKAMAK pour *toroidal'naya kamera s magnitnymi katushkami* ou, traduit du russe, chambre toroïdale à bobines magnétiques.

Le projet ITER

Le projet ITER rassemble de nombreux partenaires internationaux et a pour but de mettre en œuvre un TOKAMAK à grande échelle pour démontrer la faisabilité de la production d'électricité grâce à un plasma de fusion nucléaire. Initié en 1985, le projet a amené plusieurs équipes de chercheurs à étudier la conception d'un réacteur de ce type. Et en 2010 a débuté la construction d'un TOKAMAK de grande taille à Cadarache, en France (voir Figure I-2). Une fois construit ce réacteur aura pour objectif de produire 10 fois plus d'énergie qu'il n'en consomme pour maintenir le plasma allumé. Ainsi à partir d'un apport externe de 50 MW, il est conçu pour produire 500 MW d'énergie de fusion [5].

Les travaux d'aménagement du terrain, de construction des bâtiments et du réacteur sont en cours. La viabilisation du terrain a été réalisée entre 2007 et 2010, et le premier « élément géant » a été livré en janvier 2015. Initialement prévue en 2020 et 2027, les dates du « premier plasma » et des opérations utilisant le mélange deutérium-tritium au maximum de son potentiel, sont en cours de révision du fait des retards accumulés sur le planning, et seront communiquées en Novembre 2015. La phase d'exploitation du réacteur est prévue pour durer environ 20 ans [5-6].

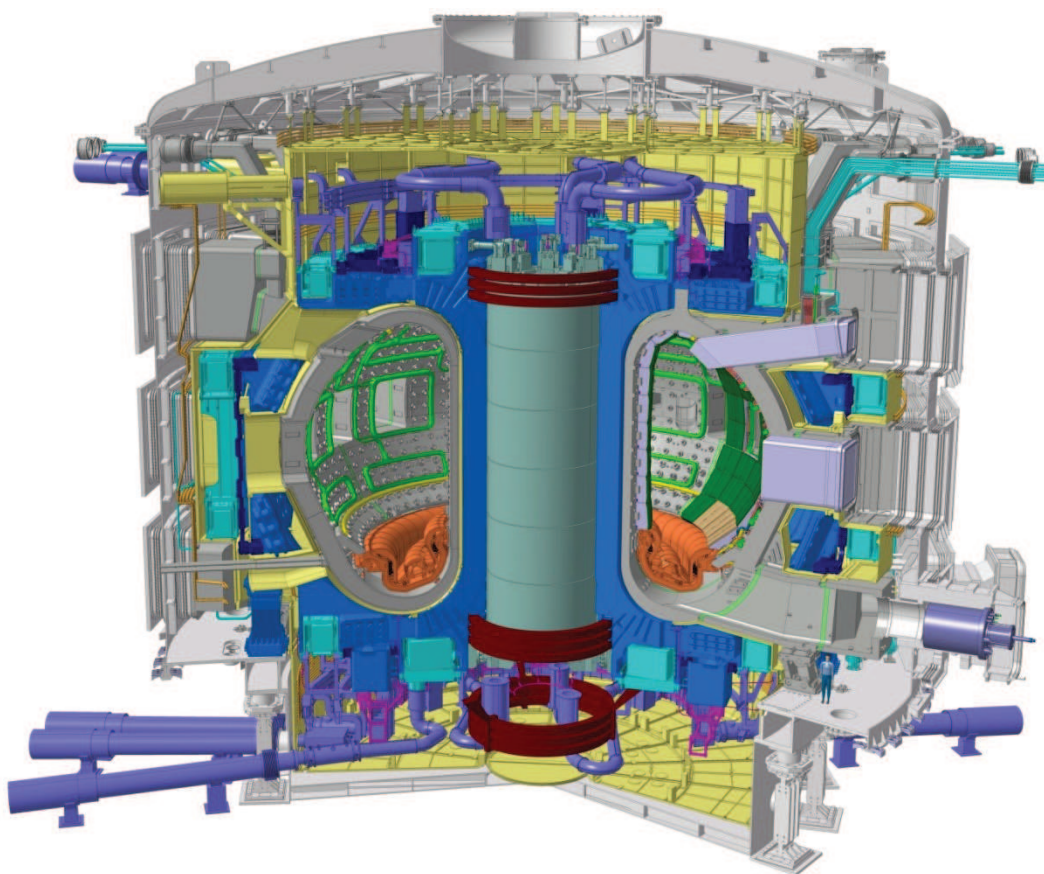


Figure I-2 : Coupe du Projet ITER (source www.iter.org)

DEMO

Pour faire suite à ITER qui a pour but de démontrer la possibilité de l'exploitation industrielle de la fusion nucléaire pour la production d'électricité, le réacteur DEMO est déjà à l'étude. Les enjeux de ce réacteur seront de faire fonctionner un réacteur tokamak électrogène en continu. Sa conception est en cours et devrait s'achever en 2017.

1.3. Les PFC ou « Plasma Facing Components »

En plus du challenge scientifique que peut poser la mise en œuvre d'un réacteur tel que celui d'ITER, 3 grandes problématiques se distinguent quand il s'agit du fonctionnement d'un TOKAMAK à grande échelle :

- L'établissement d'un confinement stable et efficace du plasma,
- Le développement de matériaux capables de supporter de hauts flux neutroniques,
- La récupération de l'énergie et les interactions plasma-surface qui en découlent.

Du fait du confinement magnétique, les parois du réacteur ne sont supposément pas impactées par le plasma. Cependant, la diffusion ne peut être complètement supprimée, seulement limitée, et les matériaux formant le réacteur devront résister à l'afflux d'énergie provenant des particules chargées, du rayonnement intense et des neutrons qui, eux, ne sont pas confinés dans le champ magnétique, puisque non chargés. C'est le rôle de la couverture qui est composée du « first wall » (ou première paroi) et de « la couverture tritigène », tous deux insérés dans la chambre à vide du réacteur (cf Figure I-3).

Le divertor quant à lui, est une pièce particulière du TOKAMAK, sur laquelle, le plasma est délibérément amené au contact de la paroi, appelée « cible ». En effet, la réaction de fusion produisant des atomes d'hélium, l'augmentation de leur concentration au sein du plasma entraîne une dilution des réactifs, le deutérium et le tritium, ce qui induit un refroidissement du plasma qui peut être amené à s'éteindre. Le divertor a donc pour objectif d'évacuer « les cendres » d'hélium produites par la réaction de fusion et, de ce fait, d'assurer le maintien d'une concentration acceptable des réactifs dans le plasma.

Le principe du divertor, illustré dans la Figure I-3, est le suivant : Les lignes de champ magnétique du réacteur se croisent en un point nommé X, au bas du réacteur. Sous ce point, les particules chargées sont guidées par les lignes de champ magnétique le long des déflecteurs vers les cibles du divertor. Ces particules se neutralisent en heurtant les surfaces rencontrées et peuvent donc être pompées hors du réacteur. Le flux des particules qui déposent leur énergie à la surface des cibles permet également d'extraire une partie de la chaleur du réacteur.

1.4. Les PFM ou « Plasma Facing Materials »

Selon sa fonction, chaque PFC qui constitue le réacteur doit avoir des caractéristiques spécifiques. Ainsi, le « first wall » doit résister à l'afflux d'énergie des particules chargées échappant au plasma par diffusion, des hauts flux de chaleurs et celle des rayonnements. Alors que la couverture capte les flux de neutrons de haute énergie (14,1 MeV) qui seront, par exemple, de l'ordre de $2,38 \times 10^{18} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ dans ITER [7]. Elle protège ainsi le réacteur (les matériaux de structure en acier et les bobines en matériaux supraconducteurs générant le champ magnétique toroïdal). Les cibles et les déflecteurs du divertor doivent quant à eux résister à l'énergie déposée par les particules chargées dirigées par les lignes de champs magnétique (dont l' He^+) vers leur surface. Globalement les matériaux qui constitueront ces éléments du réacteur, appelés « Plasma Facing Materials » (PFM), seront donc exposés à des conditions extrêmes de température et de flux d'énergie, qui peuvent engendrer des modifications de leurs propriétés. Dans les paragraphes qui suivent, les effets des flux de chaleur, d'ions et de neutrons sur le divertor sont présentés.

En opération normale, les flux de puissance surfacique sur le divertor atteignent 5 à 10 MW.m^{-2} et les températures des surfaces des cibles intérieures et extérieures sont comprises entre 800 et 1300 K. Cependant, durant l'allumage d'un plasma, des événements transitoires ou des

instabilités du champ magnétique peuvent se produire et, dans ce cas, la puissance déposée à la surface peut atteindre 20 MW.m^{-2} . Ces événements sont de plusieurs types ; les deux plus critiques sont les ELM (Edge Localised Mode) et les disruptions. Sur de très courtes périodes, de l'ordre de plusieurs micro à 1 milliseconde, les ELM et les disruptions peuvent provoquer la fusion du matériau de la cible et la projection d'atomes, voire de fragments du dit matériau, dans le plasma de fusion qui de ce fait, se trouve dilué et peut s'éteindre.

Outre les charges thermiques élevées, le bombardement des cibles des divertors par des neutrons de 14 MeV produits par les réactions de fusion mènent à un dépôt d'énergie de l'ordre de 1 MW.m^{-2} correspondant à un flux de neutrons moyen de $4.43 \times 10^{17} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ dans ITER [8]. Le bombardement neutronique à des telles énergies (14 MeV) provoque des déplacements atomiques menant à la formation de défauts au sein des réseaux cristallins. De plus, des transmutations ont lieu. Il s'agit de réactions nucléaires avec les atomes du matériau qui mènent à la perte d'éléments et l'émission de neutrons secondaires, à la formation d'impuretés et de gaz piégés dans les défauts du matériau (tels que de l'hydrogène ou de l'hélium) et à l'activation radioactive du matériau.

Enfin, les cibles et les déflecteurs du divertor interrompent les lignes de champs magnétiques guidant les particules chargées du plasma sous le point X. Les flux de particules sur ces cibles sont typiquement de l'ordre de $10^{24} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [8-9]. Malgré la faible énergie de ces particules de l'ordre de 1 à 100 eV [11], ce phénomène de bombardement ionique induit l'implantation d'espèces et la formation de défauts dans les PFM.

L'accumulation des défauts et des atomes implantés lors de l'exposition au plasma engendre des dégradations dramatiques des propriétés thermo-mécaniques des matériaux et plus particulièrement une importante diminution de la conductivité thermique, facteur essentiel pour l'évacuation de la chaleur et la récupération de l'énergie. La formation des défauts et l'implantation de particules est donc un point critique du développement du point de vue de la sûreté mais également du point de vue du rendement du réacteur.

1.4.1. Matériaux envisagés

Propriétés requises

La sélection des matériaux faisant face au plasma de fusion se fait selon plusieurs critères [12] :

- Permettre le maintien des performances du plasma, pour cela les matériaux doivent minimiser la formation et la libération d'impuretés dans le plasma qui réduiraient son rendement,
- Avoir une durée de vie suffisante et résister aux phénomènes vus dans le paragraphe précédent durant les périodes d'allumage du plasma (environ 400 secondes), pour cela ils doivent résister aux stress thermiques et présenter une érosion limitée,
- Enfin, pour des raisons de sûreté nucléaire, la quantité de tritium utilisée comme réactif dans le réacteur est limitée, les matériaux doivent présenter un taux de rétention du tritium faible.

Les matériaux candidats : Be, C et W

Les matériaux sélectionnés pour réaliser les PFC du réacteur d'ITER sont le béryllium pour la première paroi, et le tungstène pour les divertors. D'autres options sont également étudiées dans d'autres réacteurs entièrement en tungstène ou avec des cibles en carbone [9].

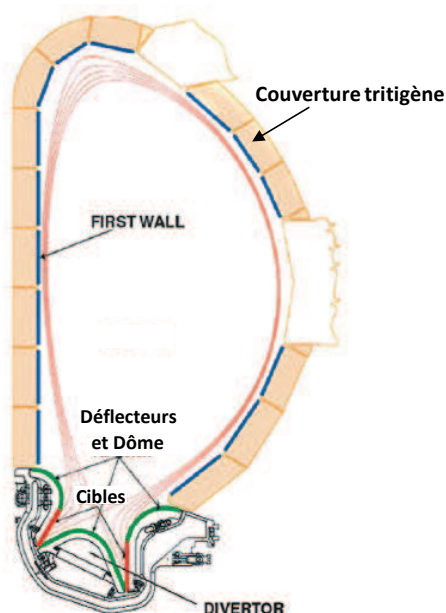


Figure I-3 : Vue schématique en coupe du réacteur ITER, indiquant l'emplacement des PFC. Les lignes rouges représentent le champ magnétique formé par les bobines toroïdales et poloïdales qui se croisent au point X au niveau du divertor [13].

Chacun de ces matériaux présente des avantages et des inconvénients. Les composites en fibre de carbone ou plus précisément le carbone résiste très bien aux chocs thermiques. Cependant, des expériences d'allumages de plasma de fusion réalisée avec un mélange DT dans un tokamak en fonctionnement au Royaume-Uni, JET, en 2009, ont permis d'éliminer le carbone de manière catégorique de la liste des candidats comme PFM pour ITER. En effet, la rétention du tritium au sein des parois en fibres de carbone est très importante du fait de l'interaction C-H. Or la quantité de tritium dans le réacteur sera limitée à 700 g pour des raisons de sûreté nucléaire, ce gaz ne peut donc pas être perdu dans les parois s'il doit réagir avec le deutérium pour engendrer la fusion [14]. Le béryllium quant à lui, est un élément dont l'oxyde natif est toxique, qui réclame donc une manutention contrôlée. Cependant, il ne présente qu'une faible probabilité de contaminer le plasma de la fusion car son faible numéro atomique limite les réactions d'ionisation concurrentielles de celles de la fusion et menant au refroidissement du plasma. Enfin le tungstène, a un numéro atomique élevé qui en fait un matériau dont la concentration dans le plasma doit être très faible sous peine de faire baisser le rendement de la fusion. De plus, son activation par les neutrons génère des déchets hautement radioactifs. Cependant, il présente l'un des plus faibles taux de pulvérisation parmi les métaux et une température de fusion très élevée. C'est donc un des candidats les plus en vue pour la fabrication des divertors. De plus, la production de gaz (H et He) par transmutation dans le cristal de tungstène lors du bombardement neutronique est la plus faible parmi les autres matériaux susceptibles de constituer le réacteur [7], et la rétention du tritium y est plus faible que dans les PFM carbonés [15].

Les enjeux de ce choix donnent lieu à la mise en place de nombreuses études sur les interactions plasma-surface. Ainsi, au sein des tokamaks existants et en fonctionnement tels que JET au Royaume-Uni, ASDEX Upgrade en Allemagne ou Tore Supra en France, différentes combinaisons de matériaux sont utilisées mêlant de l'acier inoxydable ou de l'inconel pour les parois et du béryllium et du tungstène pour les constituants des divertors [12]. Le projet WEST (acronyme de Tungsten (W) Environment in Steady-state Tokamak) du CEA vise en outre à modifier le réacteur Tore Supra et principalement à remplacer les divertors ergodiques pour tester des divertors axisymétriques en tungstène similaires à ceux qui seront utilisés dans ITER [16].

1.4.2. Méthodologie de l'étude de l'interaction plasma de fusion-parois

Le tungstène (W) étant l'un des matériaux les plus prometteurs pour la fabrication des divertors, de nombreuses études de son comportement face au plasma de fusion sont en cours.

Afin d'étudier le comportement d'un matériau face à un milieu tel que le plasma de fusion, où une multitude de circonstances peuvent engendrer des modifications des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés mécaniques, plusieurs méthodes sont envisageables.

La première est de placer ce matériau dans ses conditions d'utilisation futures puis d'observer les effets. Les tokamaks testant des divertors fabriqués en W sont mentionnés dans le paragraphe précédent. Ce sont ASDEX Upgrade qui est en fonctionnement et Tore Supra avec la mise en œuvre du projet WEST, dont l'exploitation débutera en 2016. Ce sont cependant des réacteurs pour lesquels le fonctionnement des divertors est très différent. En effet, les divertors de WEST seront activement refroidis par circulation d'un réfrigérant dans des tuyaux au sein des pièces en tungstène, comme ce sera le cas dans ITER, contrairement à ceux d'ASDEX Upgrade. Cela signifie que le plasma pourra être maintenu durant des temps longs alors que cela est impossible dans un réacteur dont les divertors ne sont pas activement refroidis, dans lequel seuls des pulses de plasma sont générés.

D'autres réacteurs existent pour tester les interactions plasma-matériau dans des conditions proches de celle de la fusion. Ces réacteurs ne sont pas des tokamaks, mais peuvent générer des conditions proches de celle de la fusion et plus particulièrement des plasmas dont les caractéristiques sont équivalentes à celles rencontrées au sein des futurs divertors d'ITER et aux abords des parois du réacteur. Ainsi le réacteur PISCES-B à San Diego et NAGDIS-II à Nagoya sont appelés des « simulateurs de plasma de divertor » et sont capables d'étudier les interactions plasma-surface dans des conditions extrêmes.

Ces réacteurs ne permettent pas d'étudier le bombardement neutronique puisque expérimentalement il est difficile de produire de haut flux, équivalent à ITER, de neutrons très énergétiques. En revanche, ils donnent une vue d'ensemble des effets des bombardements ioniques à fort flux, de la rétention des combustibles (du deutérium le plus généralement) et des effets thermiques en état stationnaire du plasma de fusion. Ils peuvent également imiter les événements transitoires et les instabilités menant à des dépôts de flux d'énergie exceptionnels.

Les études menées sur le tungstène ont montré des modifications notables de la surface du métal lors de bombardements avec des ions de deutérium et d'hélium à des flux élevés et des températures concordantes avec les conditions qui seront en vigueur dans le réacteur d'ITER. Ces modifications seront abordées dans les paragraphes suivants.

Une autre méthode consiste à réaliser des études plus fondamentales, parmi lesquelles s'inscrit cette thèse, afin d'observer l'évolution de chaque propriété du matériau face à chacun des

processus qu'il subira. Ces études peuvent être menées dans des réacteurs simples et permettent une compréhension plus détaillée de l'évolution des propriétés physiques, thermiques et mécaniques du matériau en fonction de chaque espèce à laquelle il est exposé.

Ainsi, les études mises en place peuvent démontrer séparément les effets des chocs thermiques, du plasma d'hydrogène, de deutérium, de tritium ou d'hélium à différentes énergies et dans des conditions très variables, approchant ou non celles du plasma de fusion. Parallèlement aux études expérimentales, les modélisations et simulations sont réalisées dans le cadre de ces études fondamentales. Les codes mis en place pour étudier les interactions plasma-matériau sont de plusieurs types et permettent d'observer les effets à différentes échelles. Ainsi les codes de type Monte Carlo donneront des probabilités d'occurrence d'événements, alors que les codes de dynamique moléculaire anticiperont un scénario probable.

Toutes ces méthodes sont complémentaires, l'étude globale prend en compte les synergies entre les différents phénomènes du plasma de fusion et permet ainsi d'adapter la fabrication et la géométrie des PFC, alors que l'étude fondamentale permet de comprendre les effets de chaque espèce et phénomène du plasma sur les propriétés du PFM, puis d'extrapoler aux conditions extrêmes futures.

2. Etat de l'art - Etude de l'effet des ions hélium sur le tungstène

2.1. Implantation d'ions dans un métal

L'intérêt de la compréhension des phénomènes liés à l'implantation d'ion légers dans les métaux prend tout son sens lorsqu'il s'agit de construire un réacteur de plasma de fusion dans lequel de tels ions vont forcément interagir avec des parois, dont toutes ou parties sont métalliques. Les interactions d'ions énergétiques avec des surfaces sont observées depuis que des plasmas sont artificiellement créés [17].

Globalement, les phénomènes ayant lieu lors de l'interaction d'ions avec la surface d'un métal sont régis par les collisions entre les atomes incidents et ceux de la cible et avec le nuage électronique. Lorsqu'un ion rencontre une surface et qu'il ne subit pas de collision avec les atomes du cristal, il est dit canalisé, c'est une particule qui est implantée dans le cœur du matériau (Figure I-4.b.). Il est ralenti uniquement par les interactions avec le nuage électronique du matériau, c'est le pouvoir d'arrêt électronique (cf paragraphe I.2.2.2). Cependant, dans la plupart des cas, à faible énergie, des collisions avec des atomes ont lieu et elles engendrent différents phénomènes. Suivant la direction que suit l'ion après la première collision qu'il effectue avec un atome de la surface, l'ion est soit rétrodiffusé, i.e. il rebondit sur la surface et retourne vers le gaz, soit implanté (cf. schéma de la Figure I-4.a). Ce premier impact peut également être à l'origine de l'émission d'électrons secondaires ou même de la pulvérisation d'atomes du matériau cible suivant l'énergie cinétique de l'ion incident. Ces phénomènes sont schématisés dans la Figure I-4.a. Ainsi sont observés : la rétrodiffusion des ions et des neutres, l'émission d'électrons secondaires et l'implantation.

Suite à leur insertion dans le matériau, les ions perdent leur énergie lors de cascades de collisions avec les atomes et leur interaction avec le nuage électronique du réseau jusqu'à leur thermalisation (cf. schéma de la Figure I-4.a et b). Ces collisions successives peuvent mener l'ion hors du matériau vers la surface ou au contraire l'amener plus profondément dans le matériau. Certaines collisions peuvent mener à des déplacements des atomes de la cible, à l'origine de leur pulvérisation, vue précédemment, ou de la formation de lacunes et d'atomes interstitiels appelés SIA pour « Self Interstitial Atom » (Figure I-4.b.). Les cascades de collisions avec les atomes du

solide mènent à la thermalisation des ions et à leur accumulation à une profondeur qui dépend de leur énergie incidente. Finalement, une fois thermalisés, les ions implantés, sont dans certains cas susceptibles de diffuser au sein du cristal.

Les dommages créés lors des implantations et leurs mécanismes de formation sont passés en revue dans les paragraphes suivant.

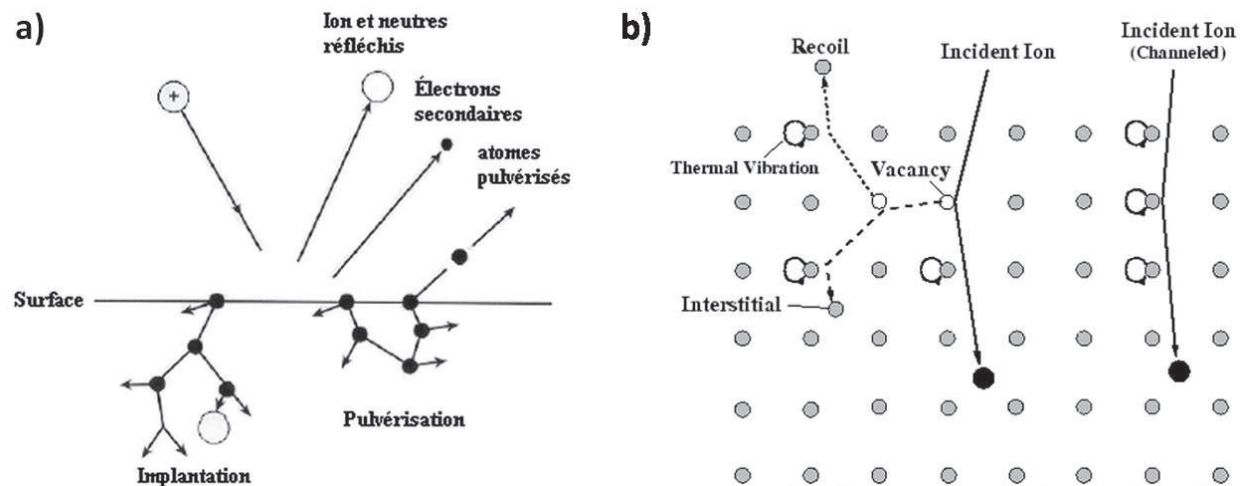


Figure I-4 : a) Schéma des phénomènes probables lors de l'impact d'un ion avec une surface [18]. b) Schéma des phénomènes probables lors de l'implantation d'un ion dans un cristal [19]. Les phénomènes sont décrits dans le texte.

2.2. Implantation de l'hélium dans le tungstène

Ce paragraphe donne des informations sur le tungstène et ses caractéristiques puis sur le comportement de l'hélium lorsqu'il s'implante dans ce métal.

2.2.1. Les caractéristiques du tungstène

Généralités

Le tungstène est un métal gris dont le symbole W provient de la pierre dont il est généralement extrait, la « wolframite ». Il fut découvert officiellement en 1783 par deux chimistes espagnols, les frères de Elhuyar [20]. Ce métal cristallise sous la forme cubique centrée (bcc). De numéro atomique 74 et de masse 183.84 u, il possède la température de fusion la plus élevée (3410 °C) pour une tension de vapeur la plus faible (4.27 Pa à 3600 K) de tous les métaux. Le tungstène est majoritairement utilisé pour la fabrication d'outils sous forme de carbures de tungstène extrêmement durs, ou d'alliages supportant des températures élevées [21]. Sa seconde utilisation commune comme filaments dans les ampoules à incandescence était compliquée car il est très difficile à usiner du fait de sa dureté (Module d'Young : 411 GPa) [22]. Cependant les progrès industriels en métallurgie permettent à présent de l'usiner par frittage. Et ce sont ses caractéristiques de résistance aux hautes températures et à la pulvérisation qui en font un candidat intéressant pour la fabrication des PFM des divertors d'ITER. En revanche, sa fragilité à température ambiante interdit de l'utiliser comme matériau de structure du réacteur, ce sont des alliages d'acier qui lui seront donc préférés.

Seuil de déplacement

Lors de son utilisation en tant que PFM du réacteur de fusion, le tungstène subit des changements structuraux. Cela provient en partie de la création de défauts au sein du réseau cristallin due au bombardement ionique. Pour cela, il faut introduire une grandeur telle que l'énergie seuil de déplacement des atomes dans leur réseau. Cette grandeur, donnée en électronvolt (eV) est caractéristique pour chaque matériau et dépend de la direction cristallographique. Ainsi Xu et al. [23], ont calculé les énergies seuil de déplacement (E_d) du tungstène dans différentes directions de déplacement du premier atome mouvant (PKA pour Primary Knock-on Atom illustré dans la Figure I-5.a.). Le seuil de déplacement est considéré comme atteint lorsqu'il y a formation d'une paire de Frenkel stable, c'est-à-dire que l'atome déplacé ne revient pas à sa position initiale et qu'il y a formation d'une lacune associée à un atome interstitiel au sein du réseau cristallin. Les résultats des calculs de l'étude mentionnée précédemment sont présentés dans le graphique de la Figure I-5.b. Les points noirs sur le graphe de la Figure I-5.b correspondent aux paires de Frenkel stables formées lors de l'impact de l'atome incident en revanche les points blancs correspondent aux seuils d'énergie pour lesquels l'auto-interstitiel déplacé dans la direction indiquée est susceptible de se recombinaison avec sa lacune, il s'agit d'une paire de Frenkel instable.

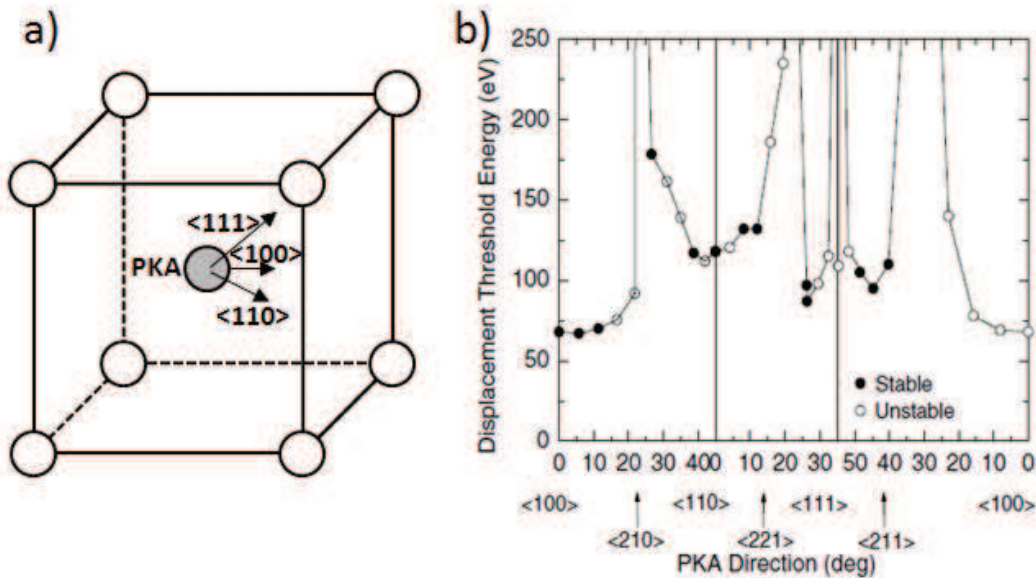


Figure I-5 : a) Schéma illustrant le PKA et la direction vers laquelle il se déplace. Ainsi dans la direction $\langle 100 \rangle$ vers le centre de la face voisine, $\langle 110 \rangle$ vers le centre de l'arête et $\langle 111 \rangle$ vers son premier voisin au coin du cube de la maille bcc. b) Graphique représentant l'énergie seuil de déplacement en fonction de l'angle d'incidence de l'ion par rapport au « Primary Knock-on Atom » ou l'atome cible [23].

Le minimum d'énergie seuil de déplacement est obtenu dans la direction (100) l'atome déplacé se dirige vers un site interstitiel naturel du réseau et la lacune formée associée à son atome déplacé est stable. Leur conclusion se retrouve dans plusieurs résultats expérimentaux obtenus par Maury et al. [24] pour le tungstène et dans d'autres calculs effectués par Erginsoy et al. [25] pour le fer. Cependant les valeurs de l'énergie seuil de déplacement varient d'une référence à l'autre. Ainsi, Maury et al trouvent une énergie minimale à 42 eV tandis que Xu et al. calculent

68 eV par dynamique moléculaire. Enfin l'American Society for Testing and Materials conseille de considérer la valeur moyenne de 90 eV [26]. Une telle différence entre les valeurs de seuil obtenues peut provenir de la variété des méthodes utilisées pour les obtenir. En effet, la valeur obtenue expérimentalement dépend en outre de la particule bombardée sur la cible (électron ou ion) pour générer les défauts et de la température des substrats qui peut influencer la production des défauts [27]. Dans le cas des simulations les résultats sont quant à eux fortement liés aux potentiels d'interactions et aux données d'entrée utilisés qui ont une influence sur les valeurs des énergies d'interactions de tous les éléments du système modélisé.

Défauts : Impuretés / Lacunes / Auto-interstitiels

Les défauts dans le réseau cristallin sont de plusieurs types : les impuretés, les lacunes ou les auto-interstitiels (ou SIA). Chaque type de défaut se forme et se comporte de façon différente selon le réseau cristallin, sa nature propre, ou les conditions de température et de pression.

Les impuretés sont des éléments chimiques différents du matériau. Ils sont considérés comme des impuretés car présents non intentionnellement dans le réseau cristallin par opposition au dopage qui désigne des éléments assurant de meilleures propriétés au matériau pour sa fabrication ou sa tenue mécanique ou thermique. La présence des impuretés est généralement due à un défaut de purification lors de la fabrication, en effet, les éléments tels que le carbone ou le molybdène sont très difficile à extraire lors de la réduction des oxydes pour obtenir du tungstène pur. Leur présence peut également être due à l'implantation durant les phases d'exploitation du matériau. Ces impuretés se situent dans des sites interstitiels ou se substituent à des atomes du réseau cristallin. L'hélium implanté lors de l'exposition au plasma de fusion fait partie de ces impuretés, son impact sera abordé dans le paragraphe I.2.2.2. En revanche, les impuretés présentes à la suite de réactions nucléaires engendrées par le bombardement neutronique ne seront pas abordées dans cette étude.

Les lacunes sont, quant à elles, formées par l'apport d'énergie aux atomes dans le réseau. Ainsi, les « lacunes thermiques » sont des sites vacants du réseau dont l'énergie de formation est comprise entre 3.1 et 4 eV selon Becquart et al. [28] et dont la concentration en fonction de la température peut être estimée à partir de l'équation suivante [29] :

$$C_v = \frac{N_v}{N_W} = \sim \exp\left(-\frac{E_v^{for}}{kT}\right)$$

Où N_v et N_W sont respectivement les densités de lacune et d'atomes de W dans le réseau, cette dernière étant de $6.316 \times 10^{28} \text{ cm}^{-3}$. E_v^{for} correspond à l'énergie de formation de la lacune thermique (environ 3.7 eV [30]), k à la constante de Boltzmann et T à la température. Ainsi à 300 K, cette concentration est négligeable et elle est de plus très inférieure à la concentration limite de détection des lacunes par la technique de spectroscopie d'annihilation de positon (PAS) utilisée au cours de cette étude et qui sera décrite dans le chapitre III, soit $10^{16} \text{ V.cm}^{-3}$ avec V la lettre désignant une lacune (« Vacancy » en anglais).

Les paires de Frenkel (lacune + atome de W déplacé) peuvent être formées lors de l'implantation d'ions dans le substrat. Un ion impactant un atome du réseau lors d'une collision élastique lui transmet une énergie maximale qui peut s'exprimer selon la formule suivante [31] :

$$E_t = E_i \times \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$$

Où E_t est l'énergie transmise à l'atome impacté et E_i l'énergie de l'atome incident. m_1 et m_2 sont les masses des atomes. Le paramètre déterminant la formation des paires de Frenkel est le seuil de déplacement du matériau impacté par l'ion mentionné dans le paragraphe précédent. Si $E_t > E_d$, une lacune se crée associée à un auto-interstitiel (SIA). Dans le tungstène, et plus largement dans les métaux cristallisant dans une structure cubique centrée et cubique à face centrée, ces SIA sont aussi appelés « dumbbells » car ils partagent leur site cristallographique avec un autre atome du réseau [28], ce sont les configurations les plus stables pour les auto-interstitiels dans beaucoup de métaux.

Les paires de Frenkel formées sont stables lorsque l'atome de la cible est impacté dans la direction 100. En revanche lorsque celui-ci est impacté dans la direction 111, la paire de Frenkel formée évolue naturellement en relaxant l'énergie de la configuration vers les autres atomes de W selon la direction 111. Ce phénomène est appelé « loop-punching » ou dislocation.

Comportement des défauts lacunaires

La formation des défauts n'explique pas à elle seule l'évolution de la microstructure du tungstène. Le comportement des défauts une fois formés doit également être pris en compte. Les migrations des lacunes et des SIA mènent, selon la température, à plusieurs changements d'état de ces défauts décrits selon des mécanismes variés. Fu et al. [32] ont identifié 5 de ces mécanismes répertoriés sous le terme de « stades de recuit » pour le fer cristallisant sous la forme bcc. Ces stades sont montrés sous la forme d'un schéma dans la Figure I-6 [33] et peuvent être décrits de la manière suivante :

- Recombinaison des paires de Frenkel dont le SIA et la lacune sont proches
- Diffusion des SIA et recombinaison avec des lacunes éloignées
- Formation de dimères d'interstitiels et migration de ces derniers
- Migration des lacunes et formation d'amas lacunaires
- Dissociation des amas lacunaires formés

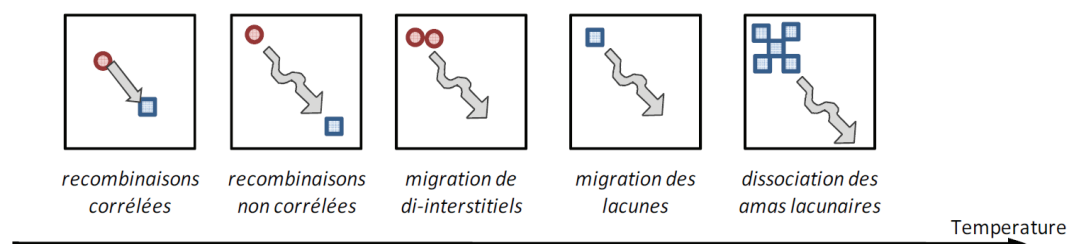


Figure I-6 : Schéma des mécanismes de changement d'état des défauts du réseau cristallin [33].

D'autres études mettent en évidence les caractéristiques des défauts et leur influence sur l'évolution de la microstructure des métaux. Celles de Nambissan et al. [34] traite plus particulièrement du tungstène. Cette équipe a identifié l'évolution de la taille et de la concentration des défauts lacunaires en fonction de recuits suivant l'irradiation d'échantillons de tungstène avec des atomes d'hélium ayant une énergie cinétique de 32 MeV. La formation des défauts lors de ces expériences étant due à l'implantation d'ions dont l'énergie est supérieure au

seuil de déplacement des atomes de tungstène, l'évolution de la morphologie est liée autant aux défauts d'irradiation qu'à l'accumulation des atomes d'hélium, d'où la difficulté de décorrélérer les effets.

Les simulations permettent d'obtenir des informations plus fines sur ce type d'évolution. Ainsi, les études de C.S. Becquart et al. et Ahlgren et al. [24,31] ont donné les propriétés des défauts, leurs énergies de migration et de liaison avec des impuretés, des lacunes ou des interstitiels pouvant mener à des modifications de la morphologie du cristal.

Chacune des méthodes expérimentales et de simulation mentionnées ci-dessus présente des avantages du point de vue de la compréhension des phénomènes. Ainsi les expériences permettent d'étudier les changements macroscopiques des propriétés d'un matériau comportant des défauts lacunaires ou des impuretés, cependant ces évolutions résultent du comportement collectif des défauts générés, ceux-ci n'étant pas analysables individuellement (irradiation à de hautes énergies et implantation de particules). Les calculs quant à eux permettent de connaître les propriétés physiques d'un défaut ponctuel mais ne donnent accès aux changements de propriétés macroscopiques du matériau que par extrapolation.

Dans le réacteur ITER, la formation des défauts (lacunes, SIA et impuretés) résultera de tous les phénomènes combinés : les bombardements ioniques et neutroniques et les chocs thermiques. Lors de la conception du réacteur, des simulations sont utilisées afin d'effectuer le choix des matériaux et la géométrie des parois. Ces simulations sont nécessaires et doivent tenir compte de chaque espèce présente dans le plasma, son interaction avec le matériau et la réponse du matériau. Généralement basées sur des potentiels d'interaction des particules incidentes et des atomes du matériau, les simulations nécessitent la connaissance des propriétés des défauts seuls. Ces propriétés, confirmées expérimentalement, permettent d'établir les potentiels, grâce à la technique DFT (Density-Functional Theory) par exemple, qui peuvent ensuite être utilisables dans des simulations tenant compte de plusieurs phénomènes à la fois telle que la dynamique moléculaire.

2.2.2. Spécificités de l'implantation de l'hélium dans le tungstène

Cette partie reprend des résultats de la littérature décrivant le comportement de l'hélium lors de son insertion puis une fois implanté.

Barrière de potentiel

Afin de s'implanter dans un matériau, un ion doit franchir la barrière de potentiel que présente la surface. L'étude expérimentale de Nishijima et al. [36] a montré que cette barrière se situe aux alentours de 5 eV pour l'hélium s'implantant dans le tungstène, en s'appuyant sur le fait que les implantations effectuées avec des ions dont l'énergie incidente était inférieure à 5 eV, n'ont mené à aucune modification du matériau. Nishijima, cite par ailleurs H. Ullmaier qui donne une valeur calculée de barrière de potentiel à 6 eV [30]. On peut donc considérer que 5 à 6 eV correspondent à l'énergie cinétique minimum pour que les ions hélium incidents puissent pénétrer dans le tungstène.

Collisions et pouvoir d'arrêt du tungstène vis-à-vis de l'hélium

Lors de leur implantation, les ions subissent des collisions avec les atomes de la surface et du réseau cristallin. Selon les sections efficaces de collision et plusieurs paramètres régissant les interactions des ions incidents (He^+) avec les atomes cibles (W), les ions perdent leur énergie et ralentissent dans le réseau suivant plusieurs mécanismes inélastiques ou élastiques, allant de la simple neutralisation à la collision qui mène à la formation de défauts dans le réseau cristallin comme évoqué dans le paragraphe I.2.1 et illustré dans la Figure I-4.

La perte d'énergie d'un ion dans un matériau dépend de la nature des atomes de la cible, des ions incidents et de leur énergie cinétique. Le pouvoir d'arrêt d'un matériau traduit la perte d'énergie qu'un ion incident subira au cours de son parcours sur une épaisseur donnée. A faible énergie ($< \text{MeV}$), le pouvoir d'arrêt est séparé en deux mécanismes distincts : le pouvoir d'arrêt électronique et le pouvoir d'arrêt nucléaire [37]. Le premier correspond aux interactions des ions avec le nuage électronique dans le réseau cristallin, i.e. les collisions inélastiques des ions incidents avec les électrons. Ces collisions sont généralement nombreuses et peuvent mener à l'excitation du nuage électronique de l'ion ou du matériau. Ce pouvoir d'arrêt électronique est souvent exprimé comme une moyenne calculée à partir des nombreux mécanismes de pertes d'énergies des différents états de charge par lesquels peut passer l'ion implanté.

Le second mécanisme de perte d'énergie des ions dans le solide correspond aux collisions élastiques des ions avec les atomes du réseau. Ces collisions mènent à une diminution de l'énergie cinétique des ions et, si l'énergie qu'ils transfèrent est supérieure au seuil de déplacement des atomes du réseau, à la formation de paires de Frenkel et/ou à des cascades de collisions entre atomes cibles. Lorsque les ions sont de petite taille, comme l'hélium, le pouvoir d'arrêt nucléaire est très faible par rapport au pouvoir d'arrêt électronique. Cependant, pour une faible énergie des ions, c'est le pouvoir d'arrêt nucléaire qui prime puisque les ce sont les collisions élastiques qui sont favorisées.

Le pouvoir d'arrêt du tungstène vis-à-vis de l'hélium correspond à la somme des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique, il est donné en eV par nanomètre et s'exprime selon l'équation : $S(E) = -dE/dr$ avec E l'énergie perdue et r la distance parcourue dans le matériau. Il varie au cours de la progression de l'ion dans le matériau puisque la section efficace de transfert d'énergie par collision élastique et inélastique est une fonction de l'énergie de l'ion qui est dissipée progressivement. Le modèle ZBL (acronyme reprenant les initiales de ses auteurs Ziegler, Biersack et Littmark) [38] est une formule communément utilisée qui donne ce pouvoir d'arrêt global.

Dans une première approche théorique de l'étude de l'interaction ions-matière, l'un des programmes les plus populaires utilisant le modèle ZBL est la série SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) qui fait partie du logiciel TRIM (Transport of Ions in Matter) [39]. À partir des données initiales indiquées par l'utilisateur, i.e. la nature de la cible et des ions ainsi que l'énergie de ces derniers, ce logiciel permet de déterminer les profils de distribution des ions dans le solide en 3 dimensions, l'élargissement par rapport au faisceau incident (considéré pour une source ponctuelle) et les cascades de collisions dans la cible. Il permet également d'estimer le nombre de paires de Frenkel formées (déplacements atomiques), les taux de rétrodiffusion, de pulvérisation, d'ionisation dans le matériau et les dépôts d'énergie à la surface [36-38].

Développé dans les années 1980 par J.F. Ziegler et J.P. Biersack [34,39], ce programme utilise un code de type « Monte-Carlo BCA » (BCA est l'acronyme de « Binary Collision Approximation »). Il consiste à considérer une collision binaire entre l'ion incident et un atome de la cible afin de calculer les pertes d'énergie et l'angle de déviation de l'ion après cette collision. L'ion peut subir

des collisions successives dans le matériau cible, cependant il conserve une trajectoire rectiligne entre ces impacts, c'est l'implémentation du pouvoir d'arrêt nucléaire. L'implémentation du pouvoir d'arrêt électronique, quant à lui, ajusté sur plusieurs séries de données expérimentales issues de la littérature permet d'estimer le ralentissement de l'ion (i.e. les pertes d'énergie) entre les collisions, lorsque l'ion circule dans le nuage électronique du matériau. Le terme Monte-Carlo pour ce type de simulation signifie que la distance et le paramètre d'impact sont déterminés aléatoirement, en prenant en compte la densité du matériau cible pour les collisions consécutives, par opposition aux codes de type Crystal-BCA, tels qu'utilisés dans le programme MARLOWE [38,40]. Dans ce dernier, développé au laboratoire d'Oak Ridge (USA) par M.T. Robinson [45], ces paramètres (distance intercollision et paramètre d'impact) sont tabulés pour correspondre à la position d'un atome dans un cristal. Ce programme permet donc de tenir compte de la canalisation des ions lors de l'implantation.

Une autre méthode permettant d'obtenir ces renseignements, i.e. les pouvoirs d'arrêt total et électronique et toutes les caractéristiques des ions implantés qui en découlent, est d'utiliser les simulations de dynamique moléculaire. Dans ce type de simulation, qui sera décrit en détail dans le chapitre IV, des potentiels d'interaction interatomiques permettent de considérer les collisions élastiques et inélastiques des ions implantés dans le matériau.

Haussalo et al. [46] ont déterminé les pouvoirs d'arrêt de l'hélium dans le tungstène (Figure I-7). Pour cela ils ont réalisé des implantations d'hélium (entre 5 et 100 keV) et mesuré les profils d'implantation par la technique de caractérisation ERDA (Elastic-Recoil-Detection Analysis). En parallèle, ils ont modélisé ces mêmes implantations au moyen de simulations de dynamique moléculaire en implémentant des potentiels d'interaction obtenus à partir de calculs de DFT pour différentes énergies cinétiques des ions (10 eV à 100 keV). Ils ont également comparé leurs résultats aux pouvoirs d'arrêt obtenus grâce à la formule ZBL. Ils ont conclu que pour des énergies cinétiques au-delà de 5 keV, le potentiel ZBL devait être multiplié par 1,1 pour obtenir une meilleure représentation des résultats expérimentaux. Aussi, la différence importante entre les pouvoirs d'arrêt nucléaire obtenus à basse énergie (< 1 keV) par les différentes méthodes de simulation (BCA et MD) provient des potentiels d'interaction utilisés et du fait que le modèle ZBL ne considère pas les collisions multiples qui sont importantes dans ces conditions. Le logiciel SRIM est utilisé au cours de cette étude. Les limitations du modèle ZBL dans la gamme des faibles énergies seront discutées lors de la description des résultats.

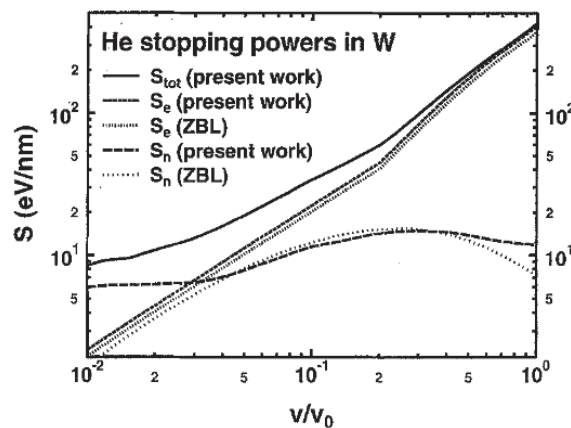


Figure I-7 : Pouvoirs d'arrêt total (S_{tot}), électronique (S_e) et nucléaire (S_n) de l'hélium dans le tungstène obtenus par Haussalo et al. [46] (valeur nommées « present work »), et comparés à ceux obtenus grâce au potentiel ZBL. Les vitesses indiquées sur l'axe des abscisses, données en unité de la vitesse de Bohr ($v_0 = 2,19 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$) correspondent à des énergies cinétiques des ions comprises entre 10 eV et 100 keV.

Transport de l'hélium

Les ions d'hélium implantés et thermalisés, dans le tungstène sont hautement mobiles dès les températures les plus faibles. Soltan et al. [47], ont montré que la désorption commençait dès 5 K pour des échantillons dont la concentration en hélium était inférieure à 350 ppm, en mesurant l'évolution en température de la résistivité du tungstène en fonction de la concentration en ion implanté à 400 eV. Les calculs de C.S. Becquart et al. ont, quant à eux, déterminé une énergie de migration très faible soit de 0.06 eV pour un atome d'hélium diffusant de manière préférentielle entre les sites tétraédriques. P.-E. Lhuillier et al. [48] en citant les deux références précédentes ont estimé la longueur de diffusion de l'hélium de l'ordre de 7 μm en une milliseconde à température ambiante. Enfin, Amano et al. [49] ont déterminé expérimentalement l'énergie de migration comme étant de l'ordre de 0.28 eV, et ont estimé que la diffusivité de l'hélium à des températures comprises entre 60 et 90 K est très faible. Pour ces expériences, ils ont réalisé une implantation d'hélium à 300 eV avec un flux de l'ordre de $2,5 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à des températures comprises entre 60 et 110 K et avec une fluence incidente, qui est le nombre d'atomes incidents par unité de surface, de $3 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$ suivi de recuit à 90 K de 30 minutes. Ils ont ensuite caractérisé la surface au moyen de la technique « Atom-probe field-ion microscopy » (FIM) pour déterminer l'évolution de la fraction d'hélium implantée en fonction de la température.

La différence entre ces résultats se justifie par la propension de l'hélium à former des agrégats. En effet, cette propriété entraîne une limitation de la détermination expérimentale de la diffusivité de l'hélium isolé. Les limites de détection des techniques analytiques ne permettent pas une détermination précise de la quantité d'hélium dans les gammes de concentration où il n'est pas agrégé. Il est donc possible expérimentalement de déterminer l'ordre de grandeur de l'énergie de migration de petits agrégats interstitiels d'hélium, mais peu probable d'obtenir des informations pour des atomes seuls. Néanmoins, les calculs montrent que cette énergie est très faible et que l'hélium est par conséquent très mobile dans le réseau.

Agrégation des atomes d'hélium

La faible affinité de l'hélium avec les métaux est liée à sa configuration électronique $1s^2$. Son potentiel d'interaction avec un métal est donc plutôt répulsif et les atomes implantés diffusent aisément dans le cristal, comme évoqué précédemment. Les atomes du gaz ont donc tendance à diffuser hors du matériau ou à se regrouper au sein du réseau cristallin pour former de petits agrégats pouvant grossir suivant des mécanismes variés [31].

La formation des agrégats d'hélium dans des métaux fut observée dès 1958 par Barnes et al. [50]. Les mécanismes de leur croissance étaient attribués à la présence de lacunes thermiques piégeant les ions d'hélium. Picraux et Vook ont déterminé que les sites d'insertion préférentiels de l'hélium sont substitutionnels, i.e. dans les lacunes formées lors de l'irradiation par des ions d'hélium de 60 keV [51]. Cependant, Sass et al. et Mazey et al. [48,49] ont observé la formation d'agrégats dans du molybdène à température ambiante, alors que la concentration en lacune thermique est négligeable. Ce qui a relancé la discussion sur les mécanismes de formation des agrégats d'hélium dans les métaux.

En 1978, Caspers et al. [54] ont réalisé des expériences d'implantation à une énergie de 150 eV d'hélium suivie d'une désorption dans des échantillons de molybdène dont le taux de lacunes était contrôlé. Lors de l'augmentation de la quantité d'hélium implantée, ils ont observé l'apparition de pics de désorption qu'ils ont attribués à la dissociation des ions d'hélium (He) avec leur lacune (V) selon la réaction suivante $\text{He}_n\text{V} \rightarrow \text{He}_{n-1}\text{V} + \text{He}$ avec n le nombre

d'atome d'hélium. Par la suite, en augmentant encore le nombre d'atome implanté, de nouveaux pics de désorption apparaissent à plus haute température alors que l'énergie incidente des ions était inférieure au seuil de déplacement des atomes de Mo. La formation d'un nouveau type de défauts était mise en évidence dont l'énergie de liaison avec l'hélium est plus élevée que la simple monolacune. Le postulat était alors fait que l'augmentation de la quantité d'hélium au sein des monolacunes provoquait des contraintes dans le réseau qui menaient à la formation de bilacunes selon la réaction suivante : $\text{He}_n\text{V} + \text{He} \rightarrow \text{He}_{n+1}\text{V}_2 + \text{I}$, où I est un atome du réseau éjecté de sa position cristallographique pour devenir un auto-interstitiel (SIA). Ce phénomène est appelé « trap-mutation », il s'agit de l'augmentation de la taille d'une lacune via l'ajout d'un atome de gaz dans un agrégat présent dans une lacune. Le nombre d'atomes menant à la mutation d'une lacune simple en bilacune est variable selon les matériaux, ainsi Caspers et al, l'estimaient à 7 atomes dans le molybdène, alors que Abd El Keriem et al. déduisaient de leurs observations que le phénomène de « trap mutation » apparaissait dans du tungstène lorsque 10 atomes étaient contenus dans une lacune [55].

La particularité des agrégats décrits dans le paragraphe précédent est qu'ils se forment lorsque l'hélium est piégé dans une lacune du réseau cristallin, et ce complexe He_nV devient lui-même un piège pour de nouveaux atomes implantés. Dans les études de Barnes et al. et de Caspers et al. ces lacunes étaient des lacunes thermiques, ou des lacunes formées à la suite des irradiations préliminaires à haute énergie provoquant le déplacement des atomes du réseau avant l'implantation des ions d'hélium à plus basse énergie. En outre, il existe d'autres pièges pour les atomes d'hélium. Les études de Kornelsen et al. [56] ont déterminé que les atomes de gaz inerte, tels que le Ne, l'Ar, le Kr, et le Xe, présents dans le cristal pouvaient agir comme centre de nucléation pour les agrégats d'hélium. Kolk et al. [57] quant à eux, ont montré que des métaux tels que l'Ag, le Cu, le Mn, l'Al et l'In, en positions substitutionnelles du tungstène sont également des pièges pour les atomes d'hélium implantés à 250 eV.

L'expérience de Thomas et al. [58] en 1979, a consisté à insérer de l'hélium dans du nickel sans former de défauts grâce au « tritium trick ». Cette technique utilise la solubilité du tritium dans le métal afin de l'implanter sans former de défauts. Il se décompose ensuite en hélium par décroissance radioactive. Après l'implantation, le chauffage du nickel à des températures avoisinant 500 °C mène à la désorption de seulement une partie de l'hélium formé malgré une diffusivité apparente dès 96 K reportée par Wagner et al. [59]. Ils ont montré que l'hélium était donc lié à des lacunes sous forme d'agrégat sans que celles-ci ne soient formées lors de l'implantation. Des agrégats d'hélium étaient donc formés lors d'implantation dans des conditions pour lesquelles les substrats ne comportaient pas de défauts natifs (concentration des lacunes thermiques négligeable à température ambiante), et ne pouvaient pas être créés lors de l'irradiation (énergie des ions incidents inférieure au seuil de déplacement des atomes cibles). À la suite de cette observation Wilson et al. ont déterminé par leur calcul le nombre d'He optimal ($n=5$) pour produire une paire de Frenkel dans le fer selon la réaction $\text{He}_n \rightarrow \text{He}_n\text{V} + \text{I}$ [60]. Ils ont prédit que ce phénomène peut également se produire dans des métaux cristallisant sous la forme bcc comme le tungstène en précisant que ce phénomène se produirait à des températures auxquelles la migration de l'hélium est assez faible pour limiter la diffusion en profondeur plutôt que l'agglomération. Ce phénomène n'est alors pas défini comme de la « trap mutation » mais plutôt du « self-trapping » ; c'est à dire la formation d'agrégats d'hélium sans que le premier ion ne soit piégé par un défaut du réseau cristallin ou une impureté. Dans un métal initialement exempt de défauts, le « self-trapping » est la première étape de formation des monolacunes qui peut être suivie par la « trap-mutation » lorsque la concentration en hélium augmente au sein des agrégats.

Finalement, les propriétés spécifiques de l'hélium, sa grande diffusivité et plus particulièrement sa répulsion vis-à-vis du métal, citées dans ce paragraphe font que, lors de son implantation dans le tungstène, ce ne sont pas seulement les collisions élastiques et inélastiques qui causent la formation des défauts dans le réseau mais également l'accumulation des ions implantés dans les agrégats.

Modifications de la morphologie de la surface

À l'échelle macroscopique, l'hélium s'implantant dans le tungstène entraîne des modifications des propriétés physiques et mécaniques du matériau et mène à des changements de la morphologie de la surface. Ces modifications ont été observées à faible énergie et dans des conditions proches de celles que vont subir les matériaux utilisés dans ITER, i.e. à hauts flux et hautes températures.

Le « Blistering »

Il a été observé que la croissance des agrégats d'hélium au-delà de certaines fluences pouvait mener à la coalescence de ces derniers et à la formation de bulles de taille micrométrique [61]. La formation de ces bulles entraîne l'apparition de contraintes au sein du matériau, ce qui se traduit par un gonflement de la surface ainsi que l'exfoliation des « capsules » des bulles. Ce type d'évènement a été montré par Nishijima et al. [62] à faible énergie et hautes températures et par Gilliam et al. à des énergies élevées [63], comme le montrent les images de microscopie électronique présentées dans la Figure I-8.

La formation des bulles d'hélium sous la surface cause l'exfoliation de la surface mais peut mener également à la génération de trous en augmentant la quantité d'hélium implanté. Cette caractéristique a été mise en évidence par Nishijima et al. [29]. Ils ont observé la formation de ces trous ou « pinholes » dans plusieurs échantillons de tungstène implantés avec de l'hélium à des énergies de l'ordre de 25 à 30 eV, des températures de surface de l'ordre de 1600 K sur des échantillons polycristallins et monocristallins.

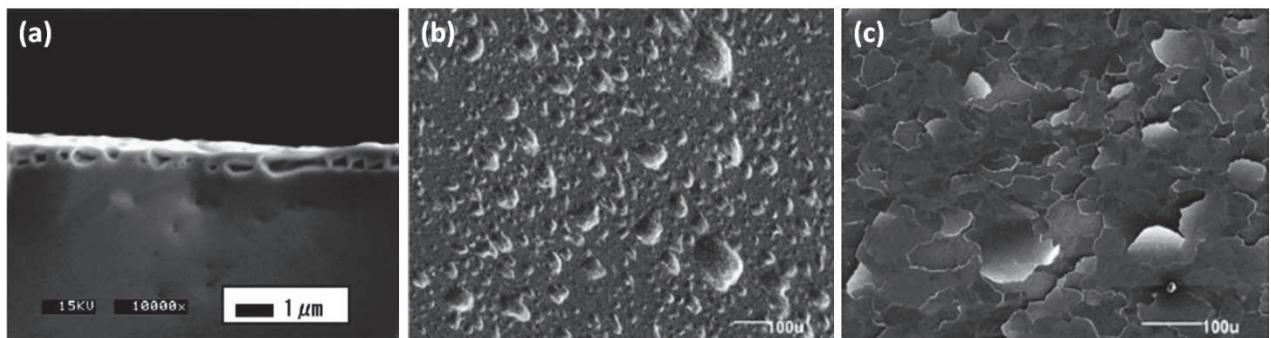


Figure I-8 : Images MEB des « blisters » ou bulles d'hélium sous la surface du tungstène polycristallin. (a) section d'une surface implantée avec une fluence de $9 \times 10^{21} \text{ He.cm}^{-2}$ à 25 eV à 1600 K [62], (b) vue de surface implantée de $10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ et (c) $10^{18} \text{ He.cm}^{-2}$ à 1.3 MeV à 1123 K puis recuit à 2273 K [63].

Les structures « Fuzz »

Un autre type de modification de la surface a été observé par Baldwin et al. [64]. Toujours à des températures élevées, la formation de structures filamenteuses à la surface du tungstène lors d'implantation à basse énergie provient du déplacement des atomes du réseau vers la surface sous forme d'« ad-atoms ». Les clusters d'hélium proches de la surface entraînent la formation de paires de Frenkel puis de lacunes multiples déplaçant des auto-interstitiels qui migrent vers la surface pour former des nano-piliers de tungstène, comme ceux montrés sur la Figure I-9 [65]. Les processus de diffusion à la surface étant favorisés par l'élévation de la température, et étant globalement plus rapides que ceux ayant lieu dans le cœur du matériau, la formation des bulles d'hélium saturées à la surface mène à celle de saillies dont la taille dépend de celle des bulles. L'augmentation de la fluence de l'hélium engendre l'augmentation du nombre de bulles et de l'épaisseur du volume nano-structuré à la surface [66].

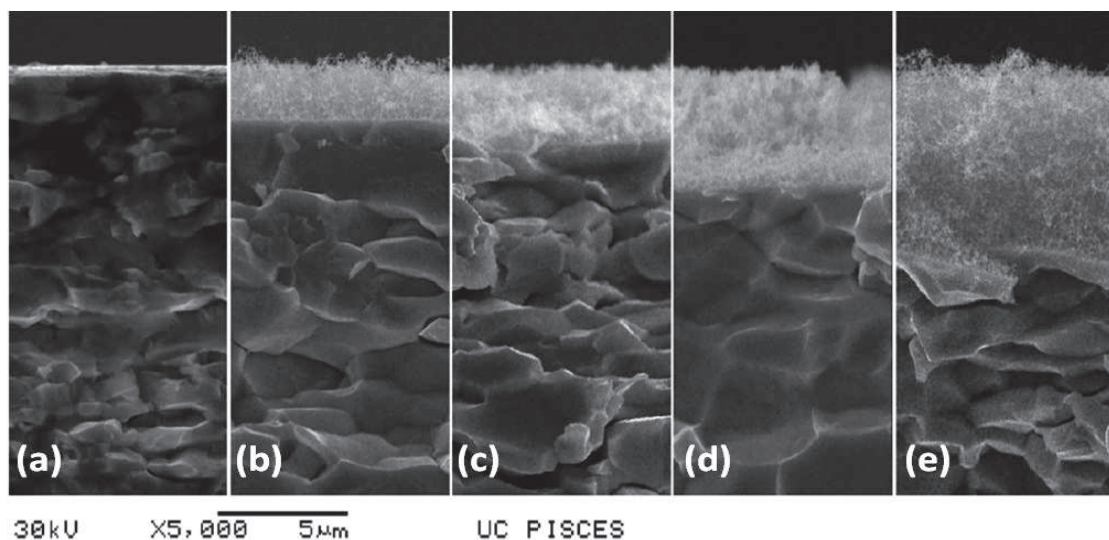


Figure I-9 : Images MEB d'une section de surface de W implantée avec une énergie d'environ 60 eV à une température de 1120 K et pour des fluences croissantes de (a) 1.5×10^{21} , (b) 10^{22} , (c) 2.5×10^{22} , (d) 4.5×10^{22} et (e) 1.1×10^{23} He.cm⁻²[64].

Les deux types de modification de la structure de la surface du tungstène décrites ci-dessus sont néfastes pour le plasma de fusion. Elles sont susceptibles de diminuer son rendement par la libération d'atomes de tungstène et pourraient être à l'origine du remplacement trop fréquent des pièces du réacteur en fonctionnement. Cependant leur formation est toujours à l'étude d'un point de vue fondamental.

Ces deux types de morphologies de surface modifiées ont été observés dans les deux réacteurs simulateurs de plasma de divertor (Pisces et Nagdis). Il n'est cependant pas évident d'identifier les conditions spécifiques menant à la formation de chacune de ces structures si on ne considère que la quantité d'hélium implantée. Ainsi, Kajita et al. [67] présentent une délimitation des conditions dans lesquelles sont observées les modifications dans les réacteurs Nagdis et Pisces présentée dans la Figure I-10. La formation des morphologies spécifiques dépend globalement de l'énergie des ions et de la température de la surface mais pas du flux d'ion pour ces expériences réalisées avec des flux supérieurs à 10^{18} He.cm⁻².s⁻¹ et des fluences supérieures à 10^{20} He.cm⁻².

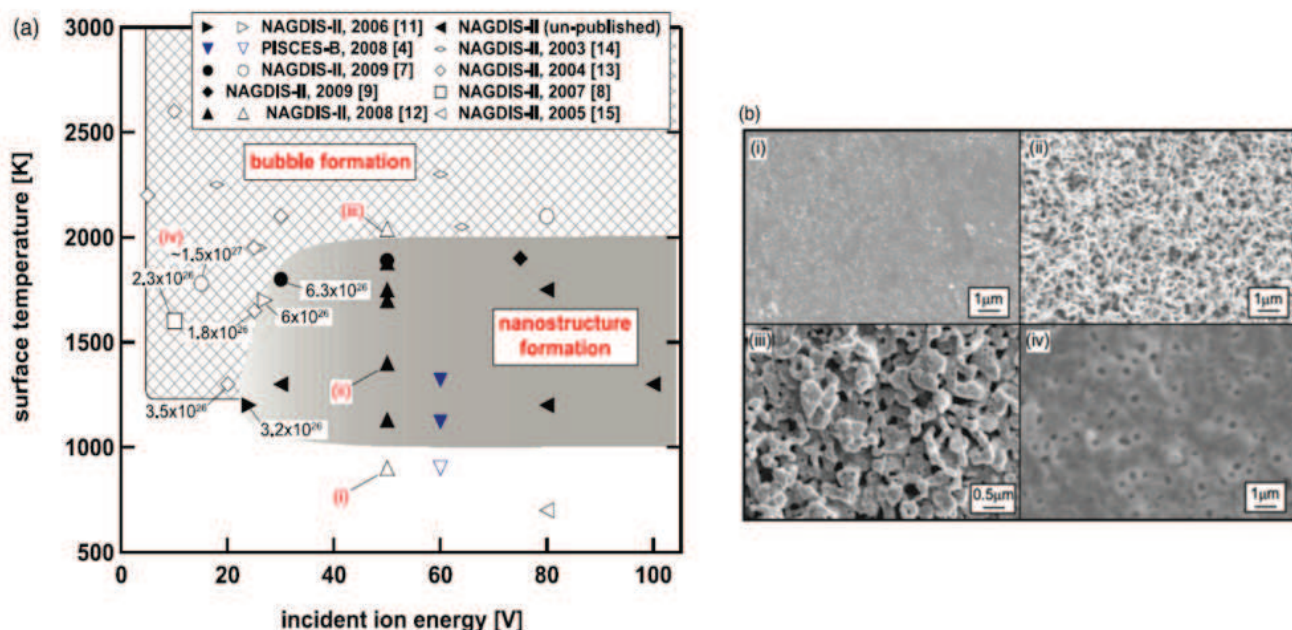


Figure I-10 : a) Graphique présentant les différentes expériences réalisées dans les réacteurs Nagdis-II et PISCES-B en fonction de la température de la surface et de l'énergie des ions incidents. Les points pleins correspondent aux structures « Fuzz » et les points vides aux « Blisters ». Les zones grisées et hachurées délimitent les conditions dans lesquelles sont retrouvées chacune des structures. b) Images MEB des structures observées pour les conditions (i) à (iv) présentées dans le graphique (a) [67] i.e. une énergie de 15 et 50 eV, des flux de l'ordre de $10^{18} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et des fluences supérieures à $10^{22} \text{ He.cm}^{-2}$.

3. Objectif de la thèse

L'étude réalisée au cours de cette thèse s'inscrit parmi les études fondamentales de l'évolution de la microstructure du tungstène à la suite d'implantation d'hélium évoquées dans le paragraphe 1.4.2. La mise en évidence et la compréhension des phénomènes menant à la formation des défauts lacunaires dans le tungstène à la suite de l'accumulation d'hélium reste une des problématiques importantes dans la prédiction de la durée d'utilisation des matériaux du réacteur de fusion ITER.

Ce projet, cofinancé par la Région Centre et le CNRS, est le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires orléanais : Le Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) et le laboratoire de recherche sur les Conditions Extrêmes des Matériaux : Hautes Températures et Irradiation (CEMHTI). Le premier laboratoire est spécialisé dans le développement et la caractérisation des sources plasmas et a développé plus particulièrement un réacteur dédié au plasma d'hélium utilisé pour les expériences d'implantation. Le second, développe des outils de caractérisation des matériaux par des techniques nucléaires et est spécialisé dans les modifications liées à l'irradiation. Ce laboratoire dispose plus particulièrement d'un dispositif d'analyse par Spectroscopie d'annihilation des positons qui permet d'étudier des défauts lacunaires dans les réseaux cristallins. Ces deux équipes offrent les compétences complémentaires qui appuient cette étude et permettent ainsi de réaliser les implantations et de caractériser les matériaux.

La réalisation d'implantations dans des conditions dans lesquelles les défauts générés par l'irradiation sont négligeables, i.e. à faible énergie et à faibles flux d'ions, permet d'étudier

expérimentalement le rôle de l'accumulation de l'hélium dans le tungstène. Selon les critères évoqués dans le paragraphe I.2.2.1., l'hélium ayant une masse de 4.0026 u, il doit avoir une énergie incidente de l'ordre de 500 eV pour transférer une énergie suffisante pour déplacer un atome de tungstène [31], si on considère la valeur de 42 eV comme seuil de déplacement du W dans la direction cristallographique (100). En revanche, l'énergie incidente doit être de 1000 eV si on considère les 90 eV les plus souvent cités. Ce paramètre est pris en compte lors de la réalisation des expériences et toutes les implantations sont effectuées avec des ions He^+ d'énergie proche ou inférieure à 500 eV.

Cette thèse fait suite à une première étude d'implantation d'hélium à basse énergie réalisée par P.-E. Lhuillier. Ces implantations, réalisées par immersion des substrats dans un plasma d'hélium généré dans une source TCP-RF (qui sera décrite dans le chapitre II), ont donné des tendances quant aux taux d'implantations et à la formation de défauts lacunaires de petites tailles (type monolacunes). Cependant, l'immersion dans le plasma implique des flux d'ions relativement élevés ($> 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) par rapport aux flux recherchés pour cette étude. Pour atteindre des flux plus faibles, une source plasma de type ICP-RF (de configuration différente de la précédente) a été développée et caractérisée pour réaliser les implantations avec des flux d'ions de 10^{11} à $10^{15} \text{ He}^+.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. De tels flux et telles énergies permettent d'étudier l'accumulation progressive de l'hélium sans formation de lacune par collision élastique au cours de l'irradiation et en contrôlant le nombre d'ions incidents par unité de surface (la fluence).

Parallèlement, des calculs de dynamique moléculaire sont réalisés. Les paramètres d'entrée des simulations sont définis pour correspondre aux conditions expérimentales des implantations, i.e. des fluences et des énergies incidentes équivalentes. En raison du faible nombre d'atomes modélisés, des mesures sont prises pour traiter de la relaxation de l'énergie dans le substrat. Elles permettent d'éviter les phénomènes non physiques liés aux interactions des atomes implantés selon des échelles de temps irréalistes par rapport à l'expérience et engendrer une accumulation d'énergie et une élévation de la température du substrat surestimées. Ces précautions impliquent que l'effet du flux d'hélium ne peut être étudié. La valeur de ce flux est par ailleurs très élevée par rapport à l'expérience pour limiter les temps de calculs. L'analyse des résultats obtenus par simulation complète l'étude expérimentale et permet de formuler des hypothèses sur les mécanismes élémentaires engendrant les modifications mises en évidence par les expériences lors de l'accumulation de l'hélium dans le réseau cristallin du tungstène.

II. Développement de la source plasma et caractérisation des conditions d'implantation

L'objectif de cette étude est d'observer les premiers stades de la formation de défauts lacunaires lors de l'accumulation d'hélium dans le tungstène sans influence des défauts dus à l'irradiation, ni des défauts natifs ou des lacunes thermiques. Il a été vu dans le chapitre précédent que les paramètres influant sur ces formations sont la température du matériau, l'énergie des ions impactant la surface et la fluence (le nombre d'ions impactant la surface). Pour cela les implantations d'hélium sont réalisées à des températures pour lesquelles la concentration en lacunes thermiques dans le tungstène est négligeable ($<10^{16} \text{ V.cm}^{-3}$), avec des ions d'hélium dont l'énergie est inférieure ou égale à 500 eV (sous l'énergie nécessaire à un ion He^+ pour déplacer un atome de W) et à de faibles flux d'ions (inférieurs à $10^{15} \text{ He}^+.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) pour contrôler des quantités d'ions implantés faibles. Pour réaliser les implantations, une source plasma d'hélium a été développée et caractérisée au laboratoire GREMI à Orléans.

Ce chapitre décrit en premier lieu les techniques d'implantations et en particulier l'implantation par plasma qui sera utilisée pour réaliser les implantations. Une seconde partie expérimentale donne plus précisément des informations sur le réacteur utilisé pour cette étude et les moyens de caractérisation utilisés pour étudier le plasma d'hélium auquel seront exposés les échantillons de tungstène. Enfin, les résultats des caractérisations du plasma sont présentés pour permettre de définir les conditions d'implantations correspondant à l'étude envisagée.

1. Les techniques d'implantation par plasma

1.1. Les techniques d'implantation d'ions

- **Implantations par faisceau d'ions**

Il existe plusieurs techniques pour réaliser des implantations ioniques dans des matériaux. Typiquement, elles sont basées sur l'utilisation de faisceaux d'ions dirigés vers les surfaces à implanter.

La création d'un faisceau d'ions nécessite la mise en place de plusieurs dispositifs : un pour la formation des ions et un pour l'extraction des ions de la source. Dans la plupart des cas, ce deuxième dispositif est polarisé à plusieurs keV voire dizaines de keV pour pouvoir former un faisceau collimaté. De ce fait, l'énergie des ions issus de la source est forcément supérieure à 500 eV et donc supérieure au seuil de déplacement des atomes de W. Cette technique d'implantation est inadaptée aux paramètres requis pour cette étude. Pour cela, une autre technique d'implantation est choisie pour réaliser les expériences : l'immersion plasma.

- **Implantation par immersion plasma ICP**

Introduit par Langmuir en 1929, le terme plasma désigne un gaz comportant des ions, des électrons et des neutres et qui est électriquement neutre. Cet état de gaz ionisé constitue le quatrième état de la matière après le solide, le liquide et le gaz sur l'échelle d'énergie des particules. Les plasmas représentent 99% de la matière visible de l'univers, les étoiles étant des plasmas. Sur Terre, les plasmas n'existent qu'artificiellement, on les distingue selon deux familles :

- Les plasmas « chauds », dans lesquels la densité d'ions est supérieure à la densité de particules neutres. Dans ces plasmas, les interactions ioniques sont dominantes (plasma de fusion, étoiles).
- Et les plasmas « froids », dans lesquels la densité d'ions est inférieure à la densité de neutres. Dans ce type de plasma, ce sont les interactions ions-neutres qui sont dominantes.

Les plasmas utilisés pour réaliser des implantations par immersion plasma (PIII) font partie de la famille des plasmas froids. Souvent utilisées dans les procédés de fabrication de composants pour la micro-électronique, la PIII permet de réaliser des implantations à des énergies allant de la dizaine d'eV au keV [68].

Les sources plasmas ICP (acronyme pour « Inductively Coupled Plasma ») permettent de générer un plasma de la façon suivante ; un courant électrique radio fréquence (RF) est appliqué à une antenne à l'extérieur du réacteur, celui-ci induit un champ électromagnétique variable dans le réacteur. Cela permet d'accélérer les électrons libres du gaz. Ceux-ci collisionnent avec les neutres pour former des ions. Le champ $\vec{B}$ confine les électrons et le champ $\vec{E}$ transfère la puissance RF. Il s'agit du couplage inductif de la puissance RF avec les électrons. En plus de ce couplage, la haute tension appliquée à l'antenne induit également une composante $\vec{E}$ capacitive qui correspond à l'établissement d'un champ électrique entre l'antenne, portée négativement à haute tension, et les parois du réacteur à la masse, ce couplage dit capacitif permet d'initier les collisions électrons/neutres engendrant l'ionisation à faible puissance RF.

Lorsqu'un couplage a lieu entre le champ électromagnétique et les électrons, la puissance fournie au plasma est absorbée majoritairement par les électrons qui sont sensibles au champ RF, les ions étant trop lourds pour suivre les fluctuations. Les électrons gagnent de l'énergie en suivant le champ électrique appliqué et entrent en collision avec les neutres du gaz pour les ioniser. La température des électrons est donc très élevée par rapport à celle des ions qui sont, eux, à une température proche de celle du gaz d'où le terme « plasma froid ». Afin de respecter la neutralité du mélange gazeux et en considérant qu'il n'y a que des ions positifs mono-chargés (comme He^+), la densité électronique est nécessairement égale à la densité des ions en moyenne ($N_e = N_i$).

Si le potentiel du plasma (V_p) était égal à celui des parois du réacteur, les électrons étant plus mobiles que les ions, ils seraient très rapidement collectés au niveau des parois laissant les ions et les neutres en volume. La perte des électrons aux parois du réacteur ne permettrait donc pas de respecter la neutralité du plasma. Le plasma « s'isole » donc des parois en formant une zone de charge d'espace, appelée « gaine ». Cela signifie que le plasma se place naturellement à un potentiel V_p supérieur au potentiel des parois. La largeur de la gaine est de l'ordre de la longueur de Debye ($L_G \propto \lambda_D$) qui est la distance nécessaire pour écranter le potentiel électrique d'une charge. Ainsi la chute de potentiel dans la gaine permet de confiner les électrons dans le plasma en équilibrant les flux d'ions et d'électrons en direction des surfaces et donc de conserver la neutralité du plasma. L'énergie des ions impactant alors la surface est proportionnelle à la chute de potentiel dans la gaine formée. C'est cette propriété des plasmas qui est utilisée pour les procédés de traitement des matériaux dans l'industrie.

1.2. L'énergie des ions et leur flux à la surface

- **Contrôle de l'énergie cinétique des ions**

- **Chute de potentiel dans la gaine**

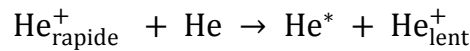
Sans action extérieure, la gaine s'établira naturellement entre les parois électriquement isolées du réacteur et le plasma, et l'énergie des ions impactant la surface équivaldra à la différence de potentiel entre le plasma (V_P) et les surfaces (V_F ou potentiel flottant), i.e. $E_i = (V_P - V_F)$. Cependant en appliquant un potentiel (V_B , DC ou RF) à la surface du porte-échantillon, il est possible de contrôler l'énergie des ions incidents. Ainsi, l'opérateur peut accroître l'énergie des ions en augmentant la chute de potentiel dans la gaine. Cette dernière reste proportionnelle à la chute de potentiel dans la gaine soit $\Delta(V_P - V_B)$.

- **Collisions dans la gaine**

Suivant la pression dans le réacteur, la gaine plasma formée peut être collisionnelle ou non-collisionnelle. Les ions subissent ou non des collisions avec les atomes du gaz. Ces collisions modifient la fonction de distribution en énergie des ions et sont de deux types : élastiques ou inélastiques. La probabilité d'occurrence de ces collisions dans le milieu dépend de la section efficace de collision ($\sigma_{ion/neutre}$). La valeur de la section efficace de collision varie en fonction du type de collision, elle est généralement calculée à partir du rayon des particules (r_n) mises en jeu selon la formule suivante :

$$\sigma_{1/2} = \pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \quad (\text{II.e1})$$

Dans le cas d'une collision élastique entre un ion He^+ et un atome He elle est de l'ordre de 10^{-16} cm^2 . En revanche elle est plus élevée pour les collisions inélastiques puisque dans ce cas, les particules n'entrent pas forcément en collision. Ainsi la section efficace du transfert de charge dans un plasma d'hélium est déterminée expérimentalement comme étant de l'ordre de 10^{-15} cm^2 [63,64]. Ce type de « collision » inélastique correspond à la réaction suivante :



Cela signifie que lors d'un transfert de charge, la collision d'un ion d'hélium, par exemple, avec un atome du gaz donne lieu à la formation d'un neutre excité et d'un ion dont l'énergie cinétique est très faible par rapport à celle de l'ion avant l'impact. Ce mécanisme est fréquent dans les plasmas d'hélium et il est connu pour jouer un rôle prépondérant sur l'énergie des ions à la surface des électrodes [71].

A partir des sections efficaces, il est possible de déterminer le libre parcours moyen des ions dans le milieu (L_{PM}). En considérant que la distribution des vitesses des ions est maxwellienne, ce paramètre, qui correspond à la distance que peut parcourir un ion sans rencontrer de collision, peut être calculé de la manière suivante [72] :

$$L_{PM} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n_2 \cdot \sigma_{1/2}} \quad (\text{II.e2})$$

Equation dans laquelle n correspond à la densité du gaz calculée à partir de la pression et $\sigma_{1/2}$ à la section efficace de collision entre un ion et un neutre d'hélium. Il est ainsi possible de déterminer le L_{PM} des ions en fonction de la pression (courbes présentées dans le graphique de la Figure II-1). La comparaison de ce paramètre avec la largeur de la gaine plasma (L_G) permet de déterminer si la gaine est collisionnelle ou non. Ainsi, si $L_G/L_{PM} > 1$ alors la gaine est collisionnelle et l'ion est susceptible de perdre une partie de son énergie dans la gaine (Schéma de la Figure II-2).

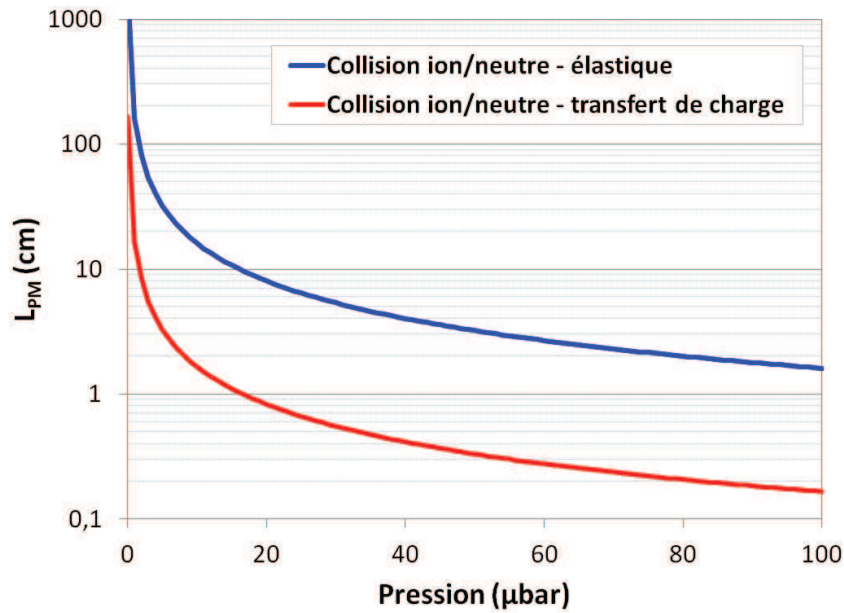


Figure II-1 : Libres parcours moyens des ions et des neutres en fonction de la pression et du type de collision. Les pressions de travail pour cette étude sont comprises entre 1 à 100 μbar .

D'après ce graphique, il est évident que c'est le transfert de charge pour lequel le L_{PM} des ions est le plus court. C'est ce phénomène qui influera le plus sur la distribution en énergie des ions à la surface d'un échantillon plongé dans le plasma.

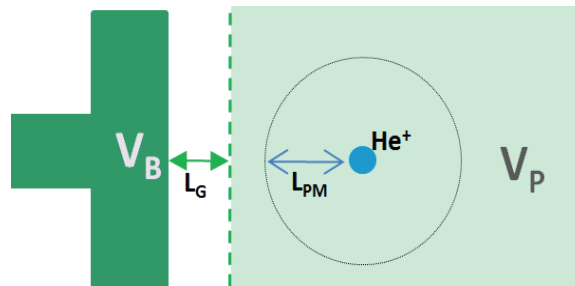


Figure II-2 : Schéma représentant les facteurs influençant l'énergie des ions à la surface d'un échantillon polarisé à V_B .

○ Distribution en énergie

Les faisceaux d'ion formés par extraction des ions possèdent une énergie choisie et piquée. L'incertitude sur cette énergie est de l'ordre de 0,1 à 1%. En revanche, dans une source plasma, la distribution des énergies des ions (IED pour Ion Energy Distribution) dépend de la chute de potentiel dans la gaine et de la pression qui détermine le nombre de collisions.

Un autre phénomène peut engendrer un élargissement de la distribution en énergie : les radiofréquences. En effet, à la fréquence de 13,56 MHz (typique des décharges ICP) les ions de faible masse, tels que les ions He^+ , peuvent être sensibles au champ électrique instantané dans la gaine. Cet élargissement a été observé dans la littérature en mode capacitif pour des ions dont la masse était faible (He^+ , H_2^+) [67,68]. Il a été principalement observé au niveau des électrodes polarisées avec une tension RF. Il a également été montré que lorsque des collisions entre les

ions et les atomes du gaz ont lieu dans la gaine, l'énergie des ions est moyennée et l'impact des champs radiofréquences sur l'IED est diminué. En mode purement inductif, cet effet de la RF est bien moindre et l'IED est plus piquée.

Ainsi les paramètres à connaître afin de contrôler la distribution en énergie des ions sont la largeur de la gaine (L_G), le libre parcours moyen des ions (L_{PM}) qui dépend principalement de la pression du gaz, et le mode de couplage du plasma.

- **Contrôle du flux d'ions à la surface**

Le flux d'ions à la surface du porte-échantillon dépend de la densité d'ions à proximité de celui-ci et de la polarisation qui influent sur la largeur de la gaine. La densité ionique proche de l'échantillon, s'il est placé hors de la source, dépend de la densité électronique dans le plasma et du transport des ions dans le réacteur. Ces deux phénomènes sont liés au mode de couplage de la décharge, qui lui, est relié aux paramètres expérimentaux : la pression du gaz et la puissance RF injectée.

- **Les modes de couplages d'une source ICP-RF.**

- **Transition E-H**

Les modes de couplages dans une source ICP-RF ont été définis dans le paragraphe décrivant les décharges inductives (paragraphe 1.1). Selon le mode, la façon dont la puissance RF est absorbée par les électrons diffère. La transition d'un mode à l'autre dépend de la pression dans l'enceinte et de la puissance. Communément appelée « transition E-H » (E pour capacitif et H pour inductif), elle se caractérise par un changement de luminosité du plasma qui traduit un changement de la densité électronique. La localisation du plasma dans le réacteur change également, celle-ci traduit, quant à elle, un déplacement de la zone d'ionisation. Ainsi, en couplage capacitif (E-mode), la densité électronique, et donc ionique est plus faible qu'en couplage inductif (H-mode). Cependant le plasma est plus étendu dans le réacteur, suivant la géométrie de ce dernier, car le champ électrique s'établit entre l'antenne et les parois du réacteur à la masse. En H-mode, il se trouve confiné sous l'antenne en raison du champ électromagnétique plus important à ce niveau [69,70]. Dans nos conditions, ces deux modes coexistent le plus souvent [71,72].

- **Transition alpha-gamma en couplage capacitif**

Dans les décharges de type RF capacitives, il existe une transition entre deux régimes distincts : alpha et gamma. Ces deux régimes se différencient par les mécanismes d'ionisation qui permettent le maintien de la décharge. Ainsi en régime α , l'ionisation est faite grâce aux électrons dans le cœur du plasma. En revanche en régime γ , l'ionisation a lieu au niveau des électrodes grâce à l'émission d'électrons secondaires à partir du bombardement ionique des parois. La transition entre ces deux régimes se caractérise par un déplacement abrupt de la zone d'ionisation. En régime α , l'ionisation est plutôt diffuse dans le réacteur alors qu'en régime γ , l'ionisation a lieu au niveau des électrodes comme observé par Odrobina et al. et Moon et al. et représenté sur le graphique de la Figure II-3 [73,74]. Cette transition est également observée par Godyak et al. et Seo et al. [70,75] qui la justifient par un changement dans le mode de chauffage des électrons (ohmique ou stochastique). Les densités ioniques et électroniques varient en fonction de ces deux modes d'ionisation, ainsi en α , la densité est faible alors qu'elle est plus élevée en régime γ .

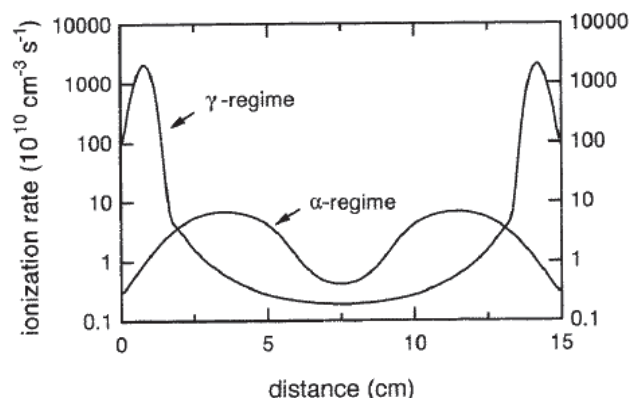


Figure II-3 : Graphique présentant le taux d'ionisation moyen sur un cycle RF entre deux électrodes en régime α ou γ [79].

▪ Influence sur F_i et E_i

Les modes de couplage et les différents régimes plasma agissent sur la densité électronique donc sur la densité ionique du plasma dans la source ainsi que sur le confinement, et donc le transport des ions dans le réacteur. Ces deux types de transitions (E-H et α - γ) présentent une hystérésis lors de la variation des paramètres (pression et puissance) qui les influencent. L'étude de ces régimes est donc nécessaire afin de connaître et contrôler les flux ioniques envisagés pour l'étude. Dans le réacteur utilisé pour réaliser les implantations, la polarisation du porte-échantillon est effectuée avec une tension continue. Dans ce cas, la gaine autour de la surface du porte-échantillon est donc supposée stable et son épaisseur constante sur la totalité du cycle RF du plasma. L'effet des modes de couplage et des régimes de la décharge sur l'énergie des ions a donc été supposé négligeable dans un premier temps.

1.3. Les sources plasmas développées au GREMI pour les implantations

• La source TCP-RF

Les premières implantations d'hélium à basses énergies ont été réalisées par P.-E. Lhuillier [33] à l'aide d'une décharge inductive générée dans un réacteur plasma équipé d'une source de type TCP-RF. Un schéma de ce réacteur est présenté dans le schéma de la Figure II-4. Il est constitué d'une antenne plane (RF) au-dessus d'un hublot en quartz, les parois sont à la masse et le porte-échantillon polarisé négativement en DC.

Les premières études réalisées avec ce dispositif ont permis d'établir des tendances sur la formation des défauts à basse énergie. Cependant pour obtenir des fluences faibles, la durée d'implantation devait être très courte (quelques secondes) car les flux d'ions sont relativement élevés lorsque le porte-échantillon se trouve directement dans le plasma ($\approx 2,5 \cdot 10^{14} - 10^{16} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

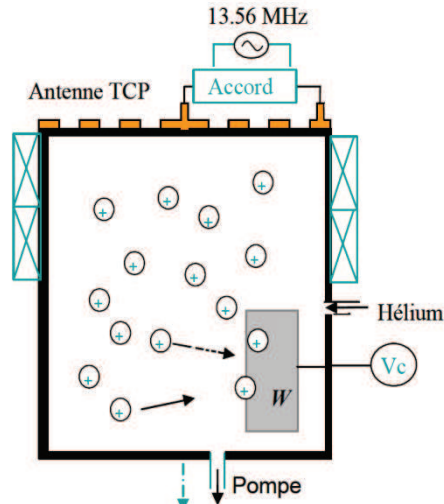


Figure II-4 : Schéma de principe du réacteur TCP-RF [33].

- **Développement de la seconde source ICP-RF**

Afin d'obtenir des flux ioniques plus faibles, et ainsi des fluences faibles contrôlées, une autre configuration de réacteur utilisant une décharge RF inductive a été développée et mise en place. Il s'agit d'une source ICP-RF associée à une chambre de diffusion, présentée dans le schéma de la Figure II-5. Ce type de source est plus communément appelé « Remote plasma » et a été décrit par Pérès et al. [75]. Le réacteur est constitué d'un tube en quartz dans lequel arrivent les gaz et où se forme le plasma, et d'une chambre de diffusion où se trouve le porte-échantillon. Le plasma est généré grâce à une antenne en cuivre entourant le tube en quartz et dans laquelle circule le courant RF. Lorsque le plasma est en mode de couplage inductif, les ions sont principalement formés dans la source plasma puis diffusent vers le porte-échantillon, comme indiqué sur le schéma de la Figure II-5. Cependant, la part capacitive du couplage du plasma entre l'antenne et les parois du réacteur implique que la zone d'ionisation s'étend également dans la chambre de diffusion plus ou moins proche des parois selon le régime γ ou α . L'éloignement du porte échantillon de l'antenne RF et des zones d'ionisation permet de contrôler le flux d'ions (plus faible que pour TCP, soit inférieur à $2.5 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et l'énergie des ions indépendamment.

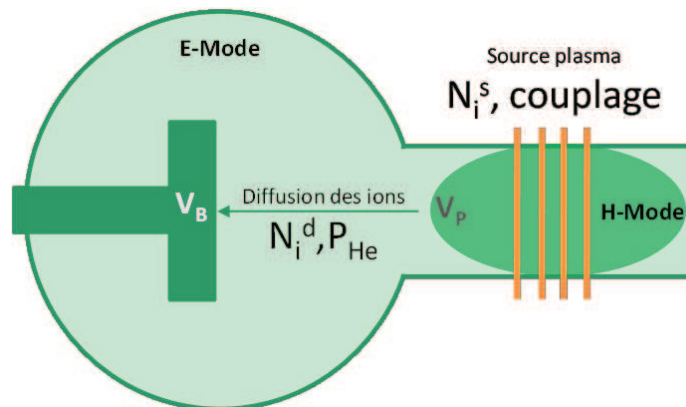


Figure II-5 : Schéma de principe de la source ICP-RF associée à la chambre de diffusion. Les zones d'ionisation suivant les différents modes de couplages (E ou H-Mode) sont localisées schématiquement par les zones de couleurs différentes.

• Les caractérisations du plasma

Afin de connaître et contrôler précisément les conditions d'implantation pour réaliser l'étude envisagée, un travail préliminaire de développement et de caractérisation de la source ICP-RF et du plasma d'hélium généré dans le réacteur est réalisé. Il permet d'apporter des informations sur les caractéristiques du plasma et l'influence des paramètres expérimentaux telles que la pression (P_{He}), la puissance injectée et la géométrie de l'antenne sur les variables influant sur l'implantation : le flux et la distribution en énergie des ions. Les diagnostics électriques du plasma ainsi que des moyens de caractérisations des interactions plasma-surface mis en place sont décrits dans le paragraphe suivant.

Ainsi, des mesures de courant ionique sont réalisées à la surface du porte-échantillon afin de pouvoir calculer le flux d'ions (F_i). L'énergie des ions dépend de $V_P - V_B$ et de P_{He} si la gaine est collisionnelle. Des mesures de sonde de Langmuir sont effectuées afin d'estimer les paramètres plasma (V_P , N_e , T_e) et pouvoir évaluer la largeur de la gaine plasma (L_G) à partir de la longueur de Debye (λ_D) pour ensuite la comparer au libre parcours moyen des ions (L_{PM}). Cette caractérisation peut également être complétée par des mesures de RFEA (pour Retarding Field Energy Analyzer ou Analyseur d'énergie à champ retardé décrit ultérieurement) qui est un dispositif qui permet de déterminer la distribution en énergie des ions. Cependant, le plasma formé étant intentionnellement très peu dense pour obtenir des flux d'ions faibles, un dispositif simplifié basé sur le principe du RFEA, le « Discriminateur », a été développé. Enfin pour vérifier que seuls les ions déposent de l'énergie à la surface et valider les résultats du « Discriminateur », des mesures de l'énergie transférée pendant l'implantation ont été réalisées à l'aide d'un diagnostic spécifique développé au laboratoire (HFM).

2. Dispositif expérimental

Le réacteur PIMAT, acronyme de Plasma Irradiation de MATériaux, destiné aux implantations est un réacteur versatile qui permet, en outre, de réaliser les expériences pour cette étude, mais également la caractérisation du plasma formé au niveau du porte-échantillon.

2.1. Le réacteur et ses composants

Le réacteur PIMAT est illustré dans la Figure II-6. Il est composé d'une chambre à vide pompée jusqu'à un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} mbar par deux pompes en série. Le vide primaire est atteint grâce à une pompe Adixen ACP15 qui est une pompe sèche multi-étages ayant une capacité de pompage de $14\text{ m}^3/\text{h}$ et dont le ballaste est ouvert pour aider au pompage de l'hélium. Pour atteindre le vide secondaire, une pompe turbo-moléculaire Adixen ATP 150 L/s est utilisée. La forme en croix du réacteur permet d'adapter plusieurs équipements. Pour cette étude, 4 brides ont permis le montage du système de pompage, de la source plasma, des jauges de pression et de manière interchangeable, du porte-échantillon ou de différents moyens de caractérisation du plasma.

La source plasma est composée d'un tube en quartz d'une longueur de 250 mm entourée d'une antenne composée d'un câble en cuivre gainé de section 7 mm^2 . L'antenne en cuivre est alimentée par un générateur radiofréquence Dressler Cesar 1310 (13,56 MHz, 1000 W max). L'accord est réalisé grâce à une boîte d'accord de la marque Dressler (13,56 MHz, 1000 W, 100-240V, 0,5 A) dont les connexions sont modifiées pour fixer l'antenne. Afin d'adapter le flux d'ions à l'étude envisagée, le nombre de tours qu'effectue l'antenne autour du tube en quartz est variable (1 à 4 tours). Ainsi, ce nombre est précisé lors de la description des résultats obtenus.

Les tests effectués pour la détermination des paramètres plasma lors des implantations sont réalisés avec de l'hélium 4 (Air Liquide, N55 soit 99.9995%) et les implantations avec de l'hélium 3 (99.79%). L'injection des gaz est effectuée au travers de la source plasma (du tube en quartz) à partir de bouteilles d'hélium 3 ou 4 selon les besoins. Pour le contrôle du débit des gaz, deux débitmètres ayant des gammes de débit allant de 1 à 10 cm³/min (Bronkhorst pour ⁴He et Tylan pour ³He) sont utilisés. La mesure de la pression est assurée par deux jauges de la marque Pfeiffer. La première permet de connaître la valeur de la pression lorsque le vide est fait dans le réacteur (jauge Pfeiffer PKR 251 full range P_{atm}-10⁻¹⁰mbar, combinée pirani/cathode froide avec une précision de ±30%) et la seconde, dont la précision est supérieure, permet de connaître la pression dans le réacteur lors du procédé, et la mesure indépendante du gaz injecté (jauge Pfeiffer CMR375, de type capacitive, gamme 10⁻⁶ à 0,11 mbar à ±0,15% de la mesure). La pression dans le réacteur est ajustée grâce à une vanne tiroir placée au bas du réacteur avant le système de pompage.

Le porte-échantillon se situe dans la chambre de diffusion à une distance typique de 35 cm de la spire centrale de l'antenne RF. Celui-ci est polarisable entre 100 et 500 V_B en connectant un générateur DC (Midec SK 600V-0,5A max). Sa température peut être réglée à l'aide d'un générateur associé à une résistance placée sous la plaque support des échantillons (ce système sera décrit plus en détail dans le chapitre III). La surface du porte-échantillon est une plaque de tungstène 99.95% Neyco. Le W est choisi car son taux de pulvérisation est faible par rapport au fer communément utilisé (He⁺ à 500 eV, taux de pulvérisation W = 0.01, Fe = 0.1 [82]). Cette précaution vise à éviter la contamination des échantillons de W durant l'implantation par redépôt des atomes pulvérisés du support.

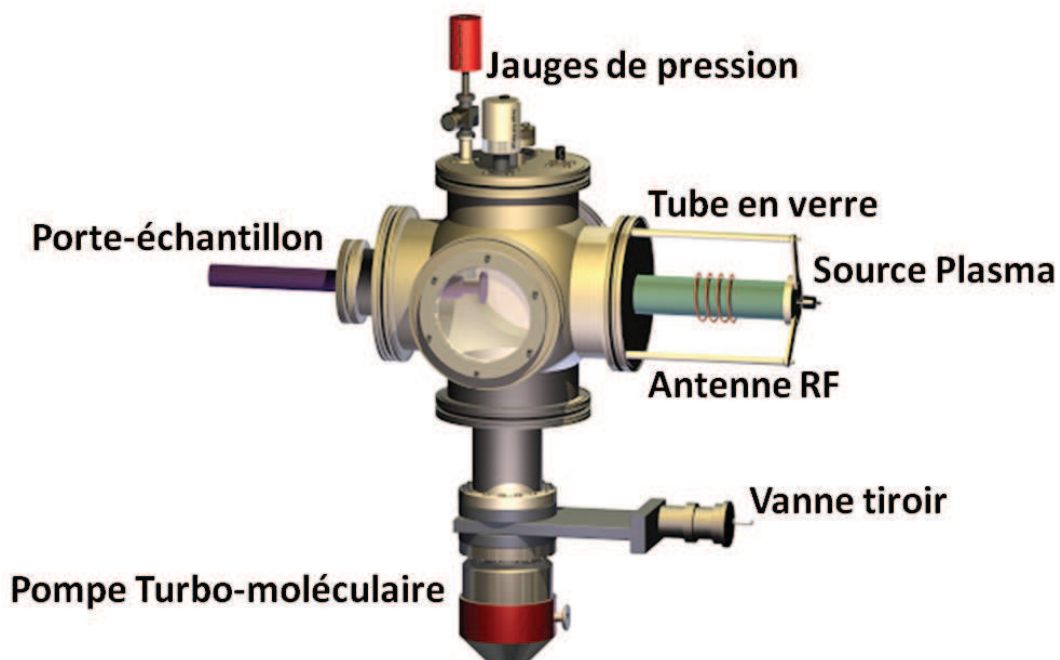


Figure II-6 : image représentant le réacteur PIMAT équipé de la source (à droite), de la pompe turbo-moléculaire (en dessous), des systèmes de contrôle de la pression (jauges au-dessus) et du porte-échantillons (à gauche et visible au travers du hublot).

2.2. Les diagnostics du plasma

- **Détermination des flux d'ions – Sonde électrique**

Dispositif expérimental

Afin de déterminer le flux d'ion d'hélium, le porte-échantillon est utilisé comme sonde électrique grâce au montage présenté dans la Figure II-7. Le générateur utilisé pour la polarisation du porte échantillon est raccordé via une résistance de 1 kΩ aux bornes de laquelle est placé un multimètre Keithley 2700.

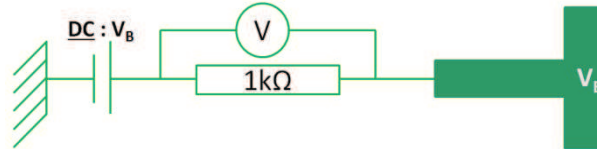


Figure II-7 : Schéma du montage électrique pour la mesure du courant d'ions.

Calcul du flux d'ions

La mesure de la tension aux bornes de la résistance permet de déterminer la valeur du courant ionique I_i arrivant à la surface du porte-échantillon. L'équation II.e3 donne le flux d'ions en fonction de la mesure du courant :

$$F_i = \frac{I_i}{(1 + \gamma_{SE}) \cdot q \cdot A_s} \quad (\text{II.e3})$$

Dans cette équation, I_i correspond au courant mesuré, γ_{SE} au coefficient d'émission d'électrons secondaires de la surface du tungstène, q , à la charge d'un électron et A_s à l'aire de la surface du porte échantillon.

Le coefficient d'émission d'électrons secondaires correspond au nombre d'électron émis par la surface lors de l'impact d'un ion. Cette émission induit une erreur dans le calcul du flux d'ions positifs puisque que l'émission d'un électron augmente « artificiellement » la valeur du courant (I_i). La valeur du coefficient dépend de plusieurs paramètres : le matériau qui compose la surface, l'ion qui impacte la surface, sa masse et son énergie cinétique. Pour le tungstène, plusieurs études ont permis le calcul de ce coefficient. Ainsi H. Hagstrum a présenté ses valeurs obtenues expérimentalement après bombardement d'une surface de tungstène propre avec des faisceaux d'ions de gaz rares mono-chargés [83] (Figure II-8). Les résultats d'autres mesures de γ_{SE} obtenues par Kowarik et al. [84], concordent avec les valeurs de Hagstrum et indiquent que la propreté du tungstène fait diminuer le coefficient. Ils précisent également que l'isotope de l'hélium étudié ^3He ou ^4He , n'influe pas sur la valeur du coefficient. Ainsi dans la gamme d'énergie des ions de l'étude (de 100 à 500 eV), le coefficient γ_{SE} est considéré comme égal à 0.24.

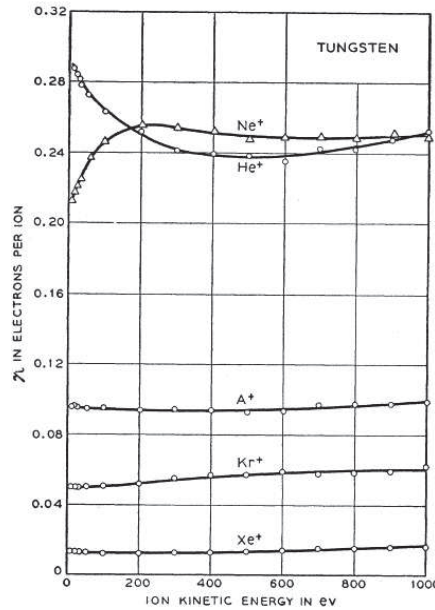


Figure II-8 : Coefficient d'émission d'électrons secondaires en fonction de l'énergie cinétiques d'ions mono-chargés incidents sur une surface de tungstène propre [83].

Les mesures de courant sont réalisées en fonction des différents paramètres qui régissent la décharge. Ainsi, la géométrie de l'antenne, la pression et la puissance RF appliquée sont les paramètres expérimentaux qui permettent de contrôler les régimes (α ou γ) et le mode de couplage de la décharge. Cette première caractérisation électrique permet de déterminer les gammes de flux accessibles pour l'étude de l'implantation. Cette mesure étant installée directement sur le porte-échantillon, elle peut être effectuée durant les expériences d'implantations et permet de contrôler le déroulement du procédé en temps réel.

- ### Détermination des paramètres plasma – Sonde de Langmuir

Une sonde de Langmuir commerciale (SMARTPROBE de Scientific System) est utilisée, pour déterminer les paramètres plasma (V_P , N_e , T_e) au niveau du porte-échantillon afin de déterminer la largeur de la gaine L_G .

Dispositif expérimental

La sonde est installée en lieu et place du porte-échantillon. Typiquement, une sonde de Langmuir mesure le courant en fonction de la polarisation appliquée à un embout métallique. Cet embout est généralement une tige de tungstène de quelques microns d'épaisseur et d'une longueur connue. Des mesures avec ce type de sonde ont été effectuées. Cependant, à des pressions comprises entre 1 et 10 μbar , le signal, i.e. la valeur du courant mesurée est bruitée et faible, de l'ordre de 100 $\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ atteignant la limite de détection du dispositif.

Afin de pallier cette limitation, plusieurs géométries de sonde ont été utilisées pour étendre la surface collectrice du courant. La géométrie adoptée est la sonde plane perpendiculaire à l'axe du tube en quartz. Il s'agit d'un disque en laiton de 1 cm de diamètre dont la face arrière est couverte d'un isolant afin de collecter les particules chargées uniquement sur un côté, celui faisant face à la source.

Les mesures de sonde de Langmuir dans un plasma ICP nécessitent une adaptation du dispositif de mesure afin d'éviter les oscillations RF dans le circuit électrique de mesure. La sonde SMARTPROBE est équipée d'un système de compensation passive à proximité de l'embout de mesure qui permet de s'affranchir des perturbations RF [85].

Méthode de traitement des données

Le courant (I_s) est mesuré à la surface de la sonde en fonction de la polarisation appliquée (V_s). Les courbes, appelées caractéristiques courant-tension (I - V), sont illustrées dans la Figure II-9. Elles sont typiquement divisées en 3 zones [86] : la zone de saturation ionique (A) pour laquelle le courant est négatif et la tension de polarisation inférieure au potentiel flottant V_F , la zone exponentielle (B) entre le potentiel flottant et le potentiel plasma (V_P) et la partie électronique (C) pour laquelle seuls les électrons sont collectés. Le potentiel flottant correspond à la tension de polarisation pour laquelle les flux d'ions et d'électrons à la surface sont égaux soit à $I(V) = 0$. Le potentiel plasma peut également être déterminé à partir de cette courbe en déterminant le maximum de la dérivée $I'(V)$ ou le point auquel la dérivée seconde s'annule ($I''(V) = 0$), comme illustré dans la Figure II-9.

Malgré l'extension de la surface, les caractéristiques $I(V)$ sont collectées à plusieurs reprises et moyennées afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Puis les courbes sont extrapolées et lissées numériquement.

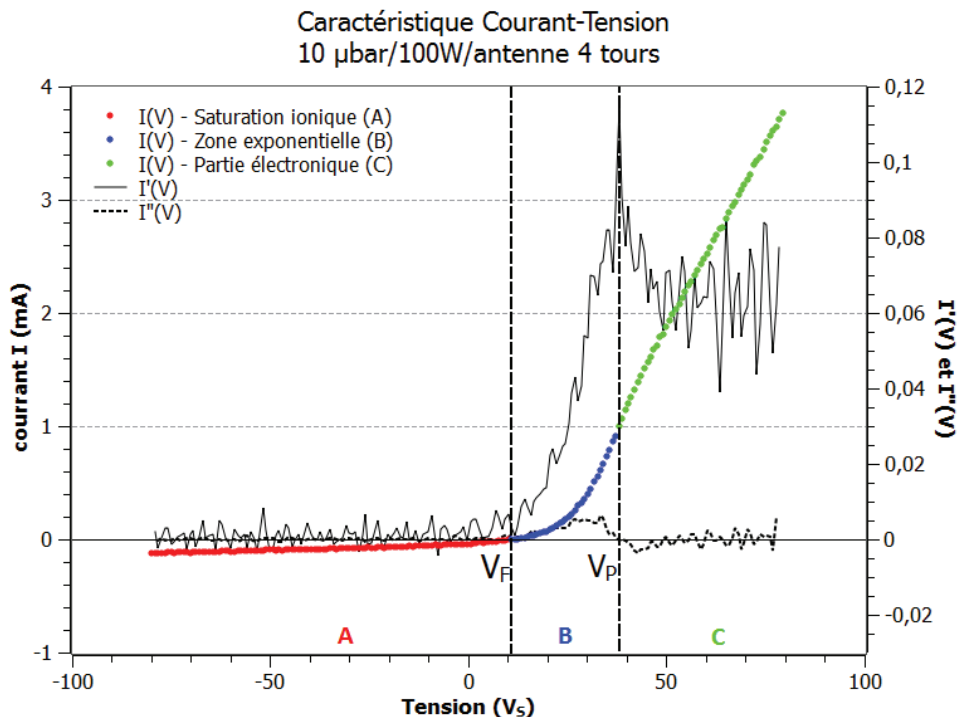


Figure II-9 : Graphique présentant une caractéristique courant-tension mesurée dans un plasma d'hélium à 10 μ bar à une puissance de 100 W et généré avec l'antenne 4 tours. Les points correspondent aux mesures de I_s en fonction de V_s . Les lignes pleine et en pointillés correspondent respectivement à la dérivée première et seconde de la caractéristique $I(V)$. Pour plus de visibilité ces dernières sont tracées par rapport à l'ordonnée représentée à droite du graphique.

Les mesures de sonde de Langmuir sont largement utilisées pour la détermination des paramètres plasma, seulement, la validité des estimations est soumise à de nombreuses hypothèses qui dépendent non seulement du dispositif de mesure mais également de la gamme des valeurs des paramètres évalués [81]. Les sondes sont des dispositifs invasifs dans le plasma et agissent comme des pièges pour les particules en modifiant localement le plasma. Pour effectuer une mesure fiable il faut donc que les flux de particules (ions et électrons) impactant la sonde soient très inférieurs à tous les mécanismes de pertes de particules du plasma comme la recombinaison au niveau des parois du réacteur. C'est pour cette raison qu'il est souvent préférable d'effectuer les mesures dans la zone de saturation ionique (où les ions sont attirés vers la sonde) que dans la partie électronique car les courants mesurés sont bien plus faibles et moins sujets aux fluctuations RF [87]. Ainsi, la détermination de la température des électrons (T_e) est faite à partir des potentiels flottant et plasma et de l'équation classique II.e4 [88], et non de l'ajustement de la courbe $I(V)$.

$$V_P - V_F = \frac{1}{2} \frac{k_B T_e}{q} \ln \left(\frac{m_i}{2,3 m_e} \right) \quad (\text{II.e4})$$

Où k_B correspond à la constante de Boltzmann, q , à la charge de l'électron (C), et m_e et m_i sont respectivement les masses d'un électron et d'un ion (kg).

Il est ensuite possible de déterminer la densité électronique (N_e) du plasma selon des théories correspondant à la géométrie de la sonde. Dans le cas présent, la sonde plane implique l'utilisation de la théorie énoncée par Bohm en 1949 [83,84]. Le modèle de la gaine considérée suppose que les ions sont mono-énergétiques, la distribution de vitesse des électrons est maxwellienne et principalement que la gaine plasma est fine et non collisionnelle, ce qui signifie que l'ionisation dans la gaine est négligeable. Cette théorie considère également que la densité des ions est indépendante du potentiel plasma. Ce modèle montre que les ions doivent avoir une vitesse dirigée vers les parois supérieure à leur vitesse thermique dans le plasma (T_i) pour que la densité ionique dans la gaine soit supérieure à la densité électronique et ainsi conserver la quasi-neutralité du plasma. Il existe donc une « pré-gaine », zone dans laquelle la quasi-neutralité est respectée mais au sein de laquelle il existe un champ électrique donc une chute de potentiel (de l'ordre de $T_e/2$) qui permet l'accélération des ions à la vitesse dite « de Bohm » exprimée selon l'équation II.e5.

$$c_s = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (\text{II.e5})$$

Si bien que la densité ionique à la lisière de la gaine (N_i^*) est déterminée à partir de la relation de Boltzmann exprimée selon l'équation II.e6 [91].

$$N_i^* = N_e \cdot \exp \left(-\frac{T_e}{T_e} \right) \approx 0,6 \cdot N_e \quad (\text{II.e6})$$

Dans laquelle N_e correspond à la densité électronique dans le plasma. Dans ce cas, le courant de saturation ionique collecté à la surface de la sonde s'exprime de la façon suivante (II.e7) :

$$I_{si} = 0,6 \cdot N_e \cdot q \cdot c_s \cdot A_s \quad (\text{II.e7})$$

Où I_{si} correspond à la valeur du courant à la saturation ionique, A_s est l'aire de collection du courant (m^2) et c_s est la vitesse de Bohm.

A la suite de ces calculs, la détermination de la longueur de Debye λ_D (m) est possible à partir de l'équation II.e8,

$$\lambda_D^2 = \frac{\epsilon_0 k_B T_e}{N_e q^2} \quad (\text{II.e8})$$

Où ϵ_0 correspond à la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-4} \cdot \text{A}^2$). Enfin la détermination de cette valeur permet d'obtenir la largeur de la gaine L_G en fonction de la polarisation appliquée à la surface exposée au plasma (V_B) selon la loi de Child-Langmuir exprimée par l'équation II.e9.

$$L_G = \lambda_D \left[q \frac{(V_B - V_P)}{k_B T_e} \right]^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II.e9})$$

Il est cependant nécessaire de prendre des précautions quant à l'aire de collection du courant sur la sonde dans l'équation II.e7. En effet, cette surface ne correspond pas forcément à la surface physique de la sonde mais à « l'aire effective » de collection du courant, qui inclue l'aire de la gaine autour de la sonde [92]. Ce paramètre peut être négligeable lorsque l'aire de la sonde est grande car les effets sont proportionnellement petits. Cependant, lorsque la sonde est polarisée négativement, la gaine plasma s'élargit et l'aire de collection s'étend de manière proportionnelle, le courant mesuré (I_s) est donc supérieur à celui donné par l'équation II.e7, ce qui peut engendrer une surestimation de la densité électronique N_e [93]. Pour éviter cela, la méthode développée par Sheridan [94] a été utilisée. Cette méthode consiste à corriger le courant en fonction du nombre de Debye (λ_D) et de l'expansion de la gaine par rapport à la polarisation de la surface en estimant le rapport r_p/λ_D (environ 5 dans le cas présent), dans lequel r_p correspond au rayon de la sonde. L'utilisation de cette méthode combinée à la théorie des sondes planes et comparée à la théorie OML (Orbitale Motion Limited) associée aux sondes autour desquelles se forme une gaine dite « épaisse », permet de déterminer les ordres de grandeur des paramètres plasma (V_P , V_F , T_e , N_i , λ_D et L_G).

Les mesures de sonde de Langmuir réalisées dans la chambre de diffusion du réacteur permettent donc de savoir si la gaine est collisionnelle et donc si les ions sont susceptibles de perdre de l'énergie lors de leur transport jusqu'à l'échantillon. Compte-tenu des faibles densités recherchées (faibles signaux et conditions de mesure atypiques), les incertitudes sur les estimations sont élevées, ce ne sont donc que des ordres de grandeur des paramètres plasma qui sont déterminés. Ces mesures, présentées dans le paragraphe II.3.2, sont aussi complétées par d'autres types de diagnostics permettant de corroborer les résultats obtenus.

• Distribution en énergie des ions - Discriminateur

Principe de l'analyseur d'énergie - RFEA

La mesure de la fonction de distribution en énergie des ions (FDEI) est communément réalisée à l'aide d'un outil de caractérisation appelé un analyseur d'énergie à champs retardé ou Retarding-Field Energy Analyzer (RFEA) [95]. Cet appareil est généralement composé de 4 grilles alignées et d'une cinquième grille ou plaque qui collecte le courant des ions. Un potentiel est appliqué à chacune des grilles que les charges doivent traverser afin d'être collectées sur le dernier plan appelé Collector. La première grille face au plasma est généralement placée au potentiel flottant, ou à la masse, afin que la gaine du plasma se forme de manière naturelle sur l'électrode sur laquelle est apposé l'analyseur. La seconde grille, appelée Repeller, est placée à un potentiel négatif et permet de repousser les électrons provenant du plasma afin de ne collecter que les espèces d'intérêt, dans notre cas les ions d'hélium. La troisième grille appelée Discriminator est polarisée positivement afin de repousser les ions en fonction de leur énergie, c'est cette grille qui permet d'établir la distribution en énergie. Enfin la quatrième grille, appelée

Suppressor est polarisée négativement. Elle repousse les électrons émis lors du bombardement ionique du Collector afin d'obtenir une mesure du courant ionique sans l'erreur induite par l'émission d'électrons secondaires. Dans le cas présent les mesures effectuées avec un dispositif RFEA disponible au Laboratoire du GREMI n'ont pas permis d'établir les distributions en énergie des ions He^+ au niveau du porte-échantillon dans la chambre de diffusion du réacteur PIMAT. En effet, les valeurs de courant mesurées entre 1 et 50 μbar sont trop faibles pour être exploitées. Afin de pallier à ce problème, un outil simplifié basé sur le même principe que le RFEA et permettant d'étendre la zone de collection des ions a été développé. Ce dispositif permet également d'effectuer des mesures dans les conditions d'implantation, i.e. pour une tension de polarisation V_B donnée, ce qui n'est pas possible avec un RFEA.

Dispositif expérimental

L'outil développé, illustré par la Figure II-10.b, est adapté directement sur le porte-échantillon et la surface de collection étant bien plus importante (9.2 cm^2 au lieu de 1.54 cm^2 pour le RFEA du GREMI), un courant d'ions exploitable peut être détecté. Il comporte une grille placée au potentiel du porte-échantillon V_B afin que la gaine se forme de la même façon que lors des implantations (typiquement $V_B = -300 \text{ V}$). Cette grille est fixée au porte-échantillon grâce à un support isolant en Delrin et Mylard (deux types de plastiques adaptés au travail sous vide et résistants aux conditions des plasmas). Le support est donc au potentiel flottant. Enfin la collection des charges se fait directement sur le porte-échantillon en faisant varier la polarisation de sa surface, ce dernier sert à la fois de discriminateur et de collecteur. Les mesures de courant sont réalisées en utilisant le même montage électrique que pour la mesure du flux d'ions et avec le multimètre Keithley 2700 comme illustré sur le schéma de la Figure II-10.a. La distance entre la grille et le porte-échantillon est de $900 \mu\text{m}$. Lors du dimensionnement d'un tel dispositif, cet espacement doit être choisi judicieusement. En effet, les courants collectés sur les analyseurs d'énergies dépendent du transport des ions dans la gaine mais également dans le dispositif de mesure. Dans le cas présent, la distance entre la grille et le porte-échantillon est inférieure au L_{PM} des ions et des neutres (cf Figure II-1), la distribution en énergie n'est donc pas influencée par le transport des ions dans le « discriminateur ».

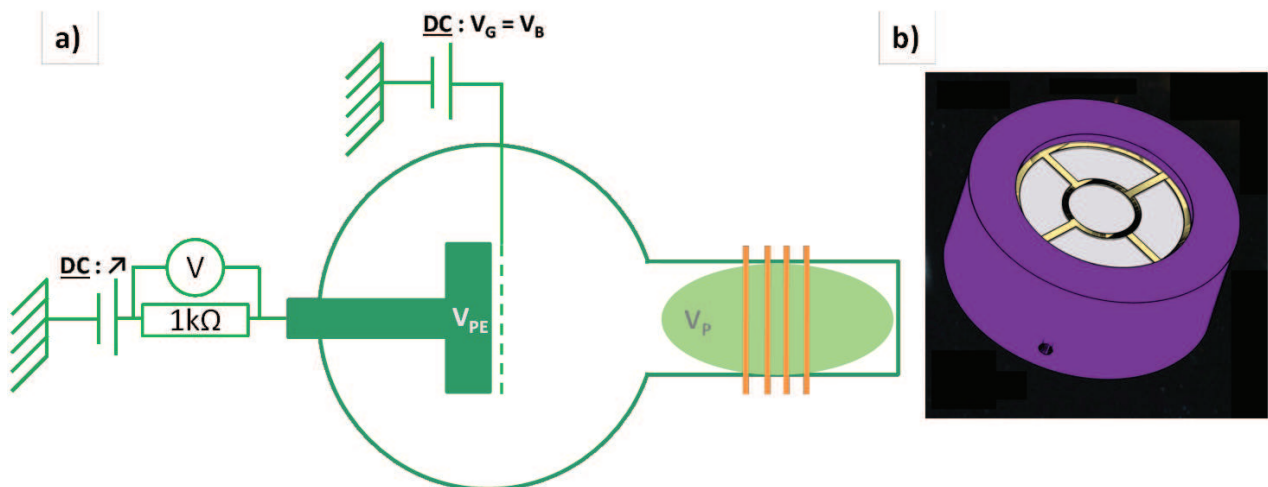


Figure II-10 : a) Schéma du montage électrique mis en place pour la mesure de la distribution en énergie des ions hélium. b) Illustration du dispositif à installer sur le porte-échantillon vue de dessus.

Interprétation et traitement des données

Le potentiel du porte-échantillon varie de (V_B-50) à $+100$ V. La valeur du courant mesurée sur le porte-échantillon est tracée en fonction de la polarisation appliquée comme illustré dans la Figure II-11. La dérivée de la caractéristique courant-tension permet d'évaluer la distribution en énergie des ions (IED). Ce dispositif ne permet pas de corriger la valeur du courant de l'émission secondaire car il ne comporte pas de grille de type « Suppressor ». Le courant d'ions est donc surestimé lorsque le bombardement ionique induit de l'émission secondaire. Le coefficient d'émission secondaire variant avec l'énergie des ions, les courbes obtenues sont une convolution entre l'IED réelle et l'évolution de l'émission secondaire.

Le comportement des ions est illustré dans le schéma de la Figure II-12. Les ions arrivant du plasma à la grille peuvent avoir au maximum une énergie équivalente à la chute de potentiel dans la gaine formée entre le plasma et la grille, soit une énergie cinétique de V_P-V_B . Les ions traversent la grille et sont ensuite soumis au champ électrique appliqué entre la grille (V_B) et le porte-échantillon (V_{PE}). Ainsi, lorsque V_{PE} est inférieur à V_B (Figure II-12.a), les ions collectés sur le porte-échantillon acquièrent de l'énergie cinétique entre la grille et le porte-échantillon, ils ont donc une énergie supérieure à V_P-V_B et l'émission des électrons secondaires est importante. Lorsque $V_{PE} = V_B$ (Figure II-12.b), les ions suivent une trajectoire balistique au travers de la grille. Lorsque le potentiel du porte-échantillon est compris entre V_B et V_P (Figure II-12.c,d), les ions dont l'énergie est inférieure à V_P-V_B sont progressivement repoussés vers la grille car ils ne traversent pas le champ électrique formé entre la grille et le porte-échantillon. Enfin lorsque $V_{PE} > V_P$ (Figure II-12.e), tous les ions sont repoussés vers la grille et la collection du courant ionique est nulle. La valeur positive du courant observée sur la Figure II-11, est probablement due à la collection des électrons secondaires émis lorsque les ions repoussés impactent la grille.

L'IED est décrite par la dérivée de la décroissance du courant lorsque V_{PE} est compris entre V_B et V_P . Les distributions obtenues sont comparées de manière qualitative pour des tensions de polarisation équivalentes car, comme dit précédemment, la valeur du courant d'ions est modulée par l'émission secondaire des électrons. De plus, les courbes sont lissées numériquement par la méthode de Stavitsky-Golay.

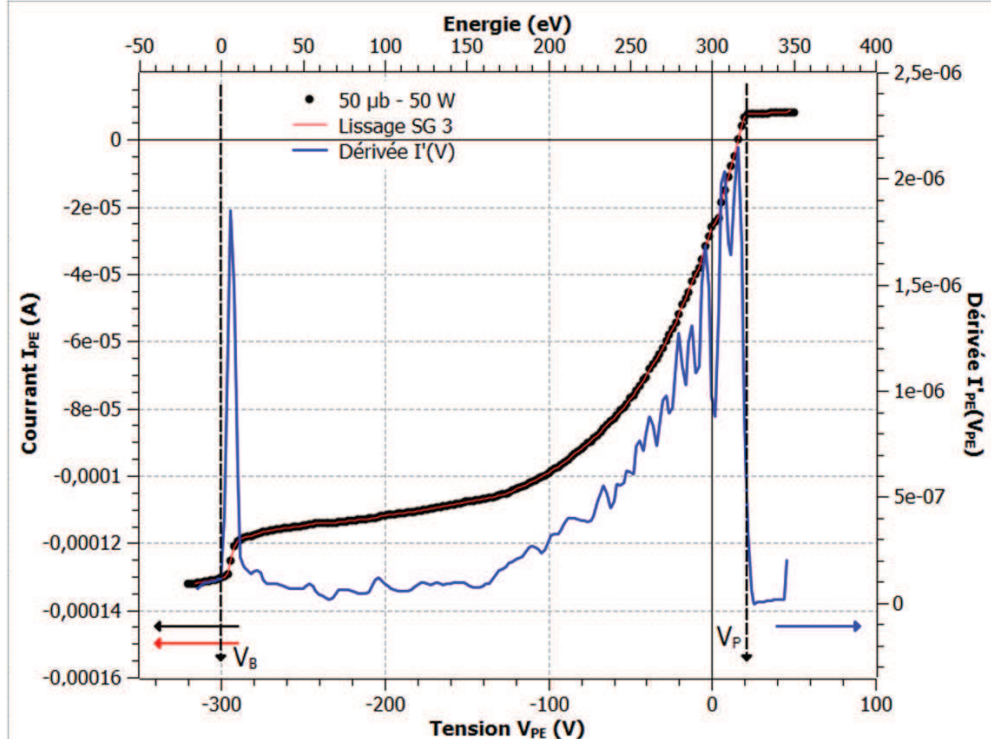


Figure II-11 : Mesure du courant en fonction de la tension appliquée au porte-échantillon pour un plasma d'hélium à une pression de 50 μ bar, une puissance de 50 W et un V_B à -300 V à la position du porte-échantillon (soit à 35 cm de l'antenne RF). Les points correspondent aux mesures et la ligne au lissage des données par la méthode de Stavitzky-Golay d'ordre 3. La dérivée du courant est tracée par rapport à l'abscisse du haut qui correspond à l'échelle d'énergie des ions et pour plus de visibilité elle est rapportée sur l'ordonnée de droite.

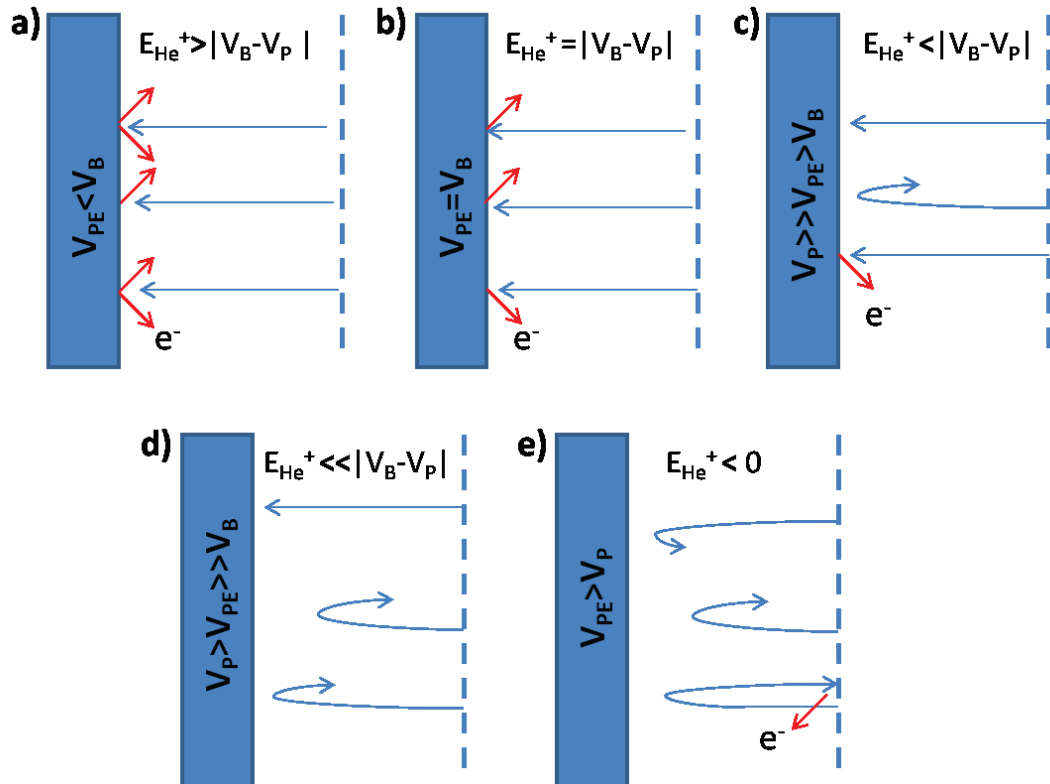


Figure II-12 : Schéma du comportement des ions en fonction du potentiel du porte-échantillon.

- **Détermination du dépôt d'énergie à la surface – Fluxmètre**

L'objectif de cette étude est d'observer uniquement l'effet des ions du plasma s'implantant dans les échantillons. En polarisant négativement la surface du porte-échantillon, les électrons sont globalement repoussés et les ions sont majoritairement les espèces qui déposent leur énergie à la surface. Les mesures de l'énergie transférée à la surface pendant l'implantation permettent de vérifier cela et de compléter les mesures de l'énergie des ions effectuées avec les diagnostics précédemment décrits.

Dispositif expérimental

Les mesures de densité de flux d'énergie à la surface sont réalisées à l'aide d'un outil développé au laboratoire du GREMI, appelé fluxmètre. Cet appareil, décrit en détail dans la thèse de Pierre-Antoine Cormier [90,91], est composé d'une thermopile commerciale nommée HFM pour Heat Flux Microsensor qui comporte à sa surface 1600 jonctions de thermocouple par centimètre carré (Figure II-13.a).

Le principe de fonctionnement de la thermopile est basé sur l'effet Seebeck. La différence de température entre les jonctions métalliques de la surface et celles du corps du HFM induit une variation proportionnelle de la tension aux bornes de la thermopile (V_{HFM}). Ce dispositif est calibré afin de connaître la relation entre la tension mesurée et la densité de flux déposée à sa surface.

Afin de permettre la mesure du dépôt d'énergie sur une surface polarisée alors que la thermopile n'est pas polarisable, une pastille de cuivre est placée sur le capteur, reliée à un fil la connectant à un générateur DC (Figure II-13.b). Cette pastille est placée sur la surface de la thermopile et le contact thermique est assuré par une pâte isolante électrique dont la conduction thermique est élevée. Enfin, le montage de la Figure II-7 est également relié à la pastille de Cu afin de mesurer le flux d'ions à la surface du fluxmètre en parallèle de la densité de flux d'énergie.

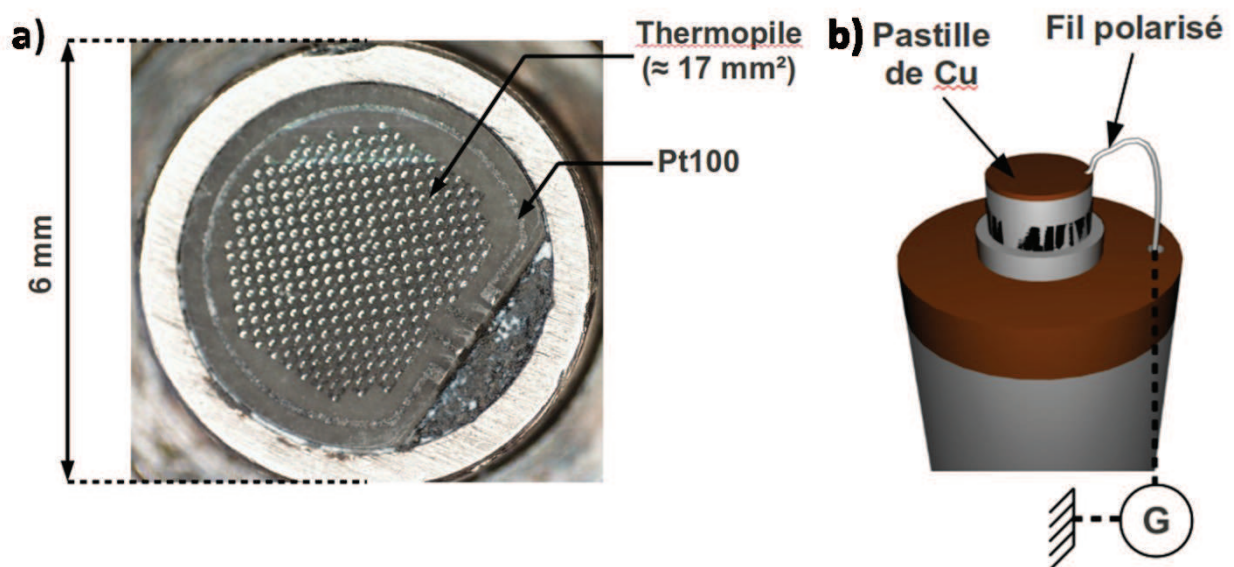


Figure II-13 : Photographie de la face de la thermopile montrant les jonctions thermocouples à la surface. Le HFM comporte également une résistance Pt100 pour effectuer des mesures de température, elle n'est pas utilisée au cours de cette étude. b) Schéma du montage de la pastille Cu polarisable pour les mesures effectuées dans les conditions d'implantation [96].

Etalonnage du HFM

Le HFM est un dispositif commercial vendu étalonné. Cependant, le protocole d'étalonnage du constructeur est adapté à des conditions normales de pression et de température soit à 25°C et à pression atmosphérique. Afin d'adapter l'outil aux conditions de travail dans les plasmas froids, un second étalonnage est effectué sous vide selon un protocole élaboré par le NIST (National Institute of Standard and Technology) [92,93].

Le dispositif est placé face à un corps noir, sous vide (10^{-6} mbar) et sa température est maintenue à 5 °C. La température du corps noir est augmentée par palier et enregistrée. Elle est mesurée à l'aide de thermocouples placés aux extrémités du corps noir cylindrique. La tension aux bornes de la thermopile est enregistrée en parallèle (Figure II-14.a). La relation de l'étalonnage $\Phi_{\text{rad}} = f(V_{\text{HFM}})$, tracée dans la Figure II-14.b, est obtenue en utilisant la loi de Stefan-Boltzmann donnée ci-dessous (II.e10). Cette loi établit que la densité de flux d'énergie transférée par radiation (Φ_{rad}) entre deux corps est liée à la différence de température des deux corps.

$$\Phi_{\text{rad}} = \sigma_s f_{1/2} (\epsilon_1 T_1^4 - \epsilon_2 T_2^4) \quad (\text{II.e10})$$

Où Φ_{rad} est la densité de flux d'énergie transférée entre les corps 1 et 2, σ_s , la constante de Stefan, $f_{1/2}$, le facteur de forme entre les surfaces émettrice et réceptrice, ϵ_n , les émissivités et T_n , les températures des surfaces.

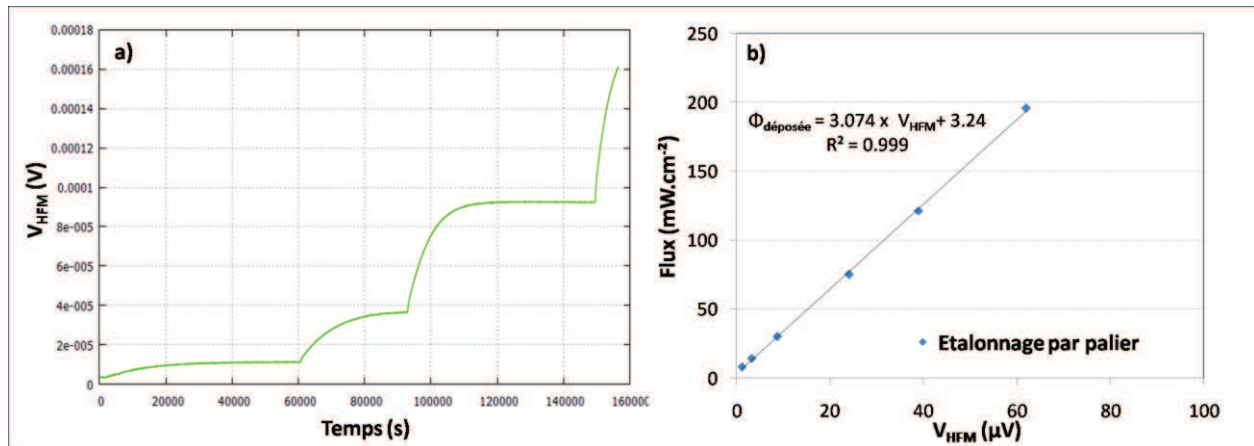


Figure II-14 : a) Enregistrement de la tension V_{HFM} aux bornes de la thermopile placée face au corps noir dont la température est augmentée par paliers. b) Droite d'étalonnage de la thermopile sous vide.

L'ancrage thermique du HFM à 5°C permet d'éviter l'équilibre des flux entre la source d'énergie et le dispositif de mesure et d'améliorer la sensibilité de l'appareil pour mesurer des flux de faible valeur. Suite à la calibration, lors des mesures dans un plasma, un programme Labview dédié donne directement les densités de flux d'énergie en fonction du temps à partir de la droite de calibration de la forme $\Phi_{\text{dép}} = 3,1.V_{\text{HFM}} + 3,24$, avec $\Phi_{\text{dép}}$ l'énergie déposée à la surface de la thermopile et V_{HFM} la tension mesurée à ses bornes. Les tests réalisés par P.A. Cormier ont montré que la sensibilité de l'appareil est de l'ordre de 1 mW/cm^2 et le temps de réponse est limité par la fréquence de prise de mesure du nanovoltmètre de la marque Keithley (modèle 2182) associé, qui est de 0,5 s.

La calibration est réalisée sur le HFM seul, qui est protégé par une fine couche de polymère noir assurant l'absorption du rayonnement. Cependant, le collage de la pastille de Cu à la surface de la

thermopile peut induire un décalage des mesures de densité de flux d'énergie. Afin de valider les mesures lors de l'exposition au plasma, des essais préliminaires dans les gaz sont effectués (et décrits dans le paragraphe suivant).

Validation des mesures de flux – Mesure de conduction des gaz

La densité de flux d'énergie déposée sur une surface par conduction du gaz est une valeur qu'il est possible d'estimer. Ainsi, suivant le gaz, la température, la pression et donc le libre parcours moyen des atomes de gaz dans le réacteur L_{PM} , le flux d'énergie φ_C reçu par une surface peut être évalué selon deux régimes de conduction distincts [100].

Le flux reçu par conduction en régime moléculaire, i.e. à basse pression, lorsque le L_{PM} des atomes est supérieur à la dimension de la thermopile, s'exprime de la façon suivante (II.e11):

$$\varphi_C = \sqrt{\frac{2k_B}{\pi m_{He}}} \frac{aP}{\sqrt{T_G}} (T_G - T_S) \quad (II.e11)$$

La valeur du flux dépend donc des températures du gaz et de la surface (T_G et T_S), de la masse des atomes de gaz ici m_{He} ou m_{Ar} , et de la pression P . a est un facteur d'accommodation traduisant l'efficacité de la thermalisation de l'atome lors de sa collision avec la surface, ce facteur dépend du gaz, mais également de la surface impactée et de son état. B.G. Dickins [101] a calculé ce facteur pour plusieurs gaz, il a estimé la valeur de ce facteur à 0,55 pour l'hélium et 0.86 pour l'argon sur une surface de platine.

A plus haute pression, le L_{PM} est inférieur au diamètre de la thermopile. Ce régime de conduction « macroscopique » implique de considérer le gaz comme un fluide de propriétés thermiques données. Le flux reçu par conduction dans ce régime dit « collisionnel » s'exprime selon l'expression suivante (II.e12):

$$\varphi_C = Nu \cdot k \cdot \frac{(T_G - T_S)}{2r} \quad (II.e12)$$

Equation dans laquelle T_G est la température du gaz, et T_S celle de la surface. k est la conductivité thermique du gaz, pour l'hélium elle est de $1.4264 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et de $0.1772 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'Ar. $2r$ correspond au diamètre de la surface du HFM (distance caractéristique comparant l'appareil au L_{PM}). Enfin Nu est le nombre de Nusselt qui est un nombre adimensionnel représentant le rapport entre le transfert thermique par conduction et par convection. Dans le cas présent, il est considéré comme égal à 1 car le transfert thermique par convection est nul. La valeur de la densité de flux d'énergie déposée par conduction en régime « collisionnel » ne dépend plus de la pression, paramètre qui variera pour les tests de validation des mesures de flux.

Des mesures ont été effectuées en argon et en hélium à température ambiante, avec et sans la pastille de cuivre sur la thermopile maintenue à 5°C . Les valeurs sont obtenues à partir des graphiques présentant la densité de flux d'énergie en fonction du temps tracés à l'aide du programme Labview associé au dispositif. Une mesure typique est présentée dans la Figure II-15. Les mesures de l'énergie transférée par conduction sont réalisées au début de chaque campagne d'expérience afin de déterminer au mieux l'influence du collage et de la connexion de la pastille de Cu sur les valeurs de flux obtenues.

Après injection du gaz, la pression est maintenue durant 200 secondes afin d'obtenir une valeur stable. La pression est indiquée au-dessus de chaque plateau. La ligne de base (tracée en rouge) correspond à la valeur de la densité de flux lorsque le HFM est sous vide thermalisé à 5°C . Cette

valeur, non nulle, correspond au transfert radiatif depuis les parois du réacteur qui sont, elles, à température ambiante. Cet offset est soustrait aux mesures de densité de flux d'énergie afin de déterminer uniquement la contribution de la conduction. Le pic avant chaque plateau, correspond au relâchement d'une surpression dans les tubes de gaz lors de l'ouverture du débitmètre, il n'est pas considéré dans la mesure, il traduit cependant la rapidité de réponse du dispositif. La valeur du flux déposé par conduction correspond donc à la valeur stabilisée pour chaque plateau soustrait de l'offset.

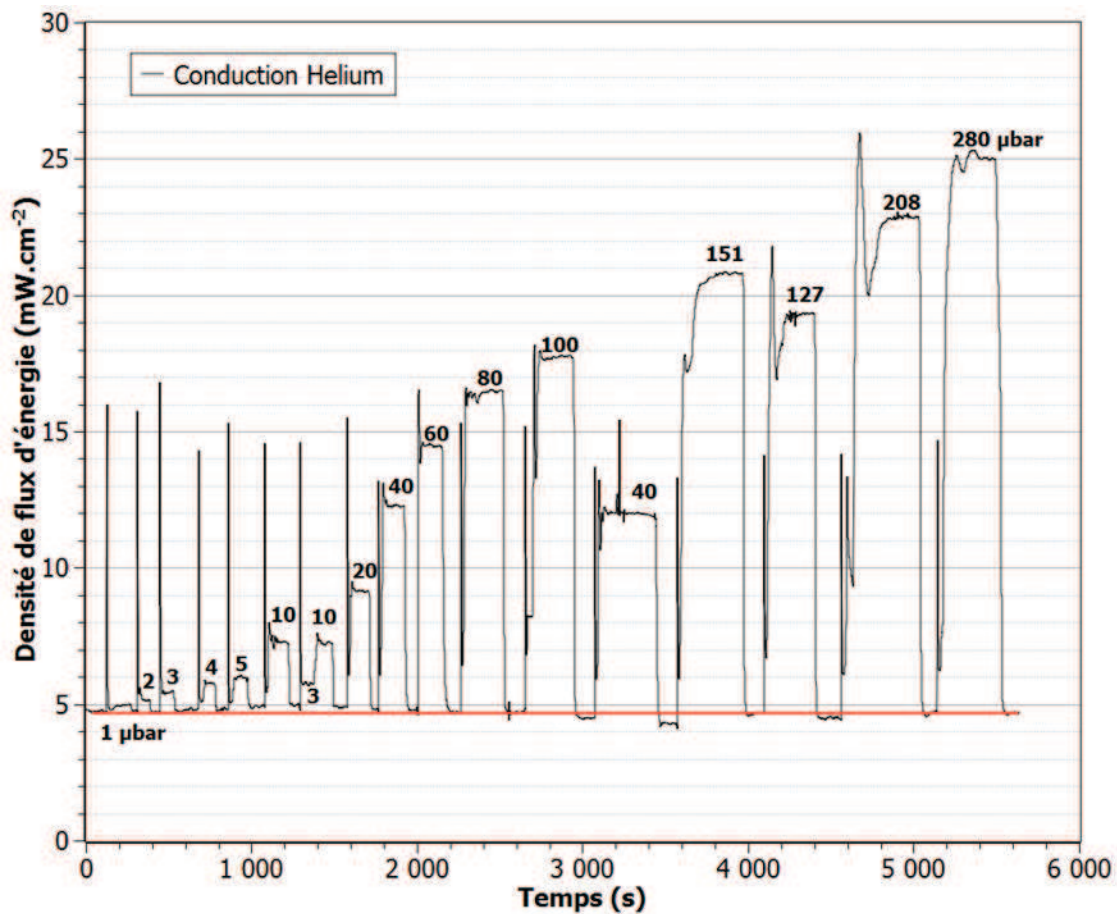


Figure II-15 : Mesure de la densité de flux d'énergie pour une série de pression ($T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$). La pression d'hélium en μbar est indiquée au-dessus de chaque plateau de stabilisation. La ligne horizontale correspond à la ligne de base.

Les mesures de conduction des gaz en fonction de la pression effectuées en hélium et en argon sur la thermopile sur laquelle est collée la pastille de cuivre sont présentées dans le graphique de la Figure II-16. Les droites représentent les estimations de la densité de flux en fonction de la pression et de la température en régime moléculaire et collisionnel. La température du gaz dans les équations est considérée à 25°C et les coefficients d'accommodation pour le régime moléculaire sont ceux donnés par B.G. Dickins mentionnés dans le paragraphe précédent [101].

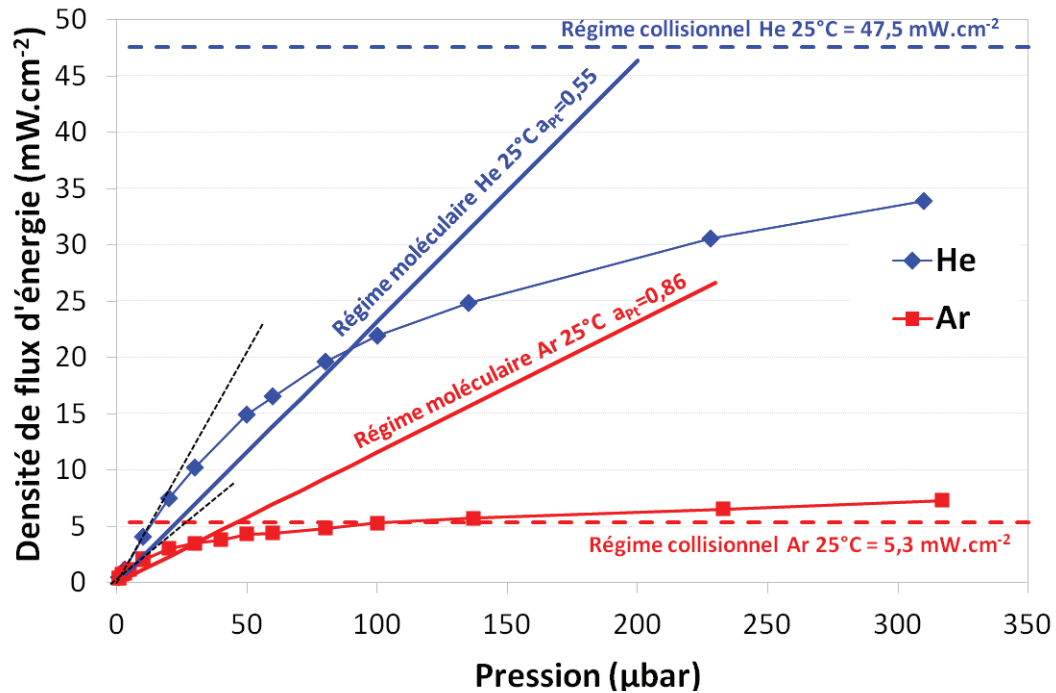


Figure II-16 : Graphique présentant les valeurs de densité de flux d'énergie déposée par conduction en fonction de la pression obtenues pour l'hélium et pour l'argon sur la pastille de Cu collée. Ces valeurs sont comparées aux valeurs estimées dans les deux régimes de conduction pour une température du gaz à 25°C.

Pour chacun des gaz, la densité de flux d'énergie en fonction de la pression augmente puis tend vers une asymptote horizontale. A très faibles pressions (0 à 20 μbar pour l'hélium et 0 à 10 μbar pour l'argon), l'augmentation est linéaire (elle est indiquée par les lignes noires pointillées sur le graphique de la Figure II-16) ce qui correspond au régime moléculaire. Les valeurs mesurées sont supérieures aux valeurs estimées, cependant, les ordres de grandeur sont cohérents. Cette différence peut être liée à une sous-estimation du coefficient d'accommodation a_{pt} qui dépend de la nature et de l'état de surface du matériau qui n'est pas connu pour la pastille de cuivre. De plus, la température du gaz, malgré une atmosphère du laboratoire à 25°C n'est pas connue avec précision. A plus haute pression, la stabilisation de la densité de flux correspond au passage en régime collisionnel. La transition d'un régime à l'autre n'est pas abrupte pour chacun des gaz, cependant elle est décalée vers des pressions plus élevées pour l'hélium. Ce qui est cohérent avec la valeur plus élevée du L_{PM} de l'hélium par rapport à celui de l'argon. En effet, comme décrit par les équations II.e1 et 2, le L_{PM} est inversement proportionnel au rayon des particules, or l'argon est un atome beaucoup plus gros que l'hélium ($r_{Ar} = 71 \text{ pm}$ / $r_{He} = 31 \text{ pm}$ [102]). Ces mesures valident les valeurs de densité de flux obtenues par le HFM.

Des mesures complémentaires sont réalisées en hélium et en argon lorsque la pastille de Cu est collée et soudée au fil la reliant au générateur lui permettant d'être polarisée. Enfin des tests sont effectués à l'aide d'une pastille en aluminium et sur la thermopile sans pastille ni pâte thermique. L'épaisseur des pastilles (Al et Cu) est de 300 μm et celle de la pâte thermique est variable selon le collage. Les mesures sont présentées dans les graphiques de la Figure II-17.a et b. Elles mettent en évidence l'influence du collage et plus encore, de la connexion, sur la valeur de la densité de flux d'énergie mesurée à la surface.

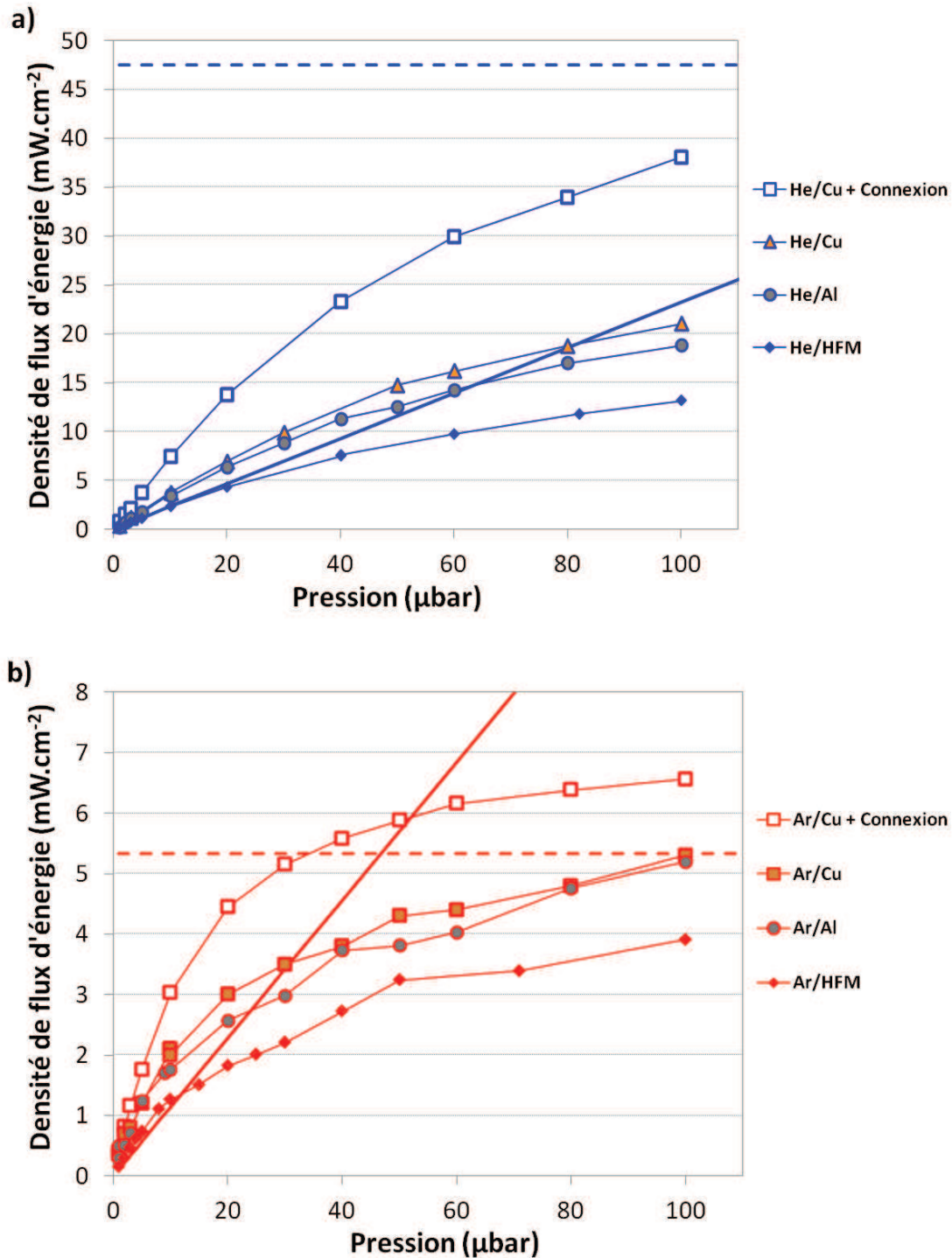


Figure II-17 : Graphiques présentant la densité de flux d'énergie transférée à la surface par conduction par l'hélium (a) et par l'argon (b). Les différentes courbes correspondent à différents états de la surface : sur le HFM seul (losanges), sur une pastille de Cu (carrés colorés) ou une pastille d'Al (ronds) simplement collées, et sur une pastille de Cu collée et connectée (carrés vides, mesures réalisées pour deux collages différents). Les valeurs estimées en régime moléculaire et collisionnel sont reportées sur chacun des graphiques sous forme de droites comme sur le graphique de la Figure II-16.

Les valeurs obtenues sur les pastilles de cuivre et d'aluminium collées sont proches pour chacun des gaz. Le dépôt d'énergie par conduction peut être considéré comme le transfert d'énergie lors d'une collision binaire entre le gaz et les atomes de la surface. L'efficacité de ce transfert dépend du rapport des masses (cf chapitre I). Les coefficients de transfert d'énergie entre un atome d'argon et un atome de Cu ou un atome d'aluminium sont très proches (0,95 et 0,96), alors que dans le cas d'un atome d'hélium incident les coefficients divergent (0,22 sur Cu et 0,45 sur Al). Si la nature de la surface jouait un rôle dans nos conditions alors la densité de flux d'énergie déposée par l'hélium devrait être différente d'un métal à l'autre, or cela n'est pas vérifié ici. Cela signifie que c'est plus probablement le collage de la pastille qui influe sur la valeur de la densité de flux d'énergie, introduisant une incertitude due à la répétabilité du procédé de collage et de connexion.

Lorsque la surface est couverte, les valeurs obtenues en régime moléculaire sont supérieures à celles estimées et à celles mesurées sur le HFM directement. La surface du HFM est couverte d'une couche de polymère appelée « zynolyte » et composée de carbone. Le coefficient d'accommodation sur ce type de surface est probablement très différent de celui sur une surface métallique d'où la différence entre les valeurs. Si les pastilles sont seulement collées à la surface, les mesures en régime moléculaire restent en accord avec les valeurs estimées si les incertitudes sur les paramètres des calculs (la température du gaz et les coefficients d'accommodation) ainsi que la sensibilité de la mesure ($\pm 1 \text{ mW.cm}^{-2}$) sont considérées. Enfin lorsque la pastille est collée et connectée au montage électrique, les mesures sont nettement supérieures aux valeurs estimées. Cela peut être dû à l'augmentation de la surface de collection qui comprend alors une soudure et un embout de fil dénudé ou, à l'influence du fil refroidi (dans le corps du dispositif) sur la température de la pastille (qui est sans doute légèrement supérieure à 5 °C) pouvant induire une surestimation de la différence de température ($T_G - T_s$).

Le ratio entre la valeur mesurée et la valeur estimée est calculé pour les pressions comprises entre 1 et 20 μbar , lorsque le flux augmente de manière linéaire. Le Tableau II-1 présente les ratios obtenus en fonction de la pression et du collage de la pastille de Cu. Ce ratio est constant dans la gamme de pression considérée. Cela permet d'introduire un facteur de correction F_{corr} des valeurs de flux mesurées lorsqu'une pastille est collée sur la surface du HFM ou collée et soudée au fil.

Pour chaque campagne de mesures face au plasma, une première série de mesures de densité de flux d'énergie déposée par conduction est réalisée afin de déterminer F_{corr} par lequel sont corrigées les valeurs de flux mesurées.

Tableau II-1 : Valeurs du ratio $\varphi_{\text{mes}}/\varphi_{\text{calc}}$ en fonction de la pression et de la configuration de la pastille de Cu (collée ou collée et soudée) et valeur déduite du facteur de correction utilisé pour les mesures de densité de flux d'énergie F_{corr} .

Pression	R (Cu _{collée})	R (Cu _{soudée})
1	1,6	3,2
2	-	3,2
3	1,7	3,0
5	-	3,2
10	1,6	3,2
20	1,5	3,0
F_{corr}	1,6	3,2

3. Caractérisation des conditions d'implantation

3.1. Contrôle du flux d'ions

La quantité d'ions implantés dans le métal est appelée fluence, elle correspond au nombre d'ions qui sont arrivés jusqu'à la surface soustrait de ceux qui ont rétrodiffusés. Le nombre d'ions qui sont arrivés à la surface est appelé, dans ce manuscrit, fluence attendue et est exprimé en He.cm^{-2} . Ce nombre est déterminé en multipliant la durée de l'exposition au plasma par le flux d'ions mesuré durant l'implantation, qui, lui, est exprimé en $\text{He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

La mesure du flux d'ions est réalisée au cours de chaque implantation grâce au porte-échantillon utilisé comme sonde électrique comme décrit dans le paragraphe II.2.2.

Influence des paramètres expérimentaux sur les modes de couplage du plasma

Le graphique de la Figure II-18 présente l'évolution du flux d'ions en fonction de la pression pour des mesures effectuées avec une antenne comportant 4 tours à une puissance fixe de 50 W et une polarisation appliquée au porte-échantillon de -300 V. En parallèle de ces valeurs sont placées des photographies du plasma pour différentes pressions dans la Figure II-19.

Les mesures de flux et l'observation en parallèle du plasma permettent d'identifier qualitativement les régimes de la décharge ICP décrit dans la littérature.

Pour les pressions faibles de 1 à 6 μbar (zone A sur le graphe Figure II-18), le flux d'ions est compris entre 5×10^{12} et $2 \times 10^{13} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le plasma est très ténu et difficile à observer (photographie A de la Figure II-19, dont l'exposition est allongée à 1/10 secondes et la luminosité de l'image augmentée à 30 %). Cette décharge semble correspondre au régime alpha du mode capacitif. Il montre une très faible luminosité et une zone émettrice comprise entre l'antenne et les parois à la masse maintenant le tube en quartz. La densité du plasma est visiblement faible.

Lorsque la pression augmente, de 6,5 à 13 μbar (zone B du graphe Figure II-18), le flux d'ions augmente d'un ordre de grandeur 3.5×10^{13} à $4.5 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Cette augmentation du flux s'accompagne d'un accroissement de la luminosité du plasma comme illustré sur l'image B de la Figure II-19. L'émission lumineuse est observée dans tout le réacteur et la chambre de diffusion apparaît de manière plus claire sur la photographie. La décharge paraît se former entre l'antenne et les extrémités en acier inoxydable du tube en quartz qui sont à la masse, la zone d'ionisation est étendue. Cette forme de plasma est classique d'une décharge capacitive entre deux parois. La transition observée entre la zone A et la zone B semble correspondre au passage du régime α au régime γ , qui est décrit dans l'introduction de ce chapitre. La luminosité du plasma augmente brusquement, donc la densité du plasma est supposée plus élevée.

De 14 à 26 μbar (zone C du graphe Figure II-18), le flux d'ions augmente brusquement mais dans une gamme plus restreinte de 4.5×10^{14} à $5.5 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, ce saut s'accompagne d'un changement de la position du plasma, il se forme préférentiellement entre l'antenne et la paroi de la chambre de diffusion, la zone d'ionisation semble de nouveau se déplacer. La luminosité augmente et celle de la chambre de diffusion varie de blanc pâle au rose observé sur la photographie C de la Figure II-19. Le flux d'ions, après la brusque augmentation, diminue de 5.5×10^{14} à $4.5 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, suggérant un phénomène de diffusion des ions générés dans le tube.

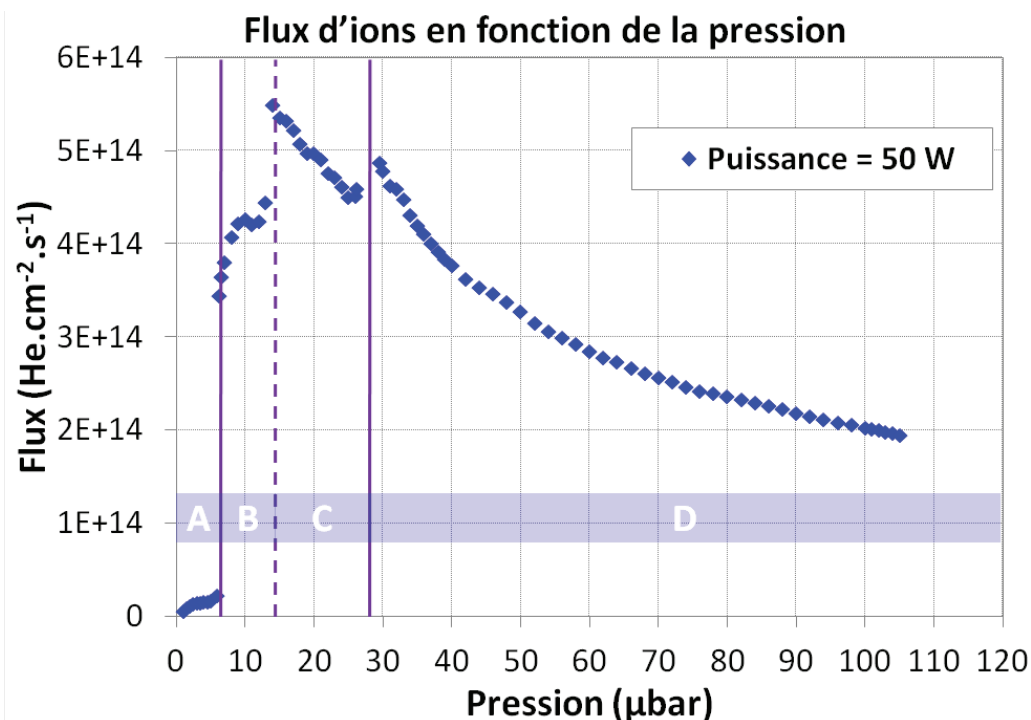


Figure II-18 : Flux d'ions en fonction de la pression d'hélium dans le réacteur. 3 régimes de plasma sont identifiés en corrélation avec la forme du plasma observée sur les photographies de la Figure II-19. Les conditions de pression limites pour lesquelles une transition de régime apparaît sont indiquées par les lignes violettes. Les lettres correspondent aux différentes zones de la courbe décrites dans le texte.

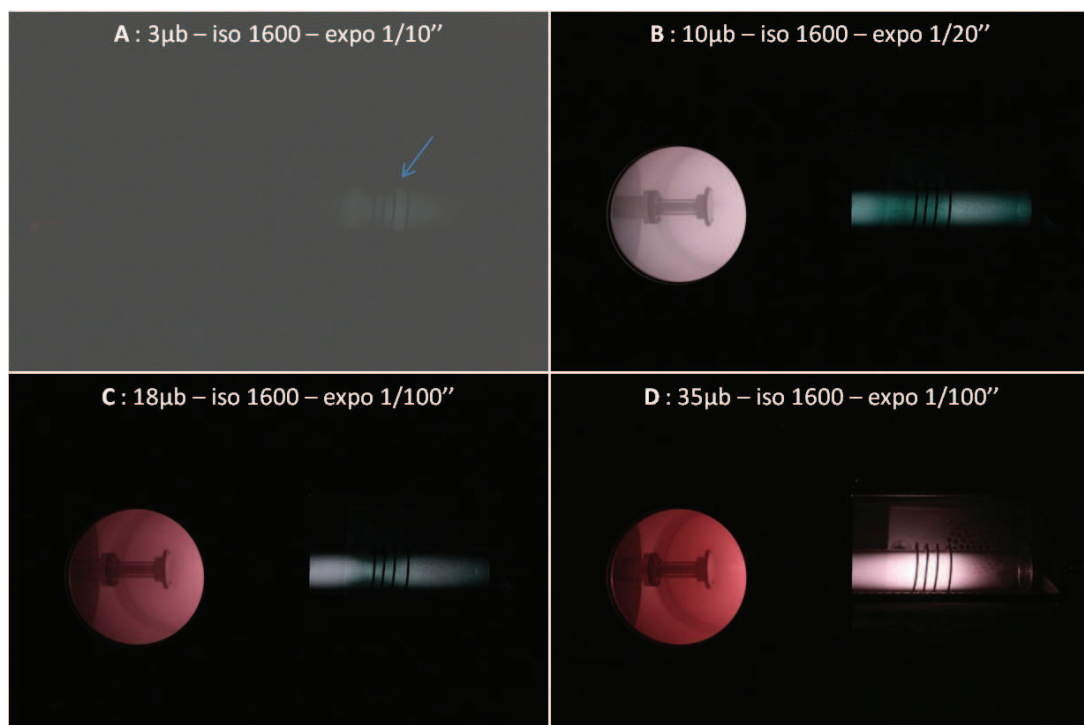


Figure II-19 : Photographies des 4 formes de plasmas mises en évidence lors de l'augmentation de la pression. Pour plus de visibilité, la luminosité de la première photographie est augmentée de 30% et la flèche indique la position de la spire. Les paramètres d'exposition programmés sur l'appareil photographique sont inscrits.

Enfin, une transition très nette de la forme du plasma apparaît entre 25 et 30 μbar durant laquelle le flux d'ions augmente de 4.5 à $4.9 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le plasma ne se forme plus entre la spire et les parois du réacteur mais se trouve confiné sous l'antenne comme observé sur l'image D de la Figure II-19. Cette configuration du plasma est typique d'un couplage inductif, la zone d'ionisation se concentre sous l'antenne où la densité est visiblement très élevée. Le flux diminue ensuite progressivement jusqu'à $2 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ avec l'augmentation de la pression. La distance à parcourir par les ions est d'autant plus grande que le plasma est sous la forme inductive (confiné dans la source). Lorsque la pression augmente, les ions subissent de plus en plus de collisions : leur énergie cinétique diminue et leur trajectoire initiale vers le substrat est déviée. Le « faisceau » diffuse de plus en plus dans le réacteur, en conséquence, le flux d'ions diminue à la surface du porte-échantillon.

L'évolution du flux d'ions en fonction de la puissance a également été étudiée et est montrée pour plusieurs pressions dans la Figure II-20.a. L'influence de la puissance pour différentes pressions est présentée également pour une antenne RF ne comportant qu'une seule spire dans la Figure II-20.b.

A 3 et 50 μbar (Figure II-20.a), la valeur du flux d'ions montre la même évolution avec la puissance, elle augmente rapidement jusqu'à 20 à 30 W puis se stabilise. Le flux d'ions est cependant plus d'un ordre de grandeur supérieur à 50 μbar ($6 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ alors que sa valeur est de $1.4 \times 10^{13} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à 3 μbar et 200 W). D'après le graphique de la Figure II-18, le mode de couplage prépondérant à 50 μbar et une puissance de 50 W est le mode inductif. Aucune variation brusque du flux d'ions n'indique de transition à cette pression, la décharge semble donc majoritairement en mode inductif sur toute la gamme de puissance étudiée. Pour une pression de 3 μbar , le couplage prépondérant est le mode capacitif donnant de faibles flux d'ions sur toute la gamme de puissance explorée. A 10 μbar , le flux d'ions augmente brusquement de 10^{13} à $3 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à une puissance de 25 W. La transition observée dans ce cas-là correspond à l'extension soudaine de la zone d'ionisation dans la chambre de diffusion, la transition α - γ .

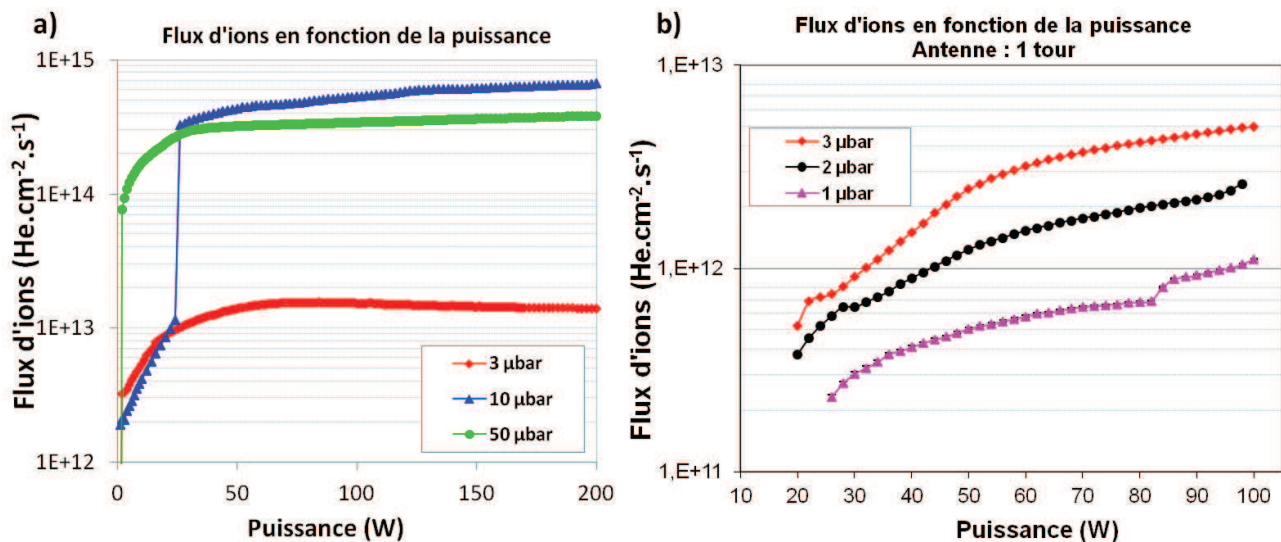


Figure II-20 : Evolution du flux d'ions en fonction de la puissance pour plusieurs pressions pour l'antenne 4 tours (a) et pour l'antenne 1 tour (b) à la position typique du porte-échantillon, i.e. à 35 cm de l'antenne.

Le changement de l'antenne 4 tours par une antenne ne comportant qu'un seul tour, permet de diminuer le volume sur lequel se fait le dépôt d'énergie électrique dans le plasma. La densité du plasma est visuellement plus faible et le flux d'ions diminue globalement d'un ordre de grandeur ($10^{12} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) comme observé sur la Figure II-20.b. Les plasmas générés avec l'antenne 1 tour semblent ne permettre d'obtenir qu'un couplage de type capacitif dans la gamme de puissances étudiée et les flux d'ions obtenus peuvent être maintenus de $2.5 \times 10^{11} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à 1 μbar à $4 \times 10^{13} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à 3 μbar , complétant les valeurs accessibles avec une antenne 4 tours.

Gamme de flux d'ions accessible pour les implantations

Il apparaît d'après les mesures que le flux d'ions au niveau du porte-échantillon est principalement dominé par le mode de couplage de la décharge. La puissance appliquée et la pression dans l'enceinte du réacteur sont les paramètres qui permettent de contrôler ce couplage. Afin d'atteindre des flux d'ions de l'ordre de $10^{11} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, le nombre de tour que comporte l'antenne doit être réduit. La gamme de flux d'ions obtenus dans le réacteur PIMAT s'étend donc de 2×10^{11} à $7 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les mesures de flux d'ions directement sur le porte-échantillon, offrent la possibilité de contrôler le procédé d'implantation en temps réel et d'ajuster éventuellement les paramètres expérimentaux (pression et puissance) pour contrôler précisément la fluence attendue sur les échantillons.

3.2. Contrôle de l'énergie des ions

L'énergie des ions dans la décharge dépend de la chute de potentiel dans la gaine ($V_P - V_B$). Comme dit précédemment, dans une décharge RF, lorsque le mode de couplage est capacitif, l'énergie des ions impactant l'électrode polarisée dépend également du temps de transit des ions dans la gaine plasma. Les ions légers, tels que des ions d'hélium, peuvent être sensibles au potentiel instantané de la gaine qui dépend du temps au cours du cycle RF [74]. Cela peut induire une modification de l'IED.

Les paragraphes suivants discutent du contrôle de l'énergie des ions dans la source PIMAT. Les paramètres plasma (V_P , N_e et T_e) sont déterminés afin de connaître les caractéristiques de la gaine plasma en fonction de la pression et de la puissance. L'influence des régimes plasma (α et γ) et du libre parcours moyen des ions sur la distribution en énergie des ions (IED) est étudiée.

Détermination des paramètres plasmas

Les mesures de la sonde de Langmuir permettent de déterminer les potentiels flottant et plasma (V_F et V_P), ainsi que la température et la densité électronique (T_e et N_e), comme décrit dans le paragraphe II.382.2. De ces paramètres sont déduits la longueur de Debye et la largeur de gaine pour une surface polarisée à V_B (λ_D et L_G). Les résultats obtenus pour les pressions comprises entre 3 et 10 μbar sont présentées dans le Tableau II-2. Les deux dernières colonnes du tableau correspondent aux libres parcours moyen L_{PM} des ions pour les collisions élastiques et inélastiques. Ces valeurs sont à comparer aux largeurs de gaine pour déterminer si les ions subissent des collisions dans la gaine.

Il apparaît qu'à 3 μbar , dans ce qui est supposé être le régime α (zone A de la Figure II-18), les températures et densités électroniques sont faibles : de l'ordre de 1 eV et $10^7 \text{ e}^{-}.\text{cm}^{-3}$, respectivement. Pour des pressions plus élevées, dans le régime supposé γ (zone B de la Figure

II-18), ces paramètres plasma varient pour atteindre une $k_B T_e$ d'environ 6 eV et une N_e de l'ordre de $10^8 \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$.

Tableau II-2 : Récapitulatif des paramètres plasma déterminés pour différentes conditions de pression et de puissance, comparaison des largeurs de gaine avec le libre parcours moyen des ions.

Pression (μb)	Puissance (W)	V_F (V)	V_P (V)	$k_B T_e$ (eV)	N_i (cm^{-3})	λ_D (cm)	L_G (cm)	L_{PM} (ion/neutre) (cm)	
								Elastique	inélastique
3	50	13	19	1	9×10^6	0.3	17	54	7
	100	16	19	1	2×10^7	0.1	14		
7	50	19	39	5	2×10^8	0.1	3	23	3
	100	19	41	5	3×10^8	0.1	2		
10	50	14	39	6	2×10^8	0.1	3	16	2
	100	11	39	7	2×10^8	0.1	3		

Il a été montré dans la littérature qu'une transition α - γ se traduisait par une augmentation du potentiel plasma et de la densité électronique. Une telle évolution a été observée par Seo et al. [76] dans un plasma d'argon formé dans une décharge ICP haute fréquence entre deux électrodes planes. Ils ont observé l'augmentation du potentiel plasma lors de l'augmentation de la puissance RF injectée, associée à une augmentation de la luminosité du plasma puis une soudaine diminution lors du passage au mode inductif. Un potentiel plasma élevé est caractéristique du couplage capacitif et la transition qui a lieu dans ce mode de couplage de la décharge n'est pas due à un changement de mode mais plutôt à un changement de mécanisme d'absorption de la puissance par les électrons : du chauffage ohmique au chauffage stochastique. Nos observations en fonction de la pression mettent en évidence une variation du flux d'ions, du potentiel plasma et de la densité électronique en accord avec une transition α - γ .

Les résultats présentés dans le Tableau II-2 montrent que pour des pressions inférieures ou égales à 10 μbar , la probabilité qu'un ion subisse une collision élastique dans la gaine est très faible, la largeur de gaine étant très inférieure au L_{PM} . Il est à noter cependant qu'à 7 et 10 μbar , L_G est très proche du L_{PM} ion/neutre pour les collisions inélastiques, indiquant que le mécanisme de transfert de charge peut avoir lieu et influencer éventuellement la forme de la distribution en énergie des ions.

Pour compléter ce qui peut être déduit des mesures de sonde de Langmuir, la distribution en énergie des ions est déterminée à l'aide du dispositif de discrimination développé pour cette étude et décrit dans le paragraphe II.2.2 pour les pressions comprises entre 3 et 100 μbar .

Les distributions en énergie des ions (IED) pour les pressions auxquelles sont obtenus des flux d'ions élevés ($10^{14} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) avec une antenne comportant 4 tours et un potentiel V_B fixé à -300 V, sont présentées dans le graphique de la Figure II-21. Lorsque l'énergie atteint $V_P - V_B$, la courbe doit diminuer brusquement, puisqu'aucun ion ne peut avoir d'énergie supérieure à cette valeur. La brusque diminution témoigne donc de la valeur du potentiel plasma. À 10 μbar elle se produit à un potentiel d'environ 40 V, ce qui corrobore les mesures de V_P réalisées à l'aide de la sonde de Langmuir. A 20 μbar , ce potentiel est de l'ordre de 30 V. Lorsque la pression augmente à 50 et 100 μbar , donc quand le mode de couplage du plasma change de capacitif à inductif (cf Figure II-18), la brusque diminution de l'IED a lieu à une énergie plus faible, traduisant la diminution du potentiel plasma $V_P = 20 \text{ V}$. Une telle diminution de V_P a été observée par Seo et

al. [76] lors de la transition du mode capacitif au mode inductif, elle confirme, dans le cas présent, le passage au H-mode à haute pression.

Le maximum d'énergie diminue de 10 à 100 μbar et la largeur à mi-hauteur des distributions semble s'élargir. Les valeurs du L_{PM} ion/neutre à 10 μbar sont de 16 cm et de 2 cm pour les collisions élastiques et inélastiques respectivement (cf Tableau II-2). Les pertes d'énergie par transfert de charge peuvent donc avoir lieu et influencer la forme de l'IED de façon de plus en plus importante à mesure que la pression augmente. En régime inductif, les L_{PM} ions/neutres sont de 5 et 1 cm pour les collisions élastiques et inélastiques respectivement à 50 μbar et 2 et 0,3 cm à 100 μbar . Il est donc raisonnable de penser que l'IED est significativement affectée par l'augmentation des collisions dans la gaine au-delà de 10 μbar .

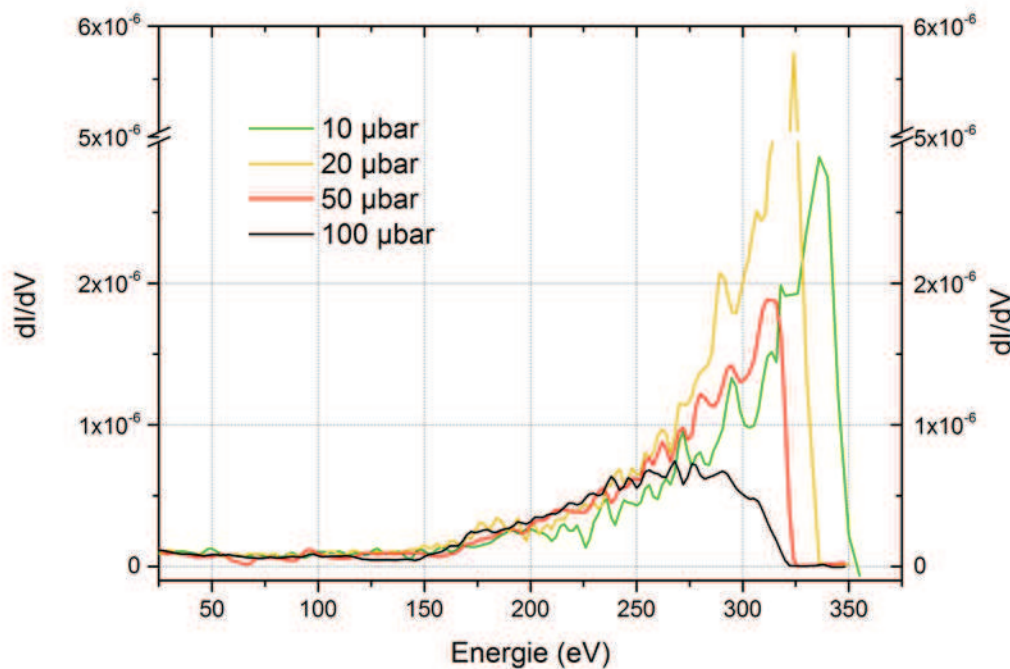


Figure II-21 : Distributions en énergie des ions pour les pressions comprises entre 10 et 100 μbar pour une puissance de 50 W et avec l'antenne 4 tours.

Pour des pressions inférieures à 10 μbar , intervient l'autre transition de la forme du plasma : d'un plasma très ténu pour des pressions inférieures à 5 μbar , la décharge passe à un régime plus lumineux et se forme entre la spire et la paroi à la masse du réacteur.

Les courbes d'IED aux pressions comprises entre 3 et 10 μbar sont présentées dans le graphe de la Figure II-22. Dans le cas présent, la pression à laquelle a lieu la transition plasma ténu-plasma lumineux est 4 μbar montrant l'hystérésis qui est une des caractéristiques de cette transition de régime plasma [70,74] ou éventuellement son instabilité. Pour plus de visibilité, la courbe de l'IED à 3 μbar est tracée par rapport à l'ordonnée de droite.

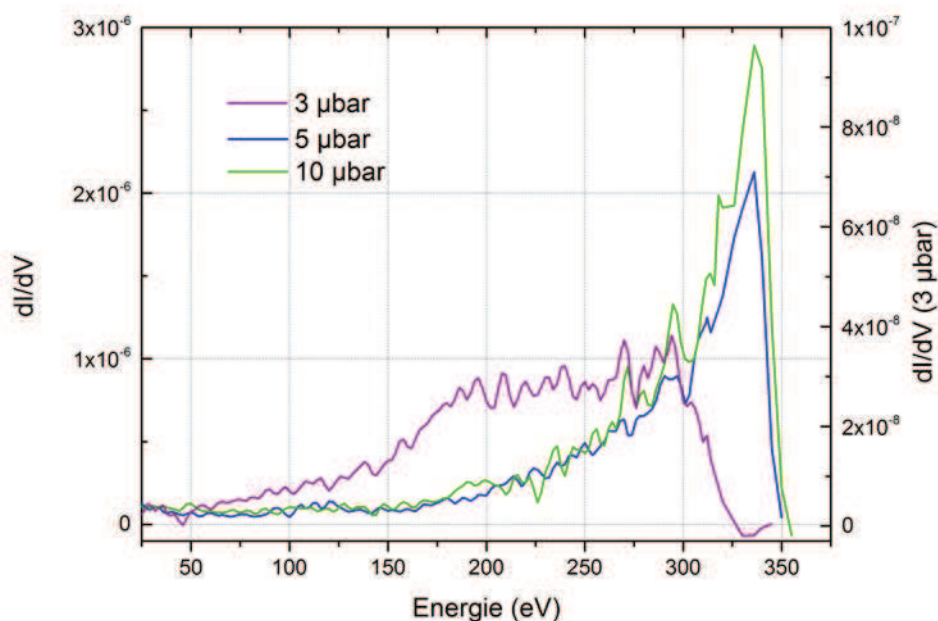


Figure II-22 : Distributions en énergie des ions obtenues entre 3 et 10 μbar pour une puissance de 50 W et avec l'antenne 4 tours. Pour plus de visibilité, l'IED obtenue à 3 μbar est tracée par rapport à l'ordonnée de droite.

A 5 μbar , le courant global mesuré sur le collecteur (dont la mesure est décrite dans le paragraphe II.2.2) est plus faible que pour 10 μbar , en accord avec l'intensité plus faible du pic à l'énergie $E_{\text{He}^+}(V_P - V_B)$. Le pic à 5 μbar , semble légèrement plus large que pour 10 μbar ce qui pourrait signifier que plus de collisions ont lieu dans la gaine. Cependant, les courbes étant très bruitées, cette tendance est à considérer avec prudence. Enfin à 3 μbar , le signal obtenu sur le collecteur est 40 fois plus faible que pour 5 et 10 μbar . Dans cette décharge supposée correspondre au régime α , l'IED n'est plus piquée mais présente une montée à $V_P - V_B$, un plateau s'étendant jusqu'à 175 eV, puis une décroissance jusqu'à 125 eV. Une si large IED peut témoigner d'une distribution composée de plusieurs pics peu dissociés du fait de la faible résolution du dispositif de mesure. Ce type de distribution multimodale peut se justifier par des collisions qui auraient lieu dans la gaine. Cependant il a été montré par les analyses de sonde de Langmuir que cela est peu probable. En revanche, les ions He^+ peuvent être sensibles au potentiel instantané de la gaine plasma variable au cours du cycle RF dans une décharge capacitive. De nombreuses observations de ce phénomène sont présentées dans la littérature lors de l'étude de la fonction de distribution en énergie des ions réalisées sur les électrodes de décharges ICP en mode capacitif ou au niveau de porte-échantillons polarisés en RF [68,97,98]. Dans notre cas, cela est inattendu puisque, comme évoqué précédemment, le porte-échantillon est polarisé en continu. Dans ce régime plasma, la zone d'ionisation étendue suppose que la formation des ions a lieu dans tout le réacteur et peut être également dans la gaine DC formée au niveau du porte-échantillon. Le champ électrique instantané dans la gaine DC n'est pas supposé être soumis aux fluctuations RF. Cependant, les observations suggèrent que de très larges gaines s'établissent aux parois des éléments du réacteur, et probablement également à la surface du porte-échantillon. Quelle que soit l'explication de ce phénomène (ionisation ayant lieu dans la gaine ou que celle-ci fluctue avec le champ électromagnétique RF), l'IED est nettement élargie à très basse pression dans ce régime particulier de la décharge.

Des mesures effectuées pour des tensions de polarisations différentes $V_B = -100$ et -500 V sont présentées dans les graphiques de la Figure II-23. Elles ont montré des tendances équivalentes aux analyses précédemment décrites. L'augmentation de la largeur de l'IED et la diminution du maximum d'énergie sont observés pour des pressions qui augmentent au-delà de $10 \mu\text{bar}$ et, la très large distribution apparaît pour toutes les mesures effectuées à $3 \mu\text{bar}$, confirmant ainsi l'existence d'un régime particulier à basse pression, ce régime est par ailleurs observé également à $5 \mu\text{bar}$ pour la mesure de l'IED réalisée avec une polarisation à -100 V.

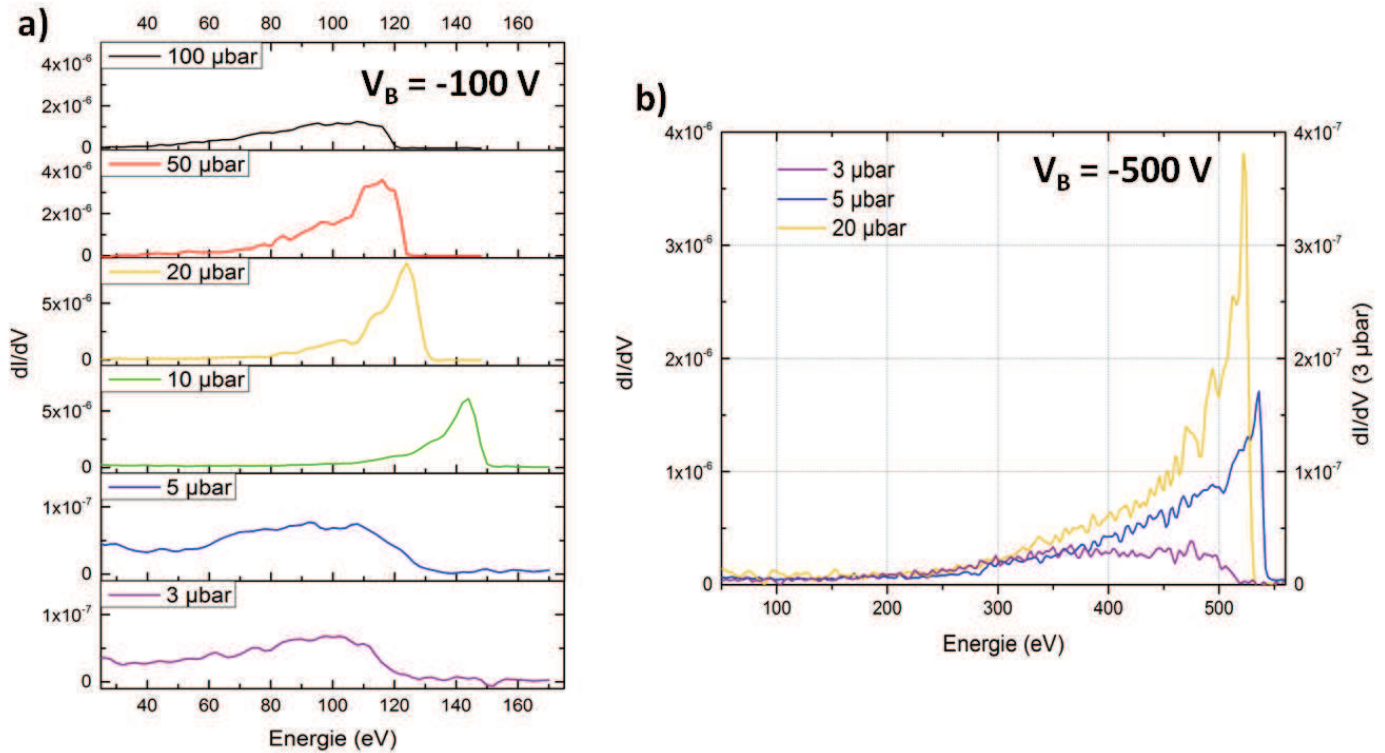


Figure II-23 : Distributions en énergie des ions obtenues pour différentes tensions de polarisation de la grille $V_B = -100$ V (a) et $V_B = -500$ V (b), pour une puissance de 50 W et avec l'antenne 4 tours. Les échelles des ordonnées ne sont pas les mêmes pour toutes les IED tracées afin de permettre d'observer nettement l'élargissement sur la figure (a) et l'IED à $3 \mu\text{bar}$ est tracée par rapport à l'ordonnée de droite sur la figure b).

Les mesures des IED lorsque l'antenne utilisée comporte un unique tour pour des pressions comprises entre 3 et $20 \mu\text{bar}$ sont présentées dans la Figure II-24. Pour cette antenne, le plasma reste en mode capacitif sur toute cette gamme de pression, car aucune luminosité particulière n'est observée au niveau de la spire malgré l'augmentation de la pression. Pour les plasmas formés avec cette antenne, il est observé sur les courbes d'IED que le potentiel plasma est compris entre 10 et 0 V, entre 3 et $20 \mu\text{bar}$. A $3 \mu\text{bar}$, l'IED augmente à $V_P - V_B$ et se stabilise entre 300 et 225 eV, s'ensuit une lente décroissance jusqu'à 125 eV. À des pressions plus élevées, le maximum d'intensité se déplace vers des énergies plus faibles et la distribution s'élargit. On retrouve dans le cas de cette antenne à une spire, une IED large, ce qui semblerait indiquer que sa forme est liée uniquement au mode de couplage du plasma.

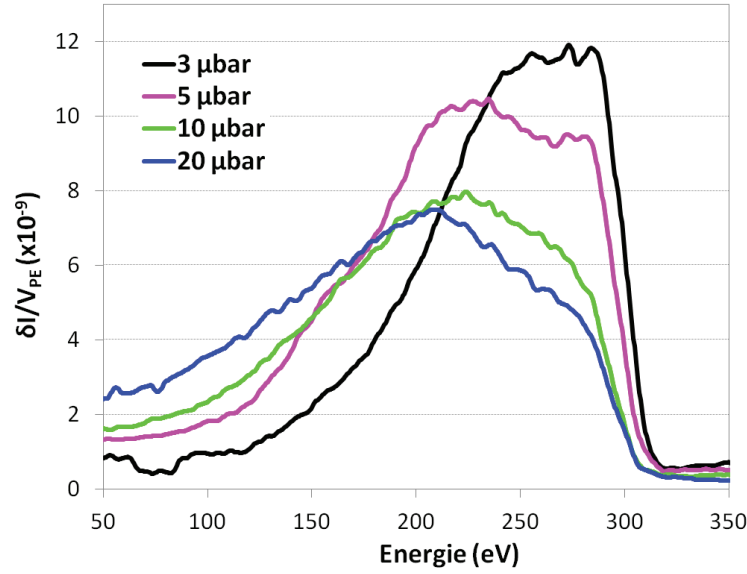


Figure II-24 : IED pour les pressions comprises entre 3 et 20 μbar , plasmas formés avec l'antenne 1 tour et $V_B = -300$ V avec une puissance RF de 50 W.

Pour conclure sur cette étude de la distribution en énergie des ions : l'énergie des ions est majoritairement piquée sur la valeur $V_P - V_B$ pour des plasmas formés entre 5 et 20 μbar . Pour des pressions plus faibles, lorsque la décharge se trouve sans doute en régime capacitif- α , l'IED s'élargit. La raison de ce changement est inconnue mais quelques hypothèses concernant la réponse des ions légers ou de la gaine au champ RF ou l'étendue de la zone d'ionisation suivant le mode de couplage de la décharge peuvent être évoquées. Pour les pressions supérieures à 20 μbar , la diminution des L_{PM} induit une augmentation de la probabilité de collisions dans la gaine et donc des pertes d'énergie, ce qui est visible à 50 et 100 μbar . Afin d'avoir le meilleur contrôle possible de E_{He^+} , il serait donc plus judicieux de se placer dans les conditions dans lesquelles l'IED est piquée. Cependant, une grande partie de la gamme de flux d'ions visée pour cette étude est atteinte seulement dans le régime α du mode de couplage capacitif, à basse pression. Dans ce cas, il semble avéré que les IED sont larges : l'énergie des ions pour ces implantations est comprise entre 150 et 320 eV pour $V_B = -300$ V, entre 320 et 520 eV pour $V_B = -500$ V et entre 70 et 120 eV pour $V_B = -100$ V. Ces valeurs restent tout de même sous le seuil de déplacement des atomes de W.

Mesures de l'énergie déposée à la surface

Une autre méthode de détermination de l'énergie déposée par les ions est utilisée pour étayer les résultats obtenus avec le discriminateur. Le fluxmètre permet de mesurer l'énergie globale déposée à la surface de la pastille de cuivre (comme présenté dans le paragraphe II.2.2). Il permet également d'extraire la contribution du plasma lorsqu'il existe d'autres contributions énergétiques, comme la conduction par exemple (cf paragraphe II.3.3). L'énergie déposée sur la pastille par les ions du plasma peut ainsi être comparée à celle estimée en faisant l'hypothèse que les ions sont mono-énergétiques, et ont une énergie piquée sur $V_P - V_B$ selon l'équation II.e13.

$$\phi_{ions} = F_i \cdot q \cdot [E_{ion} + (V_P - V_B)] \quad (\text{II.e13})$$

Où F_i correspond au flux d'ions à la surface en $\text{He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$, q , à la charge de l'ion, E_{ion} , l'énergie d'ionisation de l'hélium et $(V_P - V_B)$, la chute de potentiel dans la gaine.

Lors de leur impact à la surface les ions déposent leur énergie cinétique mais également leur énergie d'ionisation puisqu'ils se recombinent avec un électron de la surface [99-101].

Les mesures de l'énergie globale déposée à la surface sont comparées aux valeurs estimées dans le graphe de la Figure II-25. L'antenne utilisée pour ces mesures comporte 4 tours et la polarisation de la surface V_B est de -300 V. La puissance RF injectée dans la décharge est fixée à 100 W.

Les mesures et les estimations sont en accord sur toute la gamme de pressions. Cela montre que les ions sont les seules espèces à transférer leur énergie, comme cela était supposé. De plus, l'énergie moyenne déposée à la surface est très proche de la valeur maximale de $V_P - V_B$.

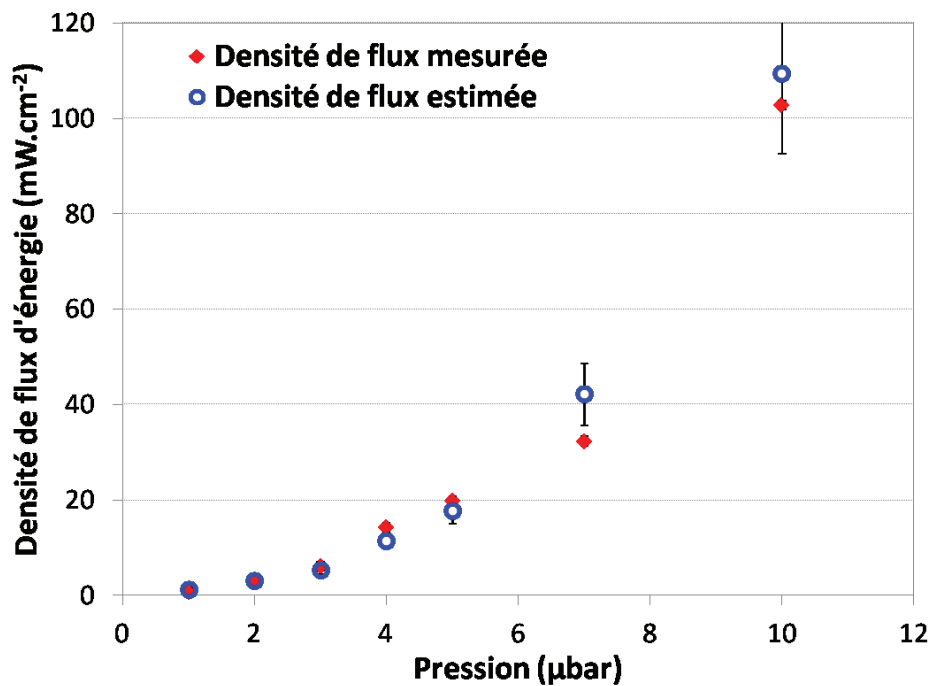


Figure II-25 : Graphique présentant les mesures de densité de flux d'énergie obtenues à plusieurs pressions (1 à 10 μbar) avec l'antenne comportant 4 tours et avec une puissance RF injectée de 100 W. Ces mesures sont comparées aux estimations calculées selon la formule II.e13 en considérant $E_{\text{He}^+} = (V_P - V_B) = 320$ (1 à 5 μbar) – 340 eV (7 et 10 μbar). Les incertitudes sur les mesures de densité de flux d'énergie mesurée sont considérées de l'ordre de 1 mW.cm^{-2} , sensibilité du HFM et celles sur la densité de flux d'énergie estimée correspond à l'erreur sur le flux d'ions mesuré.

3.3. Contrôle du dépôt d'énergie à la surface des échantillons

Dans un plasma, les échantillons sont exposés à plusieurs phénomènes susceptibles de déposer de l'énergie à leur surface. Le plasma d'hélium réduit ces contributions énergétiques à deux phénomènes puisque c'est un gaz non réactif. L'une des deux contributions est le transfert d'énergie par collision des espèces chargées ou des neutres [108]. Le flux et l'énergie de ces espèces influent sur la densité de flux d'énergie que reçoit la surface. Les neutres apportent leur énergie par conduction lors de l'introduction du gaz comme vu dans le paragraphe II.2.2. Et les espèces chargées du plasma peuvent déposer de l'énergie lors de l'impact à la surface.

Dans le cas présent, les échantillons sont polarisés négativement, et les ions He^+ sont donc accélérés vers la surface. Ils déposent à la surface, l'énergie cinétique qu'ils ont acquise dans la gaine et leur énergie d'ionisation en se neutralisant comme indiqué plus haut. Les électrons sont repoussés et sont supposés ne pas atteindre la surface.

Des contributions radiatives peuvent également participer au dépôt d'énergie à la surface des échantillons : il s'agit de l'émission UV de plasma ou IR des éléments du réacteur qui chauffent. Le plasma émet généralement dans le visible ou le domaine UV, dans le cas des plasmas froids, cette contribution radiative au dépôt d'énergie à la surface est supposée négligeable [102,103]. En revanche, lors de l'application du courant RF, une élévation de la température de l'antenne par effet Joule a été mise en évidence. Ces rayonnements peuvent induire un échauffement de la surface modifiant les conditions d'implantation en cours d'expérience, ils sont donc à éviter dans le cas de l'étude envisagée.

• Les contributions thermiques

Les mesures de la tension aux bornes de la thermopile du HFM étant effectuées toutes les 0,5 s grâce au nanovoltmètre Keithley, il est possible de décorrélérer des phénomènes ayant des cinétiques différentes. Ainsi, les phénomènes rapides de type collisionnel tels que la conduction du gaz ou l'impact des espèces énergétiques du plasma (comme illustré dans l'exemple de la Figure II-26), sont différenciables des phénomènes lents pour lesquels le flux augmente progressivement durant plusieurs secondes tels que les phénomènes thermiques.

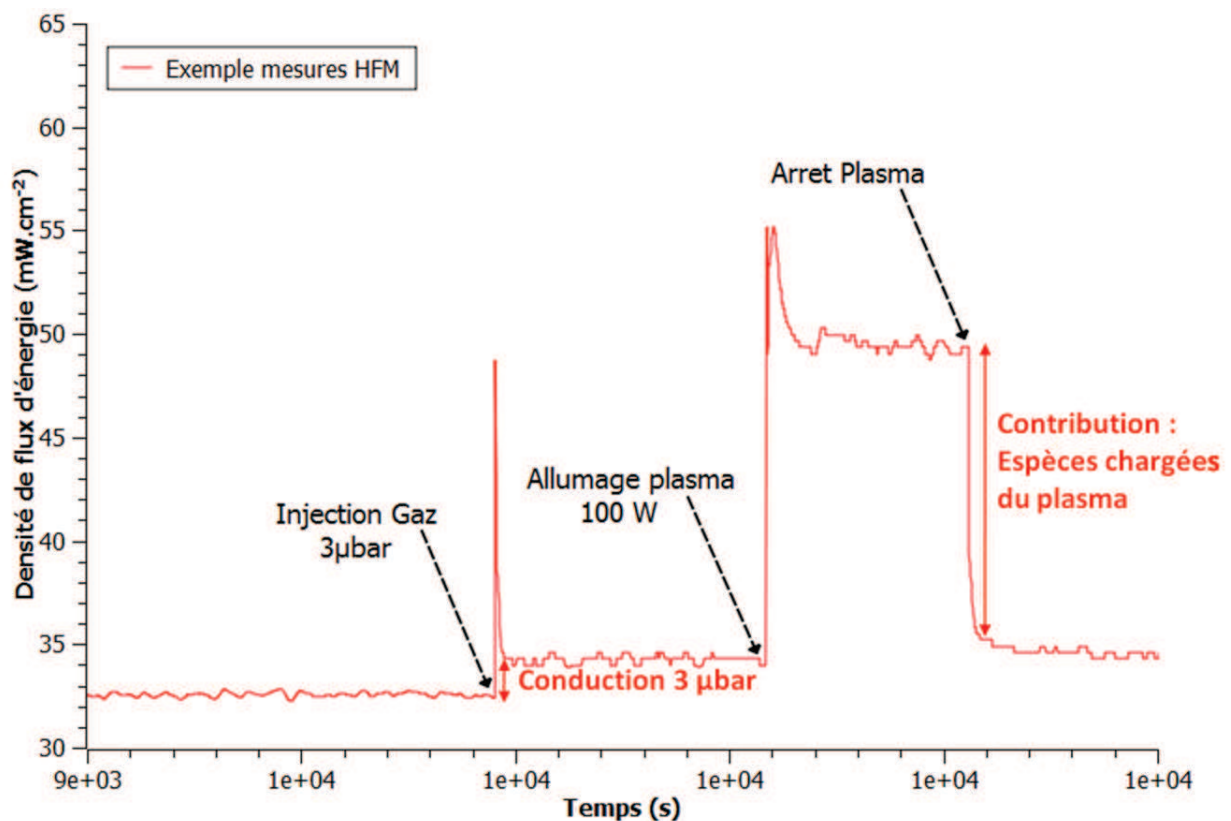


Figure II-26 : Exemple de transferts d'énergie par conduction et lors de l'allumage du plasma.

Un exemple présenté par P.A. Cormier [110] montre la différenciation de ces phénomènes lors de mesures effectuées avec le HFM face à une cible de pulvérisation magnétron. Ainsi il identifie les phénomènes collisionnels impliquant les espèces énergétiques impactant la surface lors de l'allumage du plasma d'un phénomène thermique provenant de l'échauffement de la surface de la cible (Figure II-27).

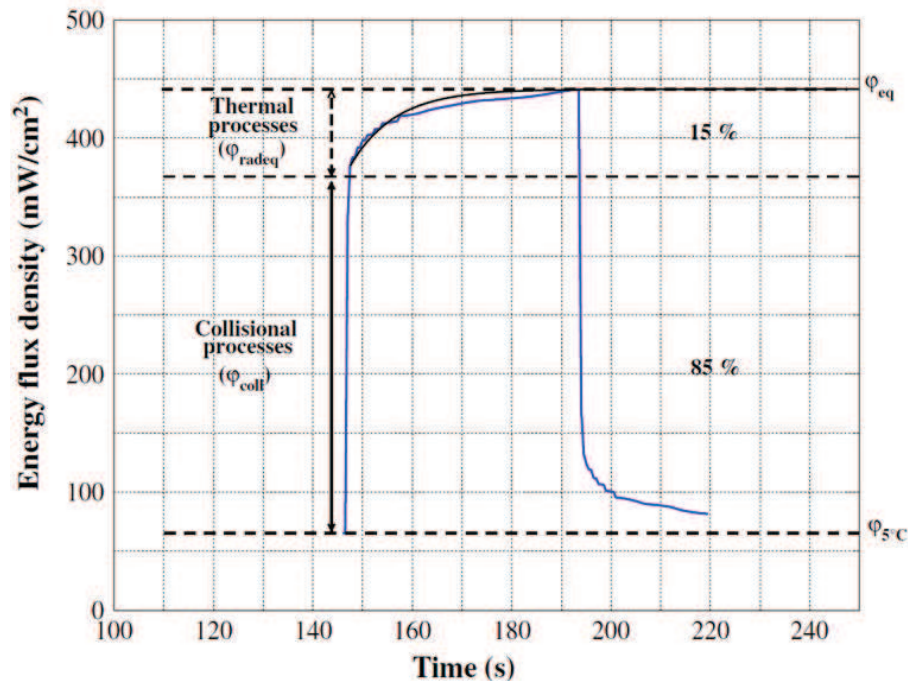


Figure II-27 : Identification de phénomènes de cinétiques différentes devant une cible pulvérisée par plasma magnétron [110].

Des mesures de densité de flux d'énergie effectuées à la position du porte-échantillon dans le réacteur PIMAT ont montré les résultats présentés dans la Figure II-28.a et b.

La densité de flux déposée à la surface de la pastille de Cu est déterminée lors de l'exposition à un plasma d'hélium formé à 10 et 1 μ bar pour une puissance de 200 W et pour des tensions de polarisation de la pastille variables. Lorsque la tension de polarisation diminue (augmente en valeur absolue), une augmentation de la densité de flux mesurée est observée. Elle est due à l'augmentation de l'énergie cinétique ($V_P - V_B$) et du flux des ions accélérés dans la gaine. A la fin de l'expérience, le retour à la ligne de base n'est pas immédiat et on observe une lente décroissance de la densité de flux d'énergie. Ce type de décroissance est un phénomène dont la cinétique est lente, typique d'un phénomène thermique comme mis en évidence dans la Figure II-27. Ainsi, lorsque l'antenne est alimentée par un courant RF pour délivrer une puissance de 200 W au plasma, elle chauffe par effet Joule, émettant un rayonnement IR. Le retour progressif à la ligne de base correspond donc à la détection par le HFM, de la décroissance du rayonnement IR lors du refroidissement de l'antenne. Des expériences similaires réalisées à une puissance de 100 W et à des pressions de 10 et 1 μ bar, n'ont pas montré ce type de comportement. À 100 W, l'échauffement par effet Joule de l'antenne de cuivre n'est pas suffisant pour induire une variation de la densité de flux d'énergie déposée. Cette puissance n'est donc pas dépassée durant les expériences d'implantation afin d'éviter que le rayonnement IR ne viennent changer les conditions d'implantation en cours d'expérience.

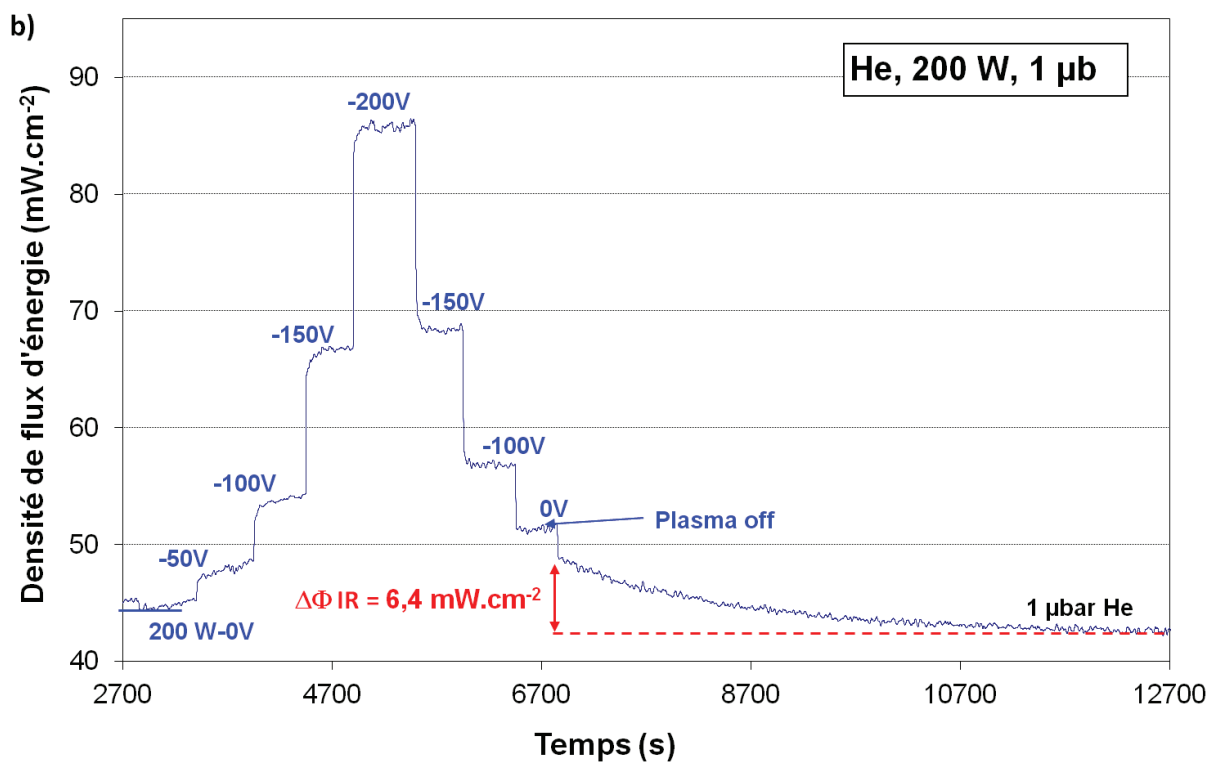
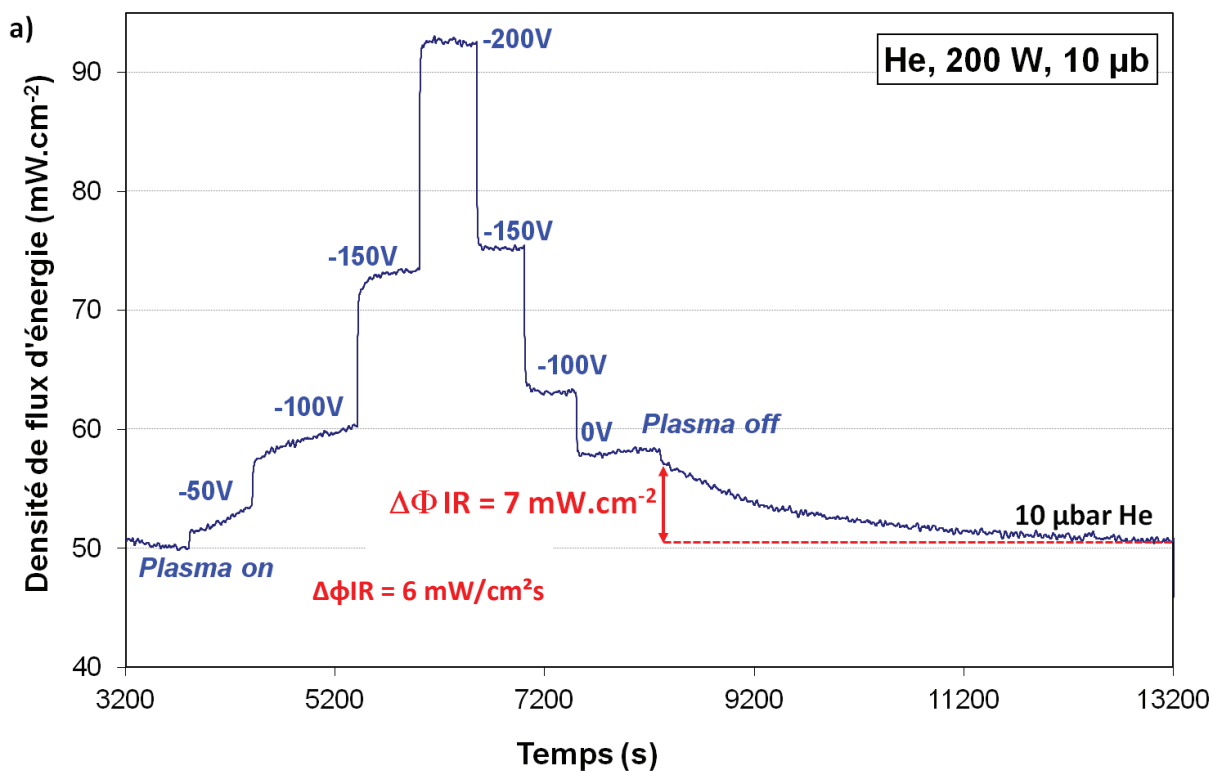


Figure II-28 : Mesure de la densité de flux d'énergie déposée à la surface du Cu dans un plasma d'hélium généré par l'antenne 4 tours, à une pression de 10 μ bar (a) et de 1 μ bar (b) et une puissance RF de 200 W, pour différentes tensions de polarisation (V_B).

Une expérience complémentaire est réalisée à 100 W en maintenant le flux ionique le plus haut recherché pour les implantations soit environ $10^{14} \text{ He}^+.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durant 33 minutes. L'évolution de la densité de flux d'énergie obtenue dans ces conditions est présentée dans la Figure II-29.

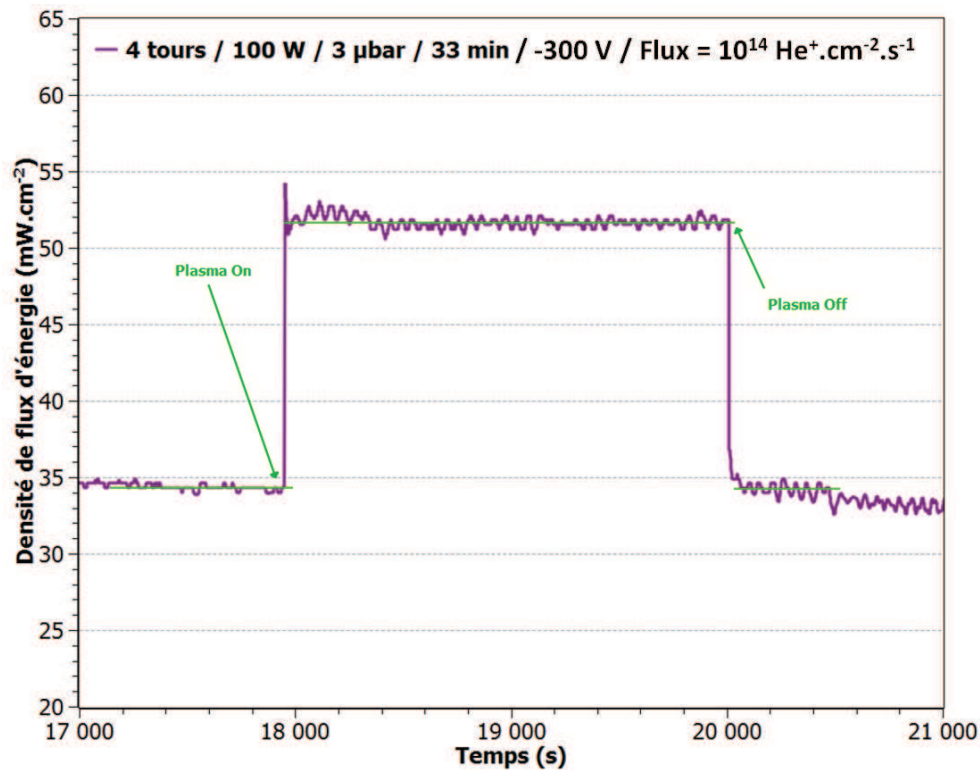


Figure II-29 : Mesure de la densité de flux d'énergie déposée à la surface du Cu dans les conditions visées d'implantation ($P_{\text{He}} = 3 \mu\text{bar}$, $P = 100 \text{ W}$, antenne 4 tours, T° ambiante) sur une durée typique permettant d'obtenir une fluence d'environ $2 \times 10^{17} \text{ He}.\text{cm}^{-2}$.

La densité de flux mesurée est stable durant toute l'exposition au plasma et lorsque le plasma est éteint, la valeur du flux d'énergie revient à sa valeur initiale.

Lors de cette expérience, aucune croissance ou décroissance lente de la densité de flux n'est détectée. Il est vérifié qu'il n'y a pas d'échauffement significatif de l'antenne RF à 100 W comme mentionné précédemment. De plus, la valeur de la densité de flux d'énergie mesurée correspond à l'estimation prenant en considération le dépôt d'énergie par les ions (avec $V_P - V_B$) dans la limite de la sensibilité du dispositif de mesure.

Les résultats de ces mesures de l'énergie déposée sur une surface polarisée montrent que la puissance injectée dans le plasma peut jouer un rôle indirect sur le dépôt d'énergie à la surface du porte-échantillon. En effet, non seulement, elle influe sur la densité du plasma donc sur les paramètres du plasma (comme vu dans les paragraphes précédents) mais également sur l'échauffement de l'antenne qui, en émettant un rayonnement infrarouge, peut induire un dépôt d'énergie supplémentaire à la surface du porte-échantillon. La puissance doit donc être limitée afin d'éviter ce phénomène.

Ces résultats montrent également que, lorsque les conditions d'implantation n'induisent pas d'échauffement de l'antenne, le dépôt d'énergie à la surface peut être maintenu stable durant plusieurs dizaines de minutes.

4. Conclusion : détermination des conditions d'implantation

La finalité de cette étude est d'observer et de comprendre la formation des défauts lacunaires dans le tungstène liée à la présence de l'hélium dans le réseau cristallin sans influence d'autres effets que ceux de l'accumulation des ions. Le développement de la source d'implantation PIMAT et sa caractérisation ont eu pour but de réaliser des implantations d'hélium dans le tungstène dans des conditions parfaitement définies, contrôlées et stables dans lesquelles les ions ne forment pas de défauts lacunaires lors de leur insertion.

Pour réaliser ces implantations, l'énergie transférée par les ions hélium doit être inférieure à l'énergie seuil de déplacement des atomes de W minimum reportée dans la littérature soit 42 eV. L'énergie des ions He^+ incidents doit donc être inférieure ou égale à 500 eV.

L'étude préliminaire du plasma généré dans le réacteur PIMAT a montré que pour une gamme de pressions comprises entre 1 et 20 μbar , de puissances allant de 50 à 100 W et lorsque le porte-échantillon est placé à 35 cm environ de l'antenne RF comportant 1 ou 4 tours, les conditions d'implantation correspondent aux pré-requis de l'étude envisagée. Ainsi la gamme de flux d'ions atteinte s'étend de 2×10^{11} à $7 \times 10^{14} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, cette gamme est large et la mesure du flux en temps réel permet d'ajuster finement la fluence attendue sur les échantillons. Les mesures de flux d'énergie ont montré que l'énergie des ions peut être contrôlée en réglant le potentiel de polarisation de la surface du porte-échantillon (V_B). La large distribution en énergie des ions mesurée en régime α du mode de couplage capacitif est un phénomène inattendu sur une surface polarisée en DC et reste à vérifier dans le cadre d'autres campagnes d'expériences. Cependant, l'énergie globale déposée à la surface dans ces conditions correspond à la densité de flux d'énergie estimée en considérant que tous les ions acquièrent l'énergie cinétique maximum par accélération dans la gaine. Enfin, les conditions dans lesquelles seront réalisées les implantations n'induisent pas un échauffement suffisant de l'antenne RF pour induire une émission IR qui pourrait influencer sur l'implantation. Le flux d'énergie et le flux d'ions sont stables sur de longues durées.

III. Etude expérimentale de la formation des défauts lacunaires dans le tungstène par accumulation d'hélium dans le réseau cristallin

Les expériences d'implantation d'hélium dans le tungstène sont présentées dans ce chapitre. Les techniques expérimentales sont décrites et plus particulièrement les méthodes de caractérisation des matériaux qui sont utilisées. La description comprend les détails sur les analyses par réactions nucléaires (NRA) utilisées afin de quantifier l'hélium implanté et la spectroscopie d'annihilation des positons (DB-PAS) utilisée, quant à elle, pour caractériser les défauts lacunaires induits dans le matériau par les implantations. Sont décrites également, la technique TDS-MS (acronyme de « Thermal Desorption Spectroscopy – Mass Spectrometry ») qui permet d'obtenir des informations sur les interactions de l'hélium dans le réseau du W, c'est-à-dire d'identifier ses différents sites d'insertion. Deux techniques de microscopie (AFM et MEB) sont utilisées pour observer l'évolution de la morphologie de la surface.

La préparation des échantillons et leurs états initiaux avant implantation sont décrits en détails avant d'aborder les résultats. Ces observations préliminaires sont primordiales dans le cas d'implantations réalisées à faibles flux et faibles énergies car les modifications induites dans le tungstène dans ces conditions concernent surtout la surface.

Finalement, les résultats des implantations sont présentés et l'influence des paramètres expérimentaux (fluence incidente, flux d'ions, énergie cinétique des ions et température de la surface) est étudiée. Les résultats sont discutés et comparés aux travaux expérimentaux rapportés dans la littérature. Ils seront ensuite comparés aux résultats des simulations de dynamique moléculaire dans le chapitre suivant.

1. Techniques expérimentales

1.1. Réalisation des implantations dans le réacteur PIMAT

Les implantations sont réalisées dans le réacteur PIMAT présenté dans le chapitre II. Le porte-échantillon est équipé de pattes métalliques vissées afin de maintenir les échantillons en place (2 échantillons de tungstène par expérience). Les échantillons sont installés dans l'enceinte du réacteur PIMAT et placés sous un vide résiduel d'environ 10^{-6} mbar durant quelques heures avant d'être exposés au plasma d'hélium dans des conditions expérimentales (pression et puissance) choisies pour obtenir les conditions d'implantation souhaitées (cf Chapitre II).

Le gaz est considéré à la température ambiante, soit 25 °C. Le porte-échantillon également, excepté lors des implantations visant à étudier l'influence de la température durant lesquelles la température est régulée.

Le porte-échantillon est équipé d'un dispositif pour maintenir les substrats à une température de consigne durant l'implantation. Ce dispositif est constitué d'une résistance chauffante alimentée par un générateur associé et placée derrière la plaque de support, d'un thermocouple accolé à cette plaque, ainsi que d'un système de régulation. Ce système a fait l'objet d'un étalonnage avant les expériences à l'aide d'un second thermocouple placé à la position des échantillons. Les températures à l'avant et à l'arrière du porte-échantillons ont été relevées lors du chauffage (de 200 à 600°C) pour établir une corrélation entre la température de régulation et la température réelle des échantillons. Cela permet de tenir compte de la chute de température par conduction dans la plaque support. Pour les expériences à -100°C, la température est maintenue grâce à un circuit d'azote gazeux circulant dans le porte-échantillon après un passage dans un Dewar contenant de l'azote liquide (77 K). Dans ce cas, le porte-échantillon ne dispose pas de système

de régulation. L'étalonnage est également réalisé dans ces conditions mais le maintien de la température est effectué manuellement en régulant le débit d'azote dans le circuit.

La fluence incidente sur l'échantillon est calculée en multipliant le flux d'ions mesuré sur la surface par la durée de l'implantation. Le flux d'ions est régulé manuellement grâce aux paramètres de contrôle du plasma (puissance et pression éventuellement ajustés durant l'expérience) comme présenté dans le chapitre II. L'énergie des ions est déterminée par l'application d'un potentiel DC négatif à la surface du porte-échantillon. Dans le chapitre II, il a été montré que dans la plupart des conditions l'énergie cinétique des ions vaut : $E_{He^+} = q \cdot (V_S - V_P)$ excepté en régime capacitif à très faible pression. Cela fera l'objet d'une étude au cours de ce chapitre.

1.2. Méthodes de caractérisation des matériaux

1.2.1. La spectroscopie d'annihilation des positons (PAS)

Parmi les moyens d'étude non destructifs de la matière, l'annihilation de positons (ou positrons) permet de sonder la structure électronique des matériaux en mesurant les caractéristiques d'annihilations qui dépendent de la densité électronique vue par le positon et de la distribution des quantités de mouvement des électrons qui s'annihilent avec le positon.

Définitions : positon et annihilation

Les positons (e^+) sont les antiparticules des électrons (e^-). Prédits en 1930 par P. Dirac et mis en évidence expérimentalement en 1932 par C.D. Anderson, ils ont les mêmes propriétés que les électrons mais portent une charge opposée ($+ 1.6 \times 10^{19}$ C) [105,106]. Dans le vide, ils sont stables et présentent une durée de vie théorique de l'ordre de 10^{21} ans [113], cependant, lorsqu'ils pénètrent la matière, ils rencontrent des électrons avec lesquels ils s'annihilent [114].

L'annihilation est un phénomène au cours duquel une particule et son antiparticule sont anéanties en libérant de l'énergie. L'énergie libérée par la transformation totale de la masse de l'électron et du positon équivaut à 1022 keV répartis sur un ou plusieurs photons gamma. Cette énergie est exprimée selon l'équation classique III.e1 et vaut 511 keV dans le cas des annihilations à 2 gammas, qui est le régime d'annihilation prépondérant dans les matériaux.

$$E_\gamma = \frac{1}{2} m_e c^2 \quad (\text{III.e1})$$

où m_e correspond à la masse de l'électron ou du positon ($\text{keV} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$) et c la vitesse de la lumière ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les modes d'annihilation, i.e. le nombre de γ émis, dépendent des états de spin de la paire e^+/e^- et de l'énergie des positons. Ainsi, lorsque leur énergie est supérieure à 1 MeV, ils peuvent s'annihiler en émettant 1 γ (ce qui ne sera pas développé ici). Pour une énergie plus faible et pour un spin $S=0$, le mode d'annihilation largement prépondérant est celui à 2 γ émis à 180° l'un par rapport à l'autre, il a la section efficace la plus élevée. La section efficace des annihilations produisant 3 ou plus de photons γ sont d'autant plus faibles que le nombre de γ est élevé.

Interaction positon-matière

Thermalisation/Diffusion/Annihilation

Lorsqu'un positon pénètre une surface, il se thermalise rapidement en perdant son énergie par collision avec les électrons et les atomes du réseau [109,110]. Durant cette étape, la probabilité de se lier avec un électron est très faible car son énergie est supérieure à celle du nuage électronique du matériau. Une fois thermalisé, le positon diffuse au sein du réseau atomique, repoussé par les noyaux du réseau. Il peut alors se lier à un électron pour former une paire e^+/e^- qui s'annihilera [116]. A noter que selon la densité électronique du solide, il existe deux configurations possibles de la paire e^+/e^- avant annihilation : une configuration libre lorsque la densité électronique du solide est élevée (bulk, défauts lacunaires) et configuration liée fréquente lorsque cette densité est faible. Cette dernière configuration est aussi appelée positronium (Ps) car la paire e^+/e^- forme un atome hydrogénoïde. Elle se forme principalement à la surface et dans les lacunes de volume important (cavités ou nanopores) [111,112].

Etat délocalisé / localisé

Lorsque le positon pénètre un réseau cristallin parfait, il est repoussé par les noyaux des atomes. De ce fait, il se trouve dans l'espace interstitiel et la probabilité de présence d'un positon est définie par une fonction de Bloch de la forme suivante (III.e2) :

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.e2})$$

Pour laquelle $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ correspond à une fonction de même périodicité que le réseau cristallin. Le taux d'annihilation (λ_L) correspond à l'inverse du temps de vie du positon dans le réseau, i.e. le temps que le positon diffusera dans le réseau avant de s'annihiler. Cette annihilation correspond à un état délocalisé du positon, celui-ci n'est pas piégé dans un défaut du réseau cristallin.

Cependant, si le cristal n'est pas parfait et qu'une zone déficitaire en noyaux atomiques (lacune, amas lacunaire ou cavité...) est sondée par un positon, celui-ci s'y retrouvera piégé car elle joue le rôle de puits de potentiel attractif. Le taux de piégeage (K_V) d'un positon dans un défaut lacunaire dépend de la nature du défaut v (lacune, amas lacunaire, dislocation, ...), du coefficient de piégeage dans ce défaut (μ_V) et de la concentration de ce type de défaut dans le réseau (C_V) :

$$K_V = \mu_V C_V \quad (\text{III.e3})$$

Longueur de diffusion e^+

La longueur de diffusion intrinsèque du positon dans le matériau dépend de la valeur de son coefficient de diffusion et du taux d'annihilation (III.e4) :

$$L^+ = \sqrt{\frac{D^+}{\lambda_L}} \quad (\text{III.e4})$$

En réalité, cette longueur dépend également du taux de piégeage du positon dans les défauts K_V en modifiant l'équation III.e4 de la manière suivante III.e5 :

$$L_{\text{eff}}^+ = \sqrt{\frac{D^+}{\lambda_L + K_V}} \quad (\text{III.e5})$$

Pour le W, la longueur de diffusion intrinsèque dans le réseau cristallin est comprise entre 100 et 110 nm. La longueur de diffusion effective diminue lorsque le positon peut être piégé dans des lacunes [29,113].

Profil d'implantation Makhovien des e^+ mono-énergétiques

La profondeur d'implantation d'un positon dépend de son énergie cinétique lorsqu'il pénètre la surface. Pour un faisceau mono-énergétique, comme celui utilisé dans le cadre de cette étude, le profil en profondeur des positons peut se calculer sous la forme d'un profil Makhovien, selon la formule suivante (III.e6) [114-116] :

$$P(z) = \frac{d}{dz} \left(\exp \left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right) \quad (\text{III.e6})$$

Avec $z_0 = \frac{\bar{z}}{0,886}$ et $\bar{z} = \left(\frac{A}{\rho} \right) \cdot E^n$, $\bar{z}$ étant la profondeur moyenne d'arrêt des positons, qui dépend de la nature du matériau avec ρ la masse volumique du matériau en g.cm^{-3} et de E l'énergie cinétique du positon. m , A et n sont des constantes empiriques qui dépendent du matériau, elles sont fixées respectivement à 2 ; $2,95 \mu\text{g.cm}^{-3} \cdot \text{keV}^{-n}$ et 1,7 comme pour plusieurs études rapportées dans la littérature [117,118]. Les profils calculés en fonction de l'énergie sont présentés dans la Figure III-1. Lorsque l'énergie augmente, la profondeur moyenne d'implantation augmente ce qui permet de sonder le tungstène sur le premier micron. A noter que les profils s'élargissent avec l'énergie des positons indiquant une dégradation de la résolution en profondeur. Ce n'est pas gênant dans notre cas puisque notre étude est essentiellement limitée à la surface.

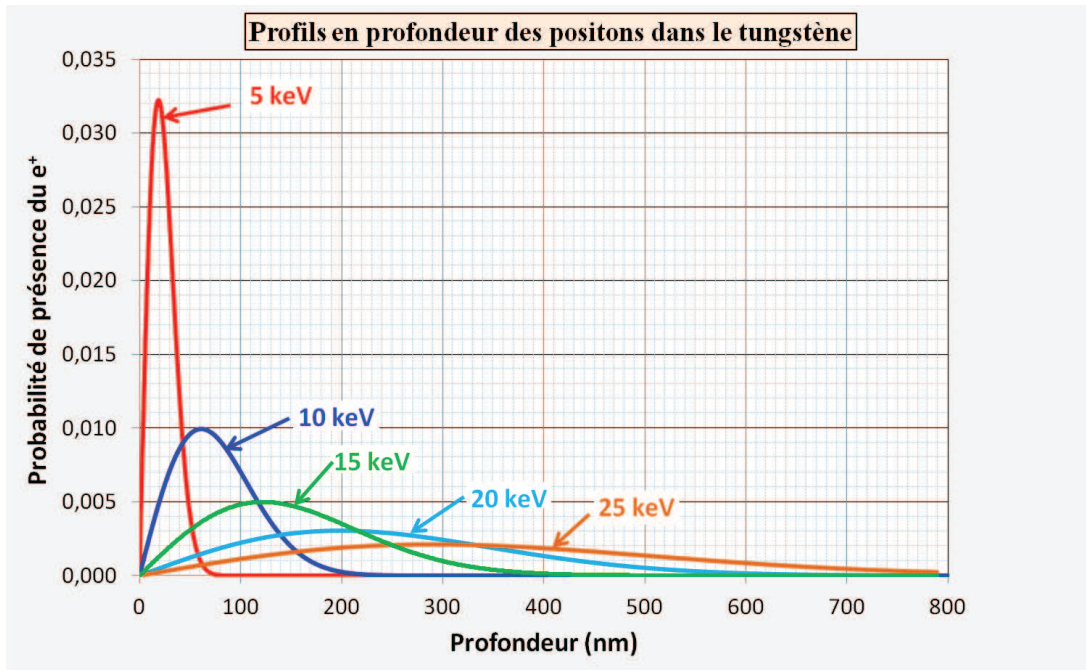


Figure III-1 : Profils d'implantation en profondeur des positons mono-énergétiques dans le tungstène en fonction de leur énergie.

Elargissement Doppler de la raie d'annihilation

Lors de l'annihilation, le spin, l'énergie et la quantité de mouvement des particules est conservée. Cette caractéristique induit un élargissement Doppler de la raie d'annihilation (Doppler Broadening) observée par un détecteur fixe dans le repère d'un laboratoire, comme illustré dans la Figure III-2. L'élargissement ΔE par rapport à 511 keV est proportionnel à la quantité de mouvement de la paire e^+/e^- et peut être déterminé selon l'expression suivante (III.e7) :

$$\Delta E = c \cdot \frac{p_L}{2} \quad (\text{III.e7})$$

où p_L correspond à la composante longitudinale du déplacement de la paire e^+/e^- .

De plus l'angle entre les deux γ émis dans une direction quasi-opposée vaut $180-\theta$, où θ peut être exprimé de la façon suivante (III.e8) :

$$\theta = \frac{p_T}{m_e \cdot c} \quad (\text{III.e8})$$

où p_T correspond à la composante transversale du déplacement de la paire e^+/e^- . C'est la quantification de cet élargissement qui est utilisé dans la technique de DB-PAS pour caractériser les défauts lacunaires.

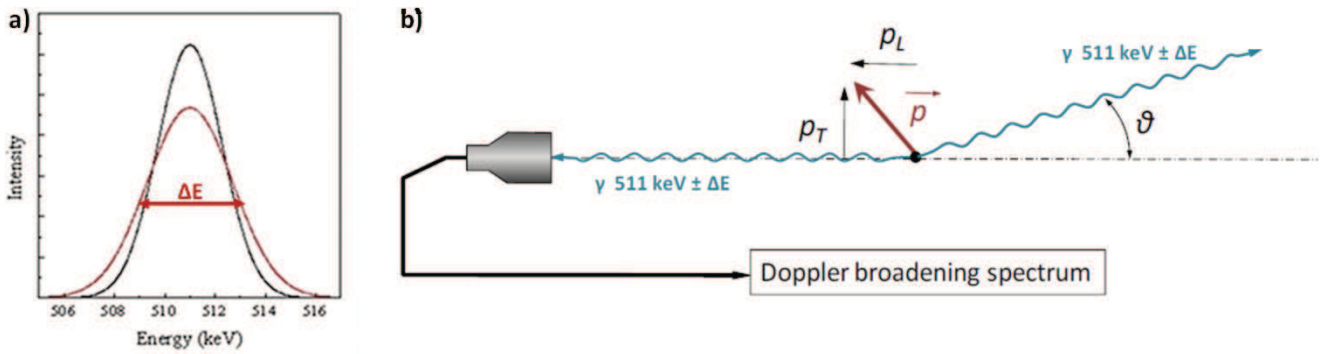


Figure III-2 : Illustration de l'élargissement Doppler ΔE par rapport à 511 keV [125] (a) et schéma de l'émission de deux photons gamma lors de l'annihilation à 2 γ observée par détecteur fixe [33] (b).

Principe DB-PAS

L'élargissement Doppler dépend du moment des paires e^+/e^- . L'énergie des paires e^+/e^- correspond à celle des électrons puisque les positons ne s'annihilent que s'ils sont thermalisés, i.e. leur énergie cinétique est pratiquement nulle. Ainsi, la spectroscopie d'élargissement Doppler est une méthode unique pour mesurer la distribution énergétique des électrons dans les matériaux. De plus, lorsque le positon est piégé dans une lacune, la probabilité de former une paire avec un électron de valence est plus grande qu'avec un électron de cœur puisqu'un noyau est manquant. Les électrons de valence étant moins liés aux noyaux que les électrons de cœur, ils ont une énergie plus faible et l'annihilation engendre un faible élargissement doppler. Le spectre de l'élargissement Doppler d'un matériau contenant des défauts lacunaires est donc plus fin comparé à un matériau sans défaut comme illustré dans la Figure III-2 [114].

Dispositif Expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'analyse PAS avant et après implantation est un accélérateur de positons lents du laboratoire du CEMHTI à Orléans illustré dans la Figure III-3.a et schématisé dans la Figure III-3.b [126].

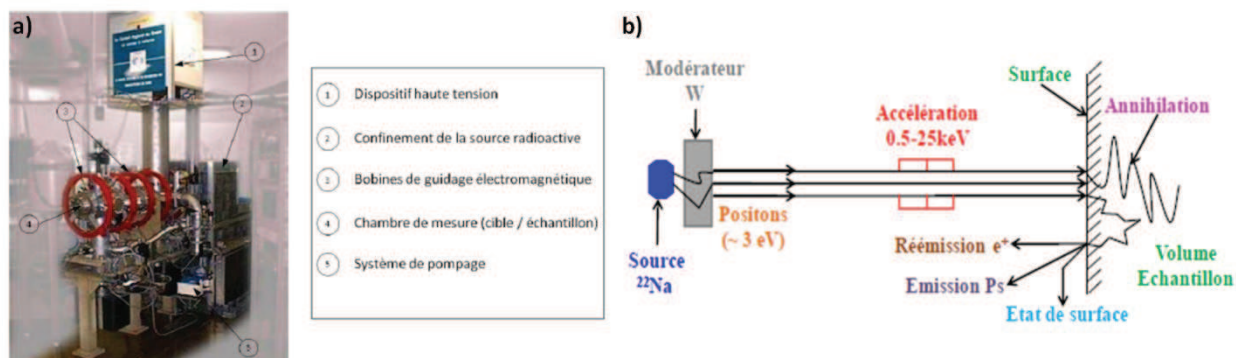


Figure III-3 : a) photographie du dispositif expérimental du CEMHTI [33] et b) schéma présentant les différentes composantes du dispositif [127].

L'émission de positon se fait à partir de la désintégration β^+ des éléments radioactifs (^{22}Na , ^{54}Cu , ^{19}Ne , ^{58}Co). Le dispositif du CEMHTI est constitué d'une source radioactive de positon de ^{22}Na . La désintégration β^+ s'effectue selon le schéma de désintégration décrit dans la Figure III-4 :

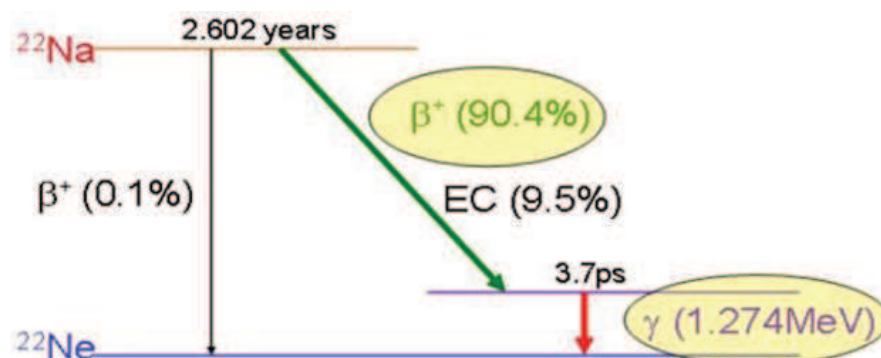
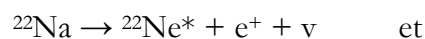


Figure III-4 : Schéma de la désintégration β^+ du ^{22}Na [127].

Ce type de source est communément choisi pour sa durée de vie de 2,6 ans, son rendement élevé et l'émission γ associée à la formation du positon qui permet un autre type d'analyse de spectroscopie d'annihilation : le temps de vie des positons, technique qui n'a pas été utilisée pour cette étude.

Les positons émis par cette source possèdent un large spectre en énergie (de 0 à 541 keV). Afin d'obtenir un faisceau de positons lents mono-énergétiques, un modérateur de tungstène de 3 μm d'épaisseur est placé devant la source. Les positons les moins énergétiques émis par la source sont thermalisés (dans la feuille de tungstène) et réémis spontanément dans le vide avec une énergie de l'ordre de 3 eV. Les positons trop énergétiques sont transmis à travers la feuille. Le faisceau est ensuite filtré en énergie par un champ magnétique permettant d'obtenir un faisceau de positons lents mono-énergétiques. Le faisceau alors guidé par champs magnétique jusqu'à un accélérateur électrostatique et est finalement accéléré à l'énergie choisie (entre 0,3 et 25 keV) vers la surface des échantillons.

Les rayonnements γ émis lors des annihilations des paires e^+/e^- sont détectés à l'aide d'un cristal de germanium de grande pureté maintenu à la température de l'azote liquide et polarisé à 3,5 keV, ce qui permet une détection avec une haute résolution en énergie. Les signaux électriques collectés par le détecteur sont amplifiés et les données analogiques sont converties au format numérique par un convertisseur analogique digital (ADC) pour être traitées informatiquement.

Données obtenues

Les données obtenues forment un spectre Doppler, illustré dans la Figure III-5, comptabilisant les photons γ détectés, centré sur 511 keV.

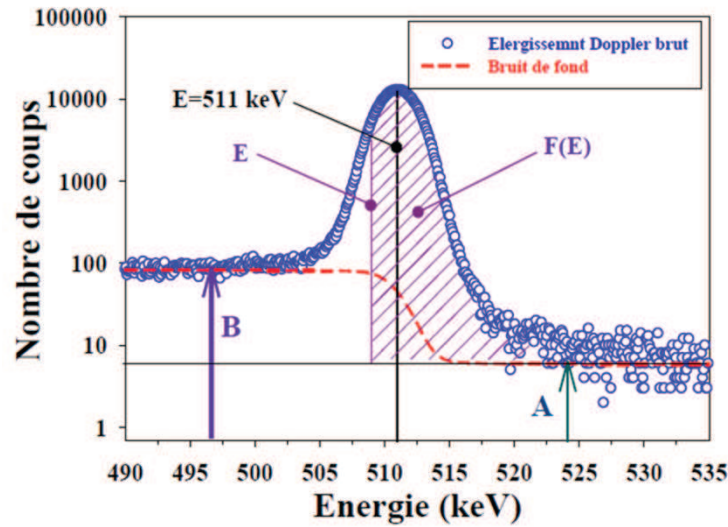


Figure III-5 : Spectre Doppler brut et illustration des corrections apportées pour éliminer le bruit de fond [128].

La soustraction du bruit de fond permet de corriger les effets électroniques et surtout l'asymétrie du pic qui est due à la diffusion Compton des photons. La correction se fait donc selon la fonction suivante III.e10 :

$$BG(E) = A + (B - A) \cdot \frac{F(E)}{F_{\text{Totale}}} \quad (\text{III.e10})$$

Avec $BG(E)$ le bruit de fond à l'énergie E , A et B , les bruits de fond moyens à droite et à gauche du pic respectivement, $F(E)$, l'intégrale du pic entre l'énergie E et l'énergie maximum mesurée, et F_{Totale} , l'intégrale du spectre sur toute la gamme d'énergie. Après correction du bruit de fond, le spectre est symétrique et peut être traité.

Le spectre est alors caractérisé par deux paramètres de forme S et W , illustrés dans la Figure III-6 [129]. Ces paramètres sont des intégrales normalisées du nombre de coup dans les zones définies par rapport au nombre de coup total dans le spectre. La zone S , correspond aux photons γ dont l'énergie est proche de 511 keV, i.e. des photons issus d'annihilation de paires ayant un faible moment cinétique. Ces annihilations peuvent être attribuées à des paires formées avec des électrons de valence. Pour la zone W , définie sur les ailes du pic (« Wings »), il s'agit des γ issus d'annihilation avec des électrons de forts moments cinétiques, i.e. des électrons de cœur.

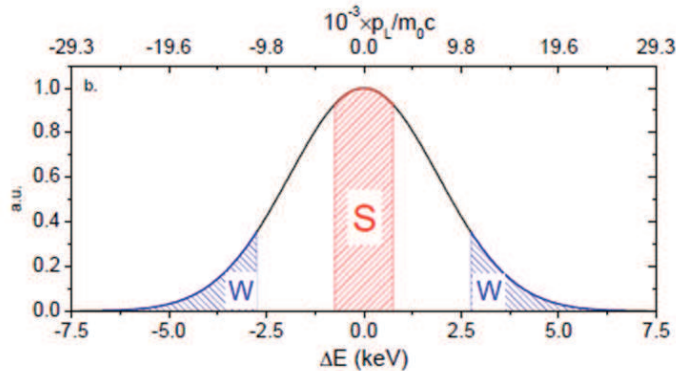


Figure III-6 : Description des zones S et W sur le spectre Doppler corrigé du bruit de fond.

En général, le paramètre S peut indiquer les variations du taux de volumes libres dans la couche sondée du matériau. Le paramètre W, quant à lui, varie de manière opposée au paramètre S s'il n'y a pas d'interactions chimiques, telles que des impuretés par exemple, venant perturber l'organisation des électrons dans le réseau.

Les données sont regroupées, pour chaque échantillon, sur des courbes présentant le paramètre considéré (S ou W) en fonction de l'énergie du faisceau de positons incident ($S(E)$ et $W(E)$). Les paramètres S et W sont déterminés pour plusieurs énergies des positons et peuvent donc être rapportés à une épaisseur de matériau sondée. La Figure III-7 montre des exemples de courbes $S(E)$, $W(E)$ et $S(W)$, qui est une autre façon de présenter ces résultats.

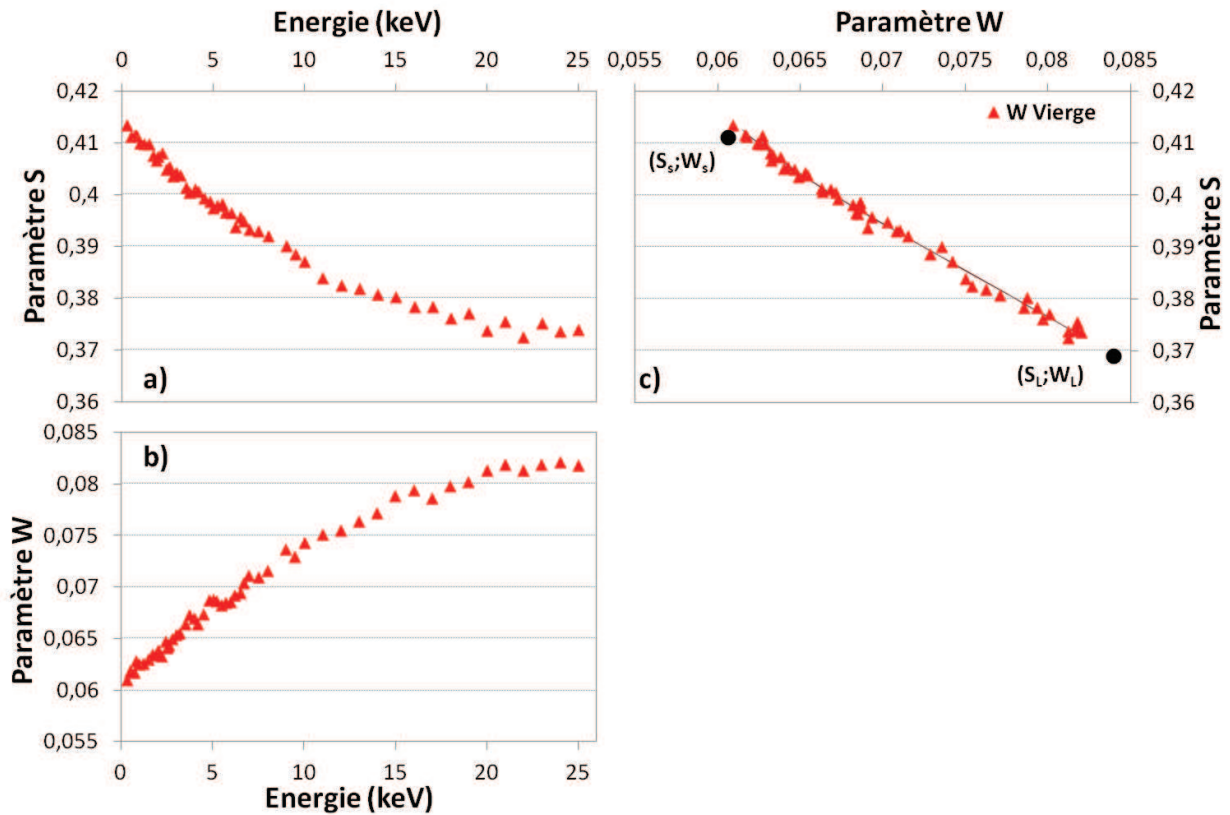


Figure III-7 : Exemple de courbes $S(E)$, $W(E)$ et $S(W)$ pour un échantillon de W vierge. Les points $(S_S; W_S)$ et $(S_L; W_L)$ correspondent à des caractéristiques particulières décrites dans le texte.

Traitement et interprétation des données

Détermination de la nature des défauts

Les courbes $S(E)$, $W(E)$ et $S(W)$ obtenues donnent des informations sur la distribution et la nature des défauts dans le matériau. Les caractéristiques d'annihilation des positons sont spécifiques pour chaque matériau. Lorsque des défauts lacunaires sont présents, les paramètres S et W changent par rapport à celle du réseau cristallin sans défaut car les probabilités d'annihilation avec des électrons de fort ou de faible moment cinétiques varient. Chaque type de défaut lacunaire possède sa propre distribution électronique et donc des caractéristiques d'annihilation S et W qui lui sont propres, ce qui permet leur identification.

La représentation du paramètre S en fonction de W permet d'observer les différents états d'annihilation des positons et la proportion d'annihilation dans chacun d'entre eux. Lorsque 100% des positons sont piégés dans un seul état d'annihilation (surface, réseau ou défaut), les points S et W sont regroupés en un seul point (S ; W) caractéristique de cet état. A titre d'exemple, les caractéristiques $S(W)$ mesurées en fonction de l'énergie des positons pour un échantillon vierge dont le réseau (« lattice » en anglais) ne contenant pas de défaut donne des points S et W répartis sur un segment borné par les points caractéristiques S_L et W_L du réseau et S_s et W_s de la surface (cf Figure III-7). A faible énergie des positons, les points $S(W)$ sont proches du point (S_s ; W_s) de la surface indiquant que la majorité des positons s'annihile à la surface. Avec l'augmentation de l'énergie des positons, les points (S ; W) se déplacent vers le point (S_L ; W_L) du réseau indiquant que de moins en moins de positons s'annihile à la surface et de plus en plus dans le réseau. Le même raisonnement s'applique en cas de présence de défauts V . Les caractéristiques (S_V ; W_V) du défaut sont introduites sur le graphique $S(W)$ et deux segments supplémentaires peuvent être tracés entre (S_V ; W_V) et (S_s ; W_s) et (S_L ; W_L) (Figure III-8). Les points (S ; W) mesurés en fonction de l'énergie s'inscriront dans le triangle formé par les 3 points caractéristiques des états d'annihilation en fonction de la proportion d'annihilation des positons dans chacun des 3 états selon l'équation suivante :

$$S = f_L S_L + f_V S_V + f_S S_S$$

avec f_k , la fraction de positons s'annihilant dans un des états et S_x , la valeur du paramètre S de l'état, les indices correspondant aux états L , le réseau, V , la lacune et S , la surface.

La taille des lacunes peut aussi être déterminée sur les graphique $S(W)$. En effet, plus la taille du défaut est grande plus la proportion d'électron de valence augmente par rapport à celle des électrons de cœur. Cela avait été montré par les calculs des distributions des moments cinétiques des paires électrons-positons dans les amas lacunaires de Silicium composés de 1 à 5 lacunes réalisés par Hakala et al. [130]. L'augmentation du nombre de lacunes n par amas V_n induit une augmentation respective du coefficient directeur des segments (S_{V_n} ; W_{V_n}) (S_L ; W_L), comme illustré dans le graphique (a) de la Figure III-8. Obtenant les mêmes conclusions, P.E. Lhuillier avait déterminé expérimentalement, les pentes des segments de l'annihilation des positons dans les monolacunes et dans les amas lacunaires comportant plus de 30 lacunes formés au cours de recuits d'échantillons de W , présentées dans le graphique (b) de la Figure III-8. Il se trouve, dans le cas du tungstène, que le segment caractéristique de la monolacune et du réseau est colinéaire à celui formé par la surface et le réseau.

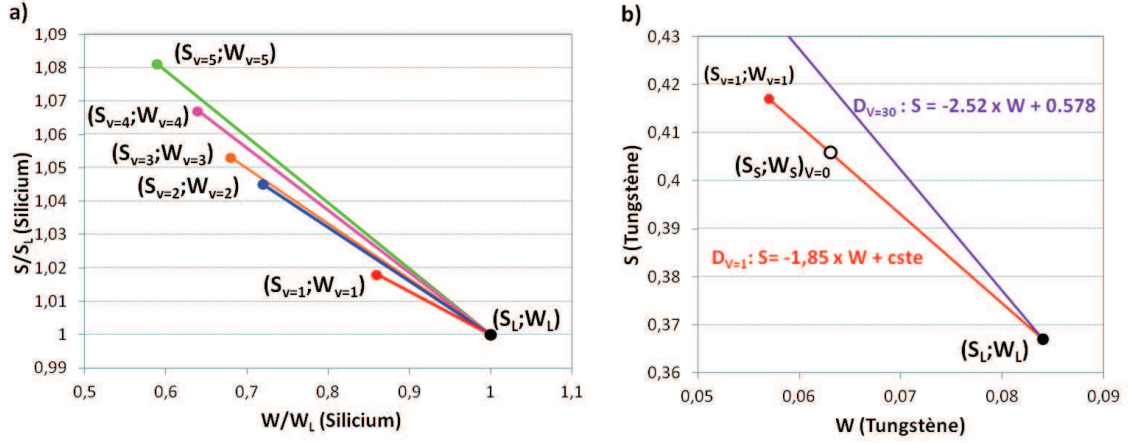


Figure III-8 : Evolution des droites $S(W)$ en fonction du nombre de lacunes composant l'amas lacunaire dans le silicium (a) prédit par les distributions des moments des paires électrons-positons calculées par Hakala et al. [130] et dans le tungstène (b) observé expérimentalement par P.E. Lhuillier [33].

A noter que la présence d'impuretés dans les défauts induit également une variation de la distribution électronique des défauts et donc des paramètres d'annihilation S et W des positons. Des expériences réalisées par Sabelová et al. [131] lors d'une étude de recuits de fer irradié avec de l'hélium avait montré que l'augmentation du nombre d'hélium contenu dans une lacune engendre une diminution du paramètre S et une augmentation du paramètre W . Des calculs théoriques ont confirmé une diminution de l'annihilation avec des électrons de faible moment cinétique dans les lacunes occupées. Le traitement de ces courbes $S(W)$ peut donc donner également des informations sur l'environnement chimique des défauts dans le matériau.

Analyse en fonction de la profondeur

Le logiciel VEPFIT est un programme développé par Van Veen et al. en 1990 [132]. Ce programme permet d'ajuster les courbes $S(E)$ et $W(E)$ en tenant compte des profils d'implantation Makhoviens des positons et des caractéristiques physiques du matériau sondé (densité, paramètres A et n). Il est alors possible d'obtenir les variations des paramètres S et W en fonction de la profondeur et non plus de l'énergie des positons. Ce programme modélise le matériau sous forme de couches homogènes comportant des défauts lacunaires. Il détermine pour chaque couche, les paramètres S et W caractéristiques, la longueur de diffusion effective des positons et l'épaisseur de la couche à partir des équations suivantes (cf Figure III-9) :

$$S(E) = f_{\text{surface}}(E)S_{\text{surface}} + \sum_k f_k(E)S_k \quad (\text{III.e11})$$

$$W(E) = f_{\text{surface}}(E)W_{\text{surface}} + \sum_k f_k(E)W_k \quad (\text{III.e12})$$

Avec $f_k(E)$, la fraction de positons s'annihilant dans la couche k , $S_k(E)$ et $W_k(E)$ les paramètres d'annihilation déterminés pour la couche k , S_{surface} et W_{surface} , ces mêmes paramètres déterminés pour la surface et $f_{\text{surface}}(E)$ la fraction d'annihilation à la surface.

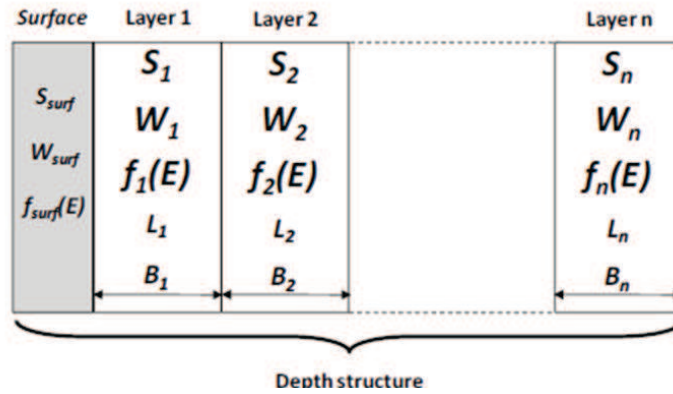


Figure III-9 : Schéma de principe des estimations réalisées par le logiciel VEPFIT [128].

Détection du Positronium (Ps)

Le positronium (Ps) est une paire e^+/e^- formée avec un électron d'une surface libre (surface de l'échantillon ou pores). Dans notre étude sur le tungstène, une fraction des positons forme des positronium et est réémise à la surface de nos échantillons. Le positronium peut être considéré comme un atome hydrogénoïde pour lequel le positon et l'électron forment une paire peu liée et ils coexistent éloignés l'un de l'autre. Sa durée de vie dans le vide est plus importante que dans le réseau et son annihilation ne mène pas systématiquement à une annihilation produisant 2 gammas d'énergie égale à 511 keV mais plutôt une annihilation à 3 gammas dont l'énergie est inférieure à 511 keV. La fraction de positronium peut donc être estimée à partir des spectres en énergie d'élargissement Doppler utilisés pour mesurer les paramètres S et W [108,127] en observant la gamme des faibles énergies.

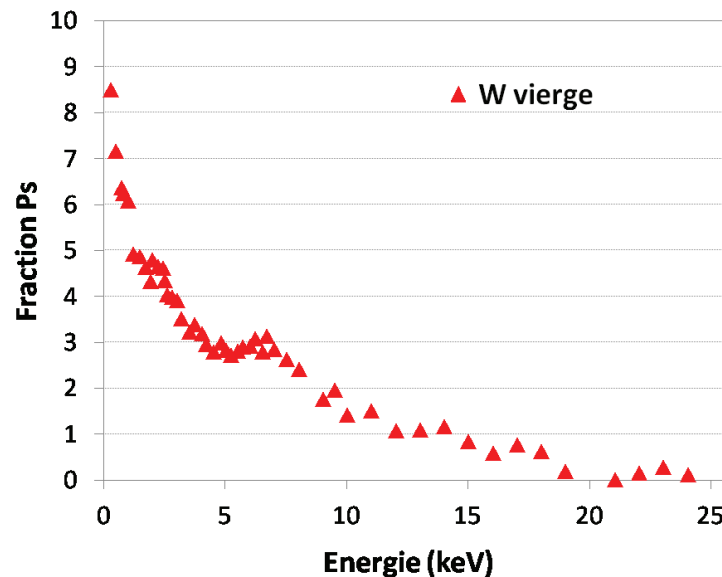


Figure III-10 : Fraction de positronium en pourcentage tracée en fonction de l'énergie du faisceau de positon ($Ps(E)$) pour un échantillon de tungstène vierge.

La quantité de positronium est d'autant plus importante que l'énergie des positons et que la concentration de défauts lacunaires sont faibles. Les positons implantés proche de la surface peuvent diffuser et revenir à la surface sans être piégés par des défauts lacunaires pour former des positroniums. De même, la formation des Ps à la surface est fortement dépendante de l'état de surface. En effet, si la rugosité est importante, le positon a plus de chance d'être repiéagé dans une aspérité du réseau cristallin que de former un positronium. La fraction de Ps émis de la surface des échantillons est donc interprétée comme inversement proportionnelle au taux de piégeage du positon dans les défauts du cristal et est représentative de la bonne qualité des échantillons.

De la même manière que pour les paramètres S et W, la fraction de positronium est tracée en fonction de l'énergie du faisceau de positons. Cela est illustré pour le même échantillon de tungstène vierge (Figure III-7) dans la Figure III-10.

1.2.2. L'analyse par réactions nucléaires (NRA)

Principe

Il existe peu de techniques qui permettent de quantifier un élément léger tel que l'hélium dans les matériaux. La NRA ou analyse par réaction nucléaire est une de ces techniques. Elle est communément utilisée pour mesurer la concentration et les profils en profondeur des éléments légers dans les matériaux.

Cette technique consiste à envoyer un faisceau de particules énergétiques sur un échantillon et à détecter et quantifier les produits des réactions nucléaires avec les éléments du matériau observé. Ces produits sont des particules dont l'énergie est suffisante pour qu'ils sortent de l'échantillon et pour qu'ils soient détectés.

Pour le cas de l'hélium, la réaction nucléaire qui permet sa quantification est la suivante : ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ dont les produits sont la particule α (${}^4\text{He}$) et le proton (${}^1\text{H}$) qui ont des énergies 3 et 15 MeV respectivement [134]. Cela implique d'utiliser un faisceau de deutons (${}^2\text{H}$) mais également que l'hélium implanté soit un isotope particulier : l'hélium 3. L'utilisation de ce type d'hélium pour les implantations est un facteur limitant le nombre d'expériences car cet élément est très rare. Isotope stable de l'hélium, il ne représente qu'une infime proportion de l'hélium contenu dans le manteau de la croûte terrestre et dans l'atmosphère (1ppm). Sa production, par extraction du manteau terrestre ou lors du démantèlement d'armes nucléaires est très limitée, et par conséquent, très onéreuse. Les implantations réalisées pour cette étude et présentées dans ce manuscrit sont réalisées uniquement avec ce gaz excepté pour une série pour laquelle une dilution 50/50 a été effectuée avec de l'hélium 4, pour des raisons économiques (cette série est utilisée dans le cadre de quantification d'hélium implanté et sera identifiée dans le paragraphe correspondant). Pour des raisons de fluidité du texte, dans ce chapitre, l'hélium 3 utilisé pour les implantations sera désigné sous le terme hélium.

Dispositif Expérimental

Les analyses par NRA sont réalisées au laboratoire du CEMHTI à Orléans. Le dispositif est constitué d'une source d'ions pouvant produire des deutons (${}^2\text{H}$), d'un accélérateur de particules et d'une chambre d'analyse contenant les détecteurs nécessaires pour la quantification des produits de la réaction nucléaire. Lors de cette étude, deux types de générateur de faisceau d'ions ont été utilisés : un Van de Graaff et un Pelletron. Ces deux types d'appareillages permettent de délivrer un faisceau de deutons de 900 keV. La chambre d'analyse est un

dispositif nommé Diaddhem (Dispositif d'analyse du deutérium et de l'hélium dans les matériaux) équipé d'un porte-échantillon et de détecteurs placés en face avant de l'échantillon (détecteur annulaire à 180° et détecteur large à 150°) et un en face arrière de l'échantillon afin de capter la majeure partie des produits des réactions nucléaires. Ce dispositif est décrit en détail dans la littérature [129,130]. Il est schématisé dans la Figure III-11.

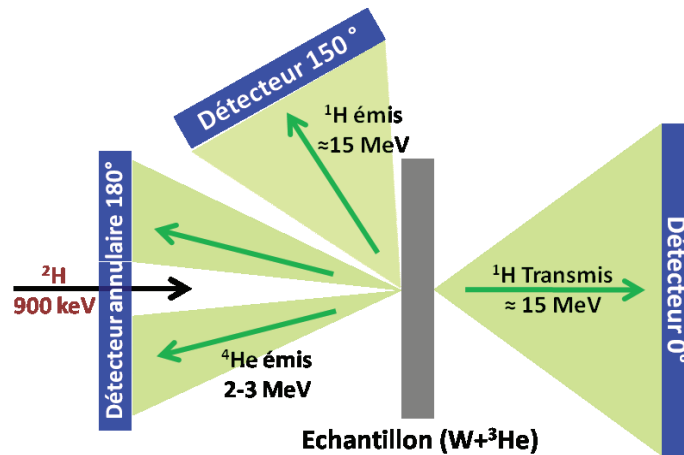


Figure III-11 : Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour quantifier l'hélium 3 dans les échantillons de tungstène par la technique NRA.

Données obtenues

Le détecteur annulaire en face avant détecte les particules alpha (^4He) moins énergétiques qui ressortent de l'échantillon au niveau de la surface, le détecteur à 150° et le détecteur en face arrière détectent respectivement les protons émis et ceux dont l'énergie est suffisante pour traverser l'échantillon. Pour le tungstène, les protons de 15 MeV sont susceptibles de traverser un échantillon sur une épaisseur de 200 μm . Dans le cas présent, il est inutilisable car les échantillons ont une épaisseur de 300 μm . Ainsi le détecteur utilisé dans le cadre de cette étude est le détecteur à 150° qui possède une large surface de collection (1200 mm^2) et qui détecte les protons en face avant de l'échantillon. Le signal obtenu sur le détecteur correspond au nombre de particules détectées en fonction de leur énergie, indiquée en numéro de canal sur la Figure III-12. La zone d'intérêt, encadrée en rouge, correspond aux canaux dans lesquels sont collectés les produits de la réaction nucléaire mentionnée dans le paragraphe précédent. Ces canaux sont identifiés à partir d'une mesure effectuée sur un échantillon étalon de silicium implanté avec de l'hélium 3.

Afin de déterminer la fluence, ou la concentration en hélium dans l'échantillon, le nombre de protons collectées sur le détecteur (N) est rapporté au nombre de deutons impactant l'échantillon ou la charge (Q en micro-Coulomb μC). Ces mesures sont comparées à N_{ref} et Q_{ref} , les valeurs obtenues pour un échantillon de référence dont la fluence est connue et vérifiée. Le standard utilisé pour cette étude est un échantillon de silicium implanté à une fluence de 10^{16} $\text{He}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une énergie de 10 keV.

La fluence expérimentale F ($\text{He}\cdot\text{cm}^{-2}$) est donc calculée selon l'expression suivante (III.e13) :

$$F = F_{\text{ref}} \cdot \frac{N \cdot Q_{\text{ref}}}{N_{\text{ref}} \cdot Q} \quad (\text{III.e13})$$

En toute rigueur, cette méthode impliquerait d'utiliser un échantillon standard de tungstène et non de silicium. Cependant, la diffusion de l'hélium dans ce matériau et sa désorption progressive par la surface, rend impossible son utilisation en tant que standard. En revanche, l'hélium est beaucoup moins mobile dans le silicium. L'erreur introduite dans la mesure en remplaçant le tungstène par du silicium est un biais qui provient de la différence des pertes d'énergie des deutons incidents dans les deux matériaux sondés. Celle-ci dépend de la nature du matériau analysé. La section efficace de la réaction nucléaire est différente à une profondeur donnée pour les deux matériaux.

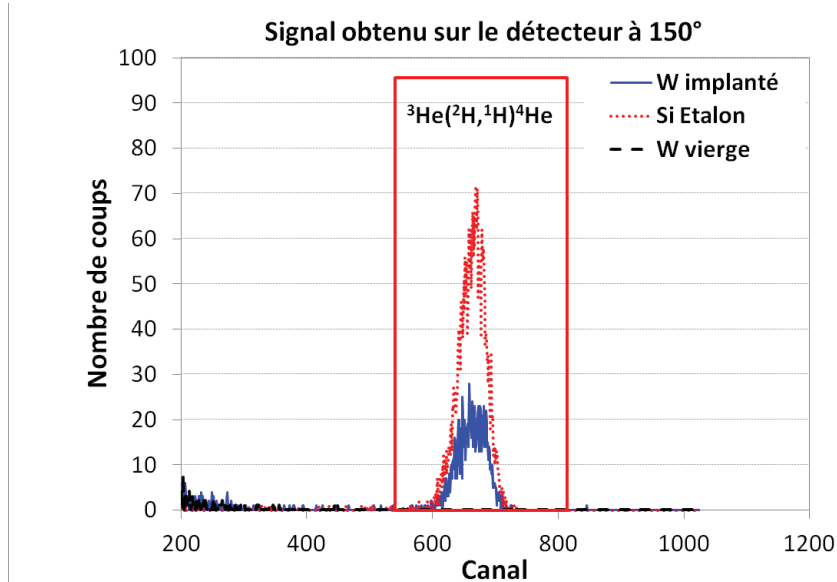


Figure III-12 : Spectre NRA de l'étalon de silicium, d'un échantillon de W vierge et d'un échantillon implanté. La zone d'intérêt mise en évidence correspond à la détection des protons issus de la réaction nucléaire des deutons avec l'hélium 3.

Dans le cas présent, la section efficace de la réaction nucléaire mise en jeu (${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$) a été mesurée en fonction de l'énergie des deutons incidents par Sauvage et al. [136] et est présentée dans la Figure III-13.

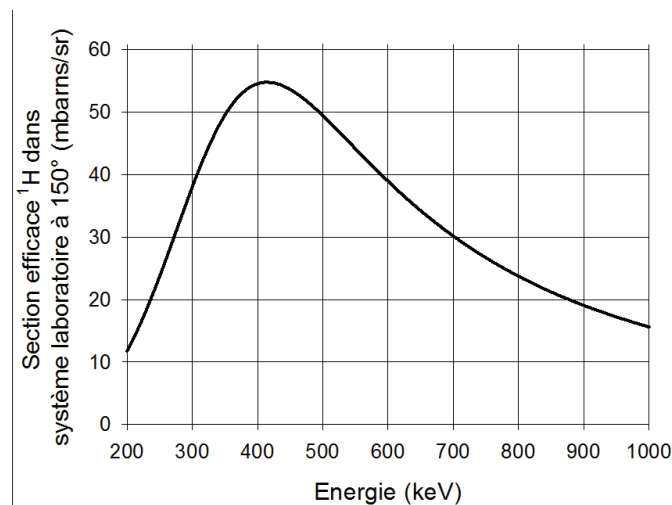


Figure III-13 : Section efficace de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$, déterminée pour un détecteur à 150° en fonction de l'énergie des deutons [136].

La section efficace augmente jusqu'à 450 keV puis redescend sous la forme d'une exponentielle décroissante jusqu'à 1 MeV. Il a donc été choisi d'effectuer les analyses avec une énergie de faisceau de deutons fixée à 900 keV car les variations de la section de réaction nucléaire efficace autour de cette énergie sont les plus faibles et la profondeur sondée est de l'ordre de 4 μm . De plus, les implantations d'hélium 3 dans le tungstène étant réalisées à faible énergie (entre 120 et 520 eV), les atomes sont situés très proches de la surface. La perte d'énergie des deutons et donc les variations de la section efficace dans le W seront très faibles dans ces échantillons et ces conditions d'analyse. La comparaison des échantillons de W avec la référence de silicium implanté en surface à 10 keV est valable. En effet, dans le cadre de la même étude de Sauvage et al. [136], il a été montré que la perte d'énergie des deutons dans le Si n'est que de l'ordre de 8 keV pour une énergie incidente des deutons de 1 MeV. Ainsi le biais introduit dans les quantifications de l'hélium implanté est supposé négligeable (+/- 1%) par rapport aux incertitudes de mesures correspondant à la somme quadratique des incertitudes sur la charge incidente et sa mesure, l'erreur relative sur le signal, et l'erreur sur la fluence implantée dans l'étalon.

Pour ces échantillons, aucun profil en profondeur n'a été déterminé. La limite de résolution en profondeur de la technique est de l'ordre de 30 nm. Les estimations réalisées avec les logiciels SRIM et Marlowe (présentées dans le paragraphe III.3.2.3) montrent que la profondeur d'implantation dans le tungstène est bien inférieure à cette valeur.

1.2.3. La spectroscopie de thermo-désorption (TDS-MS)

Principe

La spectrométrie de masse de thermodésorption (ou TDS-MS acronyme de « Thermal Desorption Spectroscopy – Mass Spectrometry ») est une technique qui consiste à chauffer l'échantillon afin d'induire la désorption des particules implantées pour pouvoir les quantifier. La mobilité de l'hélium dépend, de la température, mais également des sites de piégeage rencontrés lors de sa diffusion. Cette technique permet ainsi d'identifier les sites de piégeage de l'hélium en différenciant ses interactions dans le substrat. Ainsi, une augmentation du taux de désorption pour une température donnée peut être corrélée à la dissociation de l'hélium d'avec un type de défaut.

Dispositif expérimental

La plateforme PIAGARA du laboratoire CENBG à Gradignan, est un ensemble de dispositifs qui permettent l'analyse élémentaire et isotopique de gaz rares stables. Les composants de cette plateforme utilisés pour réaliser l'analyse de type TDS sont : un four qui permet le dégazage progressif des espèces piégées et un spectromètre de masse à secteur magnétique VG MicroMass 1200 permettant un dosage précis de la quantité de gaz désorbé et du gaz étalon [131-133]. Ce dispositif n'est pas dédié à des analyses de TDS expressément, les échantillons sont généralement placés directement à une température élevée pour extraire la totalité des solutés. Cependant, dans le cas de cette étude une rampe de température est appliquée pour observer le comportement de l'hélium implanté en fonction de la température.

La rampe de température est déterminée par un étalonnage préliminaire. Un thermocouple est placé dans le four et mesure la température au cours d'une augmentation de la tension appliquée de 0,1V toutes les 10 secondes. La température est mesurée en fonction du temps. La rampe déterminée est tracée dans le graphe a) de la Figure III-14. Cette rampe débute à 221°C

(température minimale pour laquelle la tension doit être appliquée pour allumer le four) et augmente jusqu'à 1400°C avec une variation de 10°C/min environ. La température de l'échantillon est considérée comme étant équivalente à la température dans le four, sa température précise reste inconnue, l'interprétation des résultats est donc qualitative pour cette étude.

Traitement des données

La quantification de l'hélium est réalisée par dilution isotopique, i.e. une quantité connue de gaz étalon comportant un rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ de l'ordre de 3,11 est introduite dans le circuit sous vide et analysée par spectrométrie de masse. Lors de l'introduction d'un échantillon dans le four, l'hélium 3 implantée dans l'échantillon désorbe progressivement et le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ dans l'enceinte varie comme illustré dans la Figure III-14.b. Le nombre d'atomes d'hélium 3 dans le volume de gaz étalon est connu. La variation du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ à la suite de la désorption de l'hélium contenu dans l'échantillon permet donc de calculer le nombre d'atomes d'hélium désorbés en fonction de la température.

En dérivant la courbe de désorption en fonction de la température, il est possible de déterminer les températures pour lesquelles l'hélium désorbe préférentiellement de l'échantillon. Ces températures sont caractéristiques des interactions des atomes d'hélium dans le réseau cristallin [51,52].

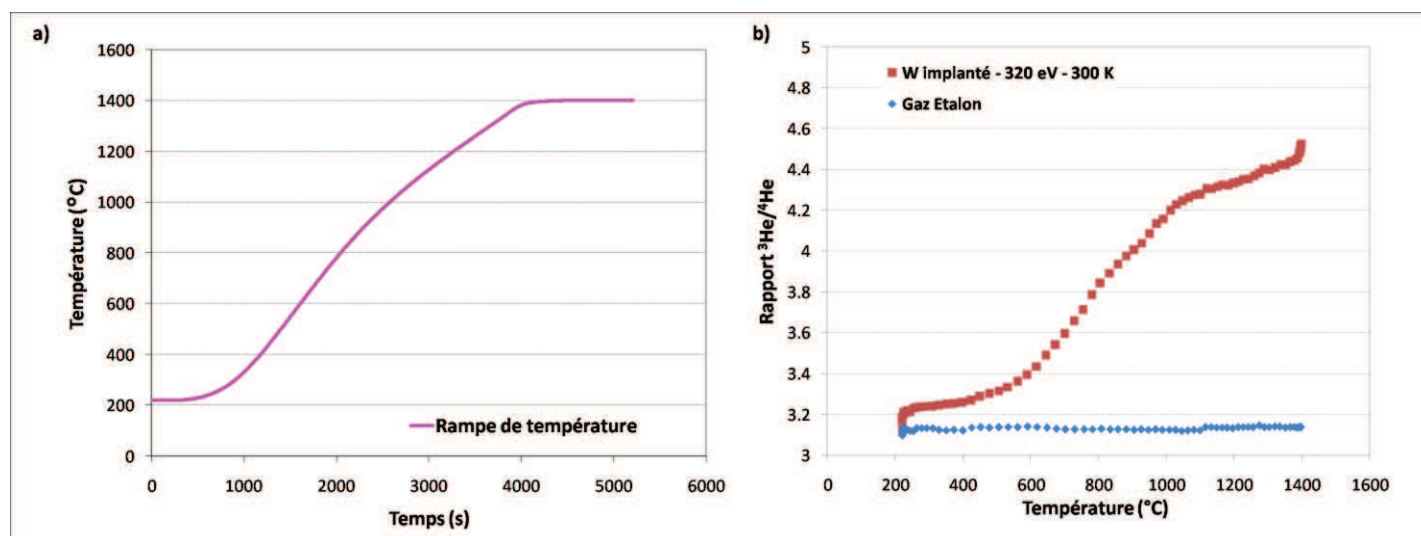


Figure III-14 : a) Rampe de température obtenue en incrémentant la tension appliquée au four de 0,1V/10s. La température augmente d'environ 10°C/min. b) Evolution du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ en fonction de la température du four. Les deux courbes comparent le rapport constant pour le gaz étalon et son augmentation lors de la désorption de l'hélium contenu dans un échantillon implanté à 320 eV et à 300 K.

1.2.4. La spectroscopie de photoémission (XPS)

Principe

La spectrométrie de photoélectrons émis sous rayons X (ou XPS, acronyme de « X-ray Photoelectron Spectrometry ») est une technique d'analyse de surface qui consiste à envoyer un faisceau de rayons X mono-énergétique sur la surface de l'échantillon et à détecter les photoélectrons réémis par le matériau. La mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons permet de calculer l'énergie de liaison que l'électron avait dans son orbitale grâce à l'équation III.e14 [140] :

$$E_L = h.\nu - (E_c + \varphi) \quad (\text{III.e14})$$

Où $h\nu$ correspond à l'énergie du faisceau de rayons X, E_c , l'énergie cinétique de l'électron qui est mesurée et φ , le travail de sortie de l'électron qui dépend du spectromètre et du matériau analysé.

Les énergies de liaison des électrons de cœur d'un atome étant caractéristique de la configuration électronique, le spectre en énergie cinétique des photoélectrons émis donne une série de pics, spécifiques pour chaque élément et permet de déterminer la composition élémentaire du matériau, sur une profondeur d'environ 10 nm. Les liaisons chimiques entre les éléments induisant un décalage des pics sur le spectre XPS, il est également possible de déterminer les liaisons chimiques que forment les atomes [135,136].

Dispositif Expérimental

Dans cette étude, les analyses XPS sont effectuées à l'aide du spectromètre de la marque THERMO ELECTRON du laboratoire ICMN d'Orléans. Ce dispositif est équipé d'une source de rayons X (de type Twin anode : Mg et Al) associée à un monochromateur, d'une platine permettant de maintenir l'échantillon et de l'incliner afin de sonder une épaisseur plus faible (de 2 à 8 nm de profondeur) et d'un détecteur hémisphérique d'une résolution de $\pm 0,2$ eV qui permet de trier les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. La limite de détection de l'appareil est de l'ordre de 0,05% atomique. Le schéma de principe de la technique XPS est présenté dans la Figure III-15 [143].

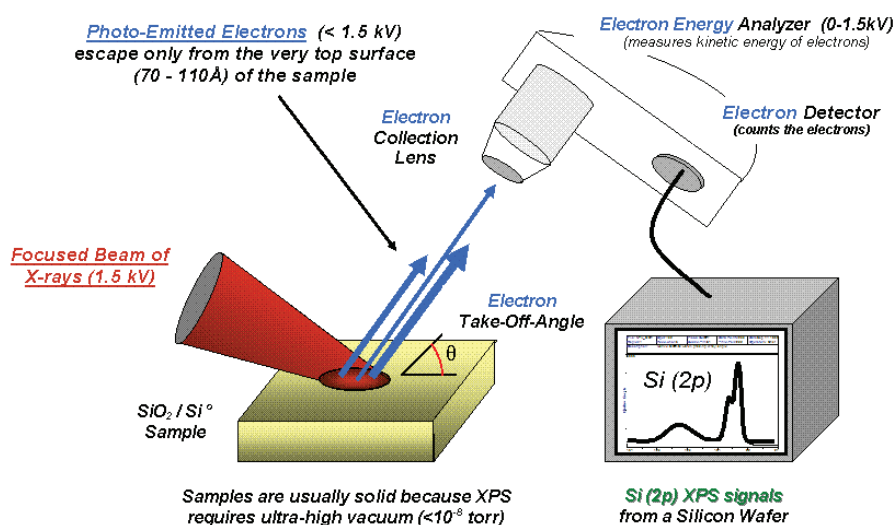


Figure III-15 : Schéma de principe de la technique XPS.

Type de données obtenues

L'XPS ne permet pas de détecter l'hydrogène ni l'hélium. Dans le cas présent, les échantillons de W sont analysés afin de déterminer s'ils comportent un oxyde en surface. Un exemple de spectre obtenu est présenté dans la Figure III-16. Les pics principaux sont indexés et correspondent au W, à l'oxygène et à quelques impuretés de carbone.

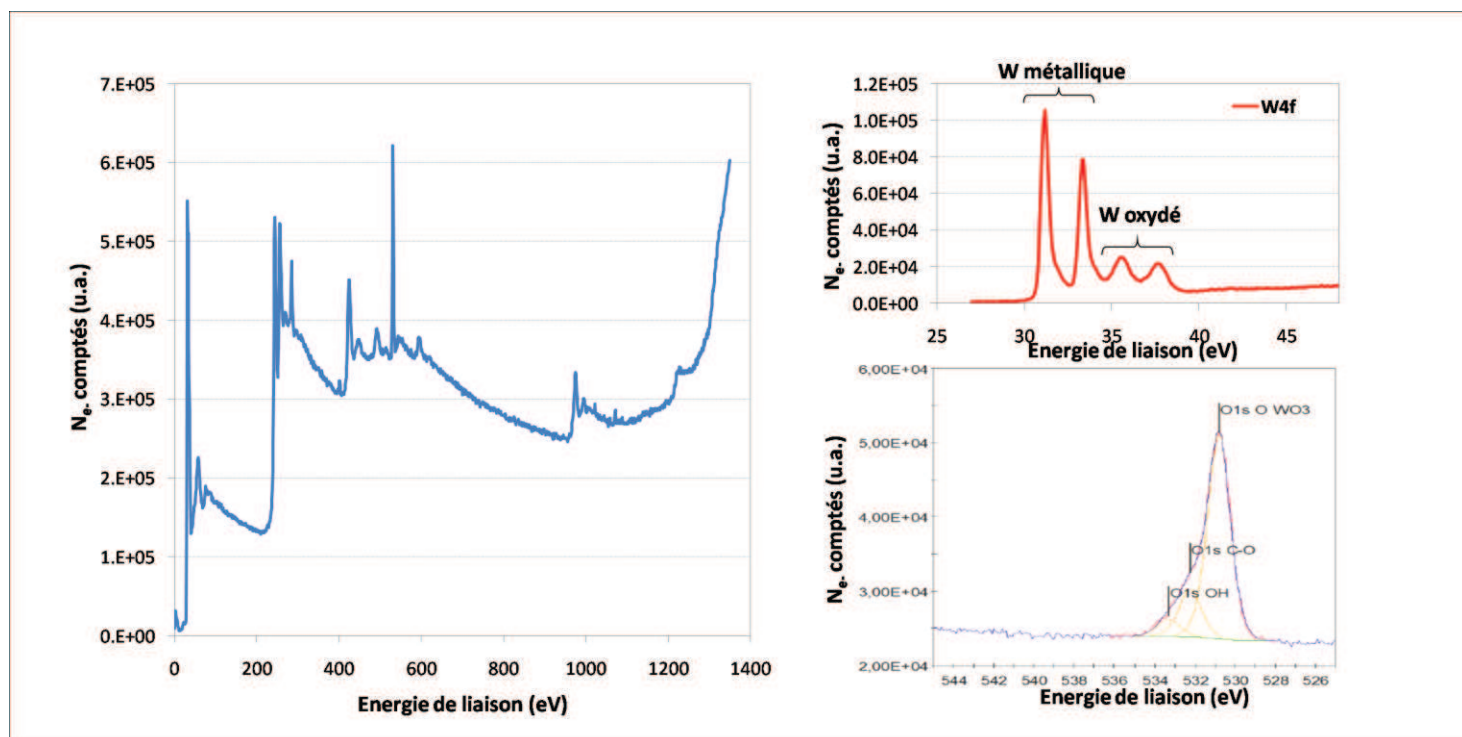


Figure III-16 : Exemple de spectre global XPS obtenu pour un échantillon vierge de W. Les graphes W4f et O1s correspondent à des zooms des zones du spectre global.

L'aire des pics permet d'effectuer une analyse semi-quantitative des éléments présents. Le rapport du pourcentage atomique de l'oxygène lié au W et du tungstène oxydé, obtenu à partir de l'aire sous les pics O1S (dI_{O1s-WO_3}) et W4f oxydé (dI_{W4fox}) présentés dans la Figure III-16, donne alors accès à la stœchiométrie de l'oxyde. De plus, en réalisant des analyses à deux angles d'incidence ($\theta_1=90^\circ$ et $\theta_2=50^\circ$), la profondeur d'analyse varie. Deux spectres différents sont obtenus puis comparés (Figure III-17).

La proportion de W oxydé détecté augmente par rapport à celle de W métallique lorsque l'angle d'incidence diminue. Il est alors possible d'estimer l'épaisseur de l'oxyde en comparant les intensités des pics aux deux angles.

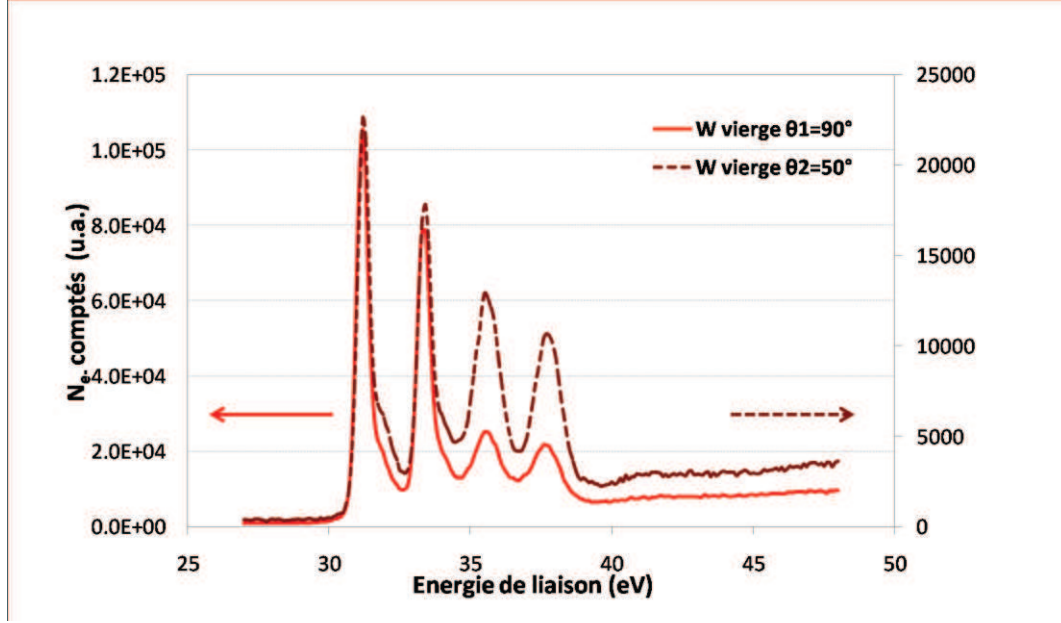


Figure III-17 : Spectre W4f d'un échantillon vierge de W analysé à $\theta_1=90^\circ$ et $\theta_2=50^\circ$.

En effet, l'intensité du pic provenant d'une épaisseur sondée dz s'exprime selon la formule suivante :

$$dI_W(\theta) = \frac{\Phi N_W A T \sigma_W}{\sin \theta} \int_a^b e^{\frac{-z}{\lambda_W \sin \theta}} dz \quad (\text{III. e15})$$

Avec dI_W , l'aire du pic correspondant W métallique, Φ , le flux de photons, N_W la densité du tungstène, A , l'aire analysée, T , un facteur de transmission, σ_W , la section efficace de photoémission des électrons, θ , l'angle de détection des photoélectrons par rapport à la surface, z , l'épaisseur analysée et λ_W , le libre parcours moyen des électrons dans le tungstène en $\text{\AA}$. Le rapport des aires des pics détectés selon deux angles d'incidence (θ_1 et θ_2) du faisceau permet d'obtenir d , l'épaisseur de l'oxyde selon la formule suivante :

$$d = \frac{\lambda_i}{\left(\frac{1}{\sin \theta_2} - \frac{1}{\sin \theta_1}\right)} \cdot \ln \left(\frac{I_W(\theta_1)}{I_W(\theta_2)} \right) \quad (\text{III.e16})$$

1.2.5. Les techniques de microscopie

Deux techniques ont été utilisées au cours de cette étude pour mettre en évidence les changements de morphologie induits par l'implantation : la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais « Scanning Electron Microscopy ») et la microscopie à force atomique (ou AFM acronyme de « Atomic Force Microscopy »). Ces deux techniques sont décrites dans les paragraphes suivants.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Principe

Lorsqu'un faisceau d'électrons rencontre une surface, plusieurs phénomènes se produisent [144]. La Figure III-18 illustre ces différents phénomènes, et plus particulièrement les phénomènes d'intérêt pour la microscopie MEB et l'observation de la morphologie de la

surface. La détection des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires synchronisée au balayage point par point de la surface permet d'en obtenir une image à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Ainsi les électrons rétrodiffusés donnent un contraste chimique de l'échantillon alors que l'émission des électrons secondaires est plus sensible à la morphologie de la surface. La détection des rayons X (EDS) permet, quant à elle, d'obtenir une information sur la composition chimique et peut compléter les analyses par la technique XPS. Cependant les mesures par EDS sondent une épaisseur de matériau bien plus importante (typiquement le volume sondé est de $1\text{ }\mu\text{m}^3$) que celle observée en XPS, elles donnent donc des informations différentes complémentaires.

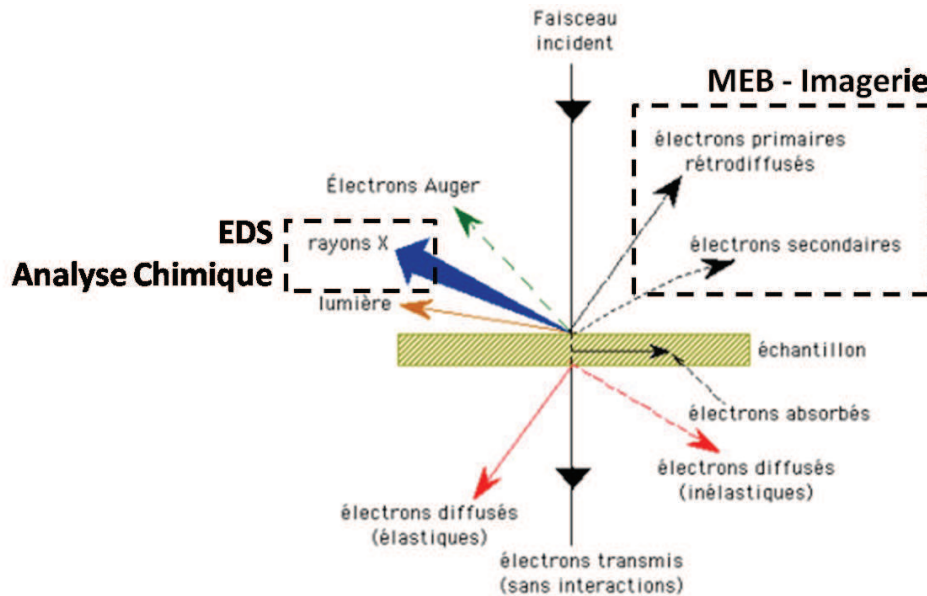


Figure III-18 : Schéma de principe des interactions électrons-matière.

Dispositif expérimental

Le dispositif disponible au laboratoire du GREMI est un MEB SUPRA 40 de la marque ZEISS. Il est muni d'un canon à électron à effet de champ (FEG), fonctionne sous un vide poussé et permet d'atteindre des tensions d'accélération de 100V à 30 kV. Les images présentées pour cette étude sont majoritairement obtenues avec une tension de 5kV et ont une résolution de l'ordre de 10 nm.

Microscopie à Force Atomique (AFM)

Principe

L'AFM est basée sur les forces d'interaction entre les atomes d'une pointe fine (dont le rayon de courbure est de l'ordre de 5 à 20 nm) et ceux de la surface étudiée. Ces forces sont de différentes natures (Van der Waals, électrostatiques, magnétiques, ...) et permettent d'obtenir la topographie ou les propriétés (magnétiques par exemple) de la surface à l'échelle locale. Les forces d'interaction mises en jeu, ici, les forces de Van der Waals, dépendent des propriétés physico-chimiques des matériaux (pointe et échantillon), de l'environnement, et de la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon. La variation des forces en fonction de la position de la pointe à la surface engendre un mouvement de la pointe qui est fixée sur un levier. La

réflexion d'un laser, pointé sur l'extrémité du levier, sur un détecteur composé de plusieurs photodiodes permet de mesurer les variations de position de la pointe par rapport à la surface. Le système de mesure (laser, levier et pointe) est placé sur un dispositif équipé de transducteurs piézoélectriques permettant de déplacer la pointe sur la surface de manière très précise (de l'ordre de l'angström). La Figure III-19.a présente le schéma de principe de la technique AFM. Le mode de fonctionnement utilisé dans cette étude est appelé mode « tapping ». La pointe oscille au dessus de la surface et entre en contact par intermittence avec celle-ci ce qui permet de limiter son endommagement. La fréquence d'oscillation de la pointe est fixée et la distance entre la pointe et la surface est adaptée à chaque instant pour maintenir une amplitude constante, comme illustré sur le schéma de la Figure III-19.b Le mouvement du système piezoélectrique en hauteur (z) est enregistré en fonction du déplacement de la pointe en x et y pour déterminer précisément la morphologie de la surface.

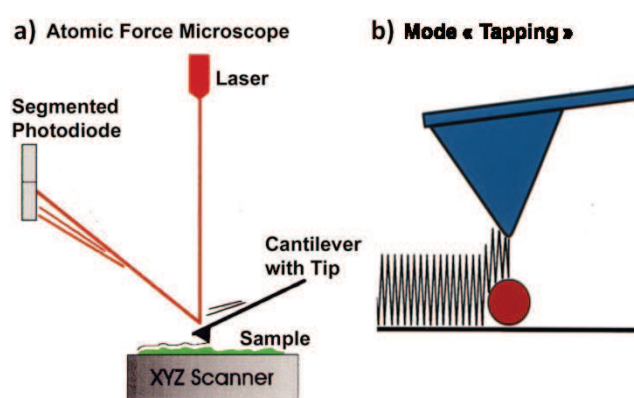


Figure III-19 : Schéma de principe AFM (a) du mode « tapping » (b)

Dispositif expérimental

L'observation de la topographie des surfaces par AFM en mode « tapping » est effectuée au laboratoire ICMN, à Orléans. L'AFM utilisé est le modèle Nanoscope III de la marque Bruker, dont la photographie est présentée dans la Figure III-20 [145].

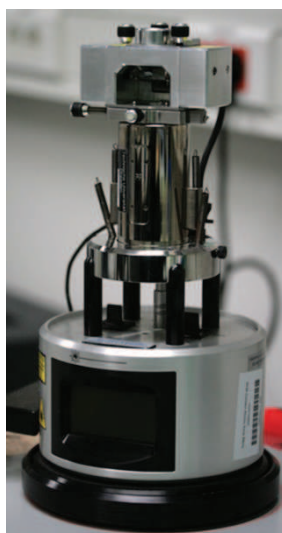


Figure III-20 : Photographie du dispositif Nanoscope III de la marque Bruker de l'ICMN.

Traitement des données

Le déplacement de la pointe dans le plan de la surface permet d'obtenir des images dont le contraste dépend de la topographie de la surface. Les images obtenues sont traitées avec le logiciel Gwyddion, qui permet de créer une visualisation en 3 dimensions de la surface et de son relief. Cette méthode est complémentaire du MEB car elle permet de donner la valeur de la hauteur des reliefs présents à la surface.

2. Qualité des échantillons de tungstène

2.1. Caractéristiques des échantillons commerciaux

Les échantillons utilisés pour cette étude sont des pièces de tungstène poly-cristallin de 7 x 7 mm² et d'une épaisseur de 300 µm. Les échantillons proviennent de deux fournisseurs : Goodfellow et Neyco. Pour chacun, la pureté nominale est donnée comme étant supérieure à 99,95 % massique. Les méthodes de fabrication diffèrent d'un fournisseur à l'autre. Ainsi, les échantillons fournis par Goodfellow sont des feuilles de tungstène laminées à l'épaisseur voulue puis découpées. Ceux fournis par Neyco sont des feuilles de tungstène obtenues par frittage puis découpées. Après préparation au laboratoire, l'état initial des échantillons discuté ci-après ne montre pas de différence détectable entre les différents lots d'échantillons par nos moyens de caractérisation.

2.2. Préparation

2.2.1. Polissage

Les échantillons sont fournis polis « miroir » sur une des faces. Cependant, les premières observations au MEB n'étant pas satisfaisantes (image a de la Figure III-22), un second polissage est effectué au laboratoire.

Ce polissage se déroule en plusieurs étapes : un polissage grossier à l'aide de disques de polissage de carbure de silicium (SiC) de différentes granulométries, puis un polissage fin réalisé à l'aide de pâtes diamantées comportant des grains de différents diamètres. Le Tableau III-1 décrit les différentes étapes de décapage et de polissage et le matériel utilisé.

Tableau III-1 : Description des étapes de décapage et de polissage pour obtenir le poli miroir des échantillons de tungstène à implanter

Etape	Matériel	Lubrifiant	Temps
Décapage 1	Disque SiC 300 grains.mm ²	Eau	10 à 15 minutes
Décapage 2	Disque SiC 600 grains.mm ²	Eau	10 à 15 minutes
Décapage 3	Disque SiC 1000 grains.mm ²	Eau	10 à 20 minutes
Polissage 1	Tapis + pâte 6 µm	Eau + RBS*	10 à 15 minutes
Polissage 2	Tapis + pâte 3 µm	Eau + RBS	10 à 15 minutes
Polissage 3	Tapis + pâte 1 µm	Eau + RBS	10 à 15 minutes
Polissage 4	Tapis + liquide 1/10 µm	Eau + RBS	20 minutes

*RBS : Le RBS est un agent lubrifiant commercial.

2.2.2. Recuit

Avant toutes les implantations, les échantillons subissent un traitement thermique qui permet d'éliminer la majeure partie des défauts natifs et des défauts créés lors du polissage. Ce procédé, éprouvé par P.-E. Lhuillier au cours de sa thèse [33], est décrit dans ce paragraphe.

Les recuits sont effectués dans un four à bombardement électronique développé au laboratoire du CEMHTI. Les échantillons sont déposés dans une enceinte sous vide, sur un porte-échantillon constitué d'un support en molybdène et d'une plaque en tungstène maintenus par des vis en tantale. Le vide résiduel dans l'enceinte est compris entre 10^{-8} et 10^{-7} mbar, avant la mise en route du chauffage. Le porte-échantillon est placé au-dessus d'un filament en tungstène. Un courant d'environ 7 à 8 ampères circule dans le filament qui chauffe et émet des électrons. Puis une tension positive est appliquée au porte-échantillon afin d'induire le bombardement électronique à l'arrière du support des échantillons.

La mesure de la température des échantillons est effectuée grâce à un pyromètre dont la visée est placée sur un échantillon standard de molybdène placé parmi les échantillons. L'émissivité de l'échantillon de Mo de référence est connue et vaut 0,3. Un système de régulation PID alliant la mesure du pyromètre et le contrôle du courant et de la tension appliqués au filament et au porte-échantillon respectivement, permet de programmer les recuits avec des pentes de montée et de descente en température fixes et pour des durées précises. Pour les recuits des échantillons de W polis, la température est maintenue à 1600°C durant une heure. La pente de montée en température est de 60°C/min et le four est ensuite coupé à la fin du recuit ce qui implique que la descente en température est très rapide entre 1600 et 600°C (environ 1 min et 40 secondes, limite de mesure du pyromètre) puis le retour à température ambiante est lent, approximativement deux heures. Il est possible de recuire 5 échantillons à la fois. Les données (température, pression dans l'enceinte et courant appliqué au filament) mesurées durant le recuit sont enregistrées et peuvent être tracées ce qui permet un contrôle du recuit en temps réel. Un exemple est présenté dans la Figure III-21.

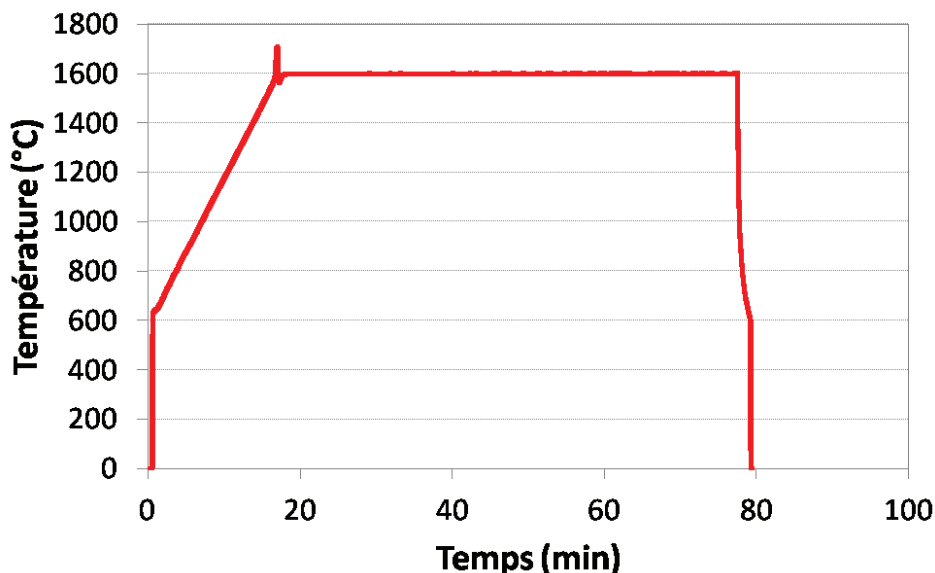


Figure III-21 : Courbes présentant la température en fonction du temps au cours du recuit.

2.3. Caractérisation de l'état initial des échantillons

2.3.1. Morphologie de la surface

Des images des échantillons après chaque étape de la préparation sont présentées dans la Figure III-22 a et b. Ainsi les trois images présentées dans la Figure III-22.a montrent un échantillon tel qu'il est reçu, poli par le fournisseur, un échantillon poli par la méthode présentée dans le paragraphe précédent, et un échantillon qui a subi le processus de préparation complet, i.e. le polissage suivi du recuit. Sur l'échantillon tel qu'il est reçu, des aspérités à la surface sont observées malgré le polissage du fabricant. Une fois polis, les échantillons présentent moins d'aspérités et de reliefs et la forme des grains cristallins est discernable. Enfin le recuit permet de recristalliser la surface à la suite du polissage et l'image MEB correspondante montre les grains et les joints de grain du matériau poly-cristallin. Les grains visibles à la surface ont globalement des largeurs de quelques dizaines à quelques centaines de microns.

Sur certaines images à fort grossissement et seulement sur certains grains, des reliefs particuliers, en pics étagés, apparaissent. Ces reliefs sont observés par AFM et MEB. Les images de ces reliefs sont présentées dans la Figure III-22.b. Les décalages entre les plans de pics sont de l'ordre de 10 à 20 nanomètres (observation des images AFM et MEB), ils ne correspondent donc pas à des plans atomiques. Ces aspérités pourraient en revanche être dues à des contraintes apparues lors de la croissance du grain au cours du recuit. Ces motifs n'étant observés que sur une minorité de grains et d'échantillons, leur influence sur l'évolution de la surface au cours de l'implantation et sur la caractérisation des échantillons est considérée comme négligeable.

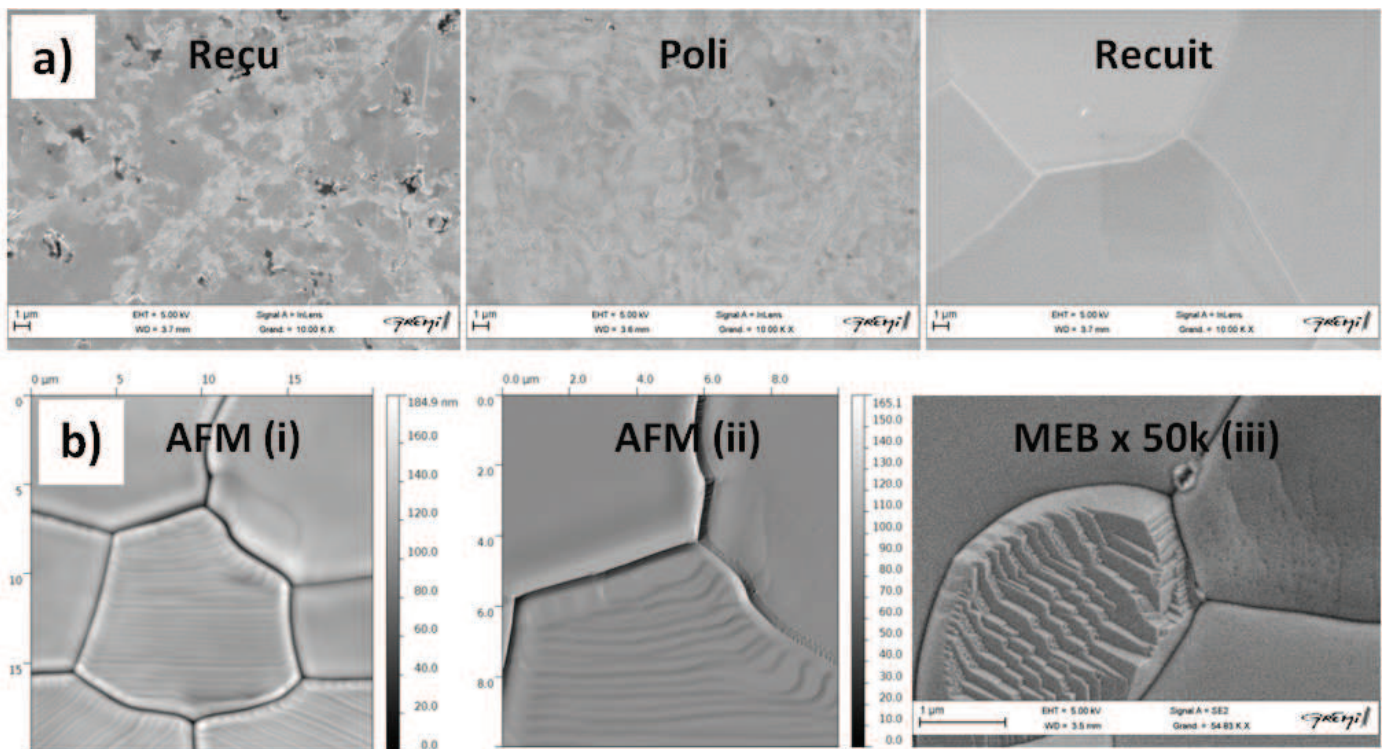


Figure III-22 : a) Images obtenues au microscope MEB avec un grossissement de 10000 montrant l'évolution de l'état de surface des échantillons au cours de la préparation (polissage et recuit). b) Images AFM (i et ii) et MEB (iii) des motifs contraints des grains après recuit.

2.3.2. Composition chimique

Un autre aspect de l'état initial des échantillons est la chimie de la surface. Les mesures réalisées par la technique XPS pour plusieurs échantillons, sont présentées dans la Figure III-23.

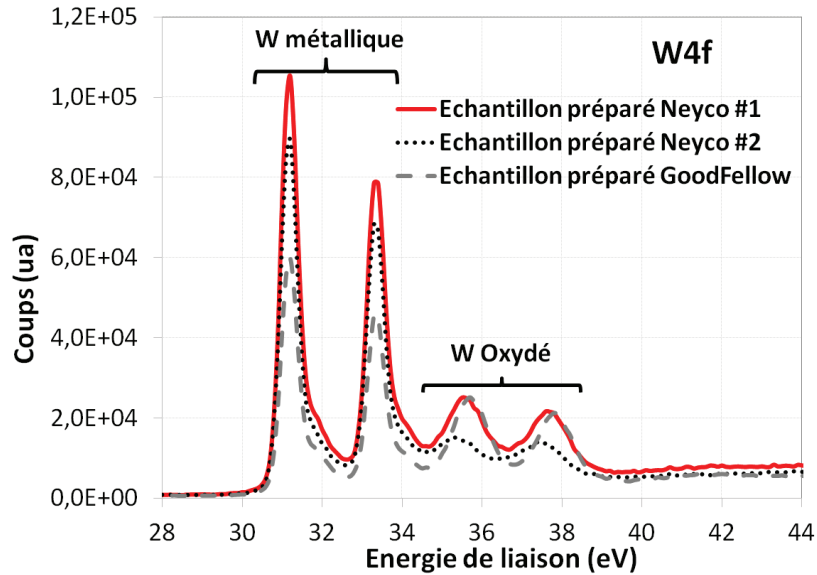


Figure III-23 : Pics XPS W4f pour plusieurs échantillons provenant des 2 fournisseurs.

La présence des quatre pics indique que du tungstène oxydé est détecté. Les pics caractéristiques du W métallique présentent une intensité plus importante que ceux caractéristiques du W oxydé. Le ratio de l'aire des pics O1s de l'oxygène lié au W et W4f du tungstène oxydé est proche de 3 ($\frac{I_{O1s(W-O)}}{I_{W4f(Oxyd\acute{e})}} \approx 3$). Il est donc probable que l'oxyde identifié soit sous la forme WO_3 . C'est par ailleurs, l'oxyde le plus commun du W, à partir duquel est produit le W pur [146]. Le ratio de l'aire des pics du W oxydé et du W métallique paraît différente d'un échantillon à l'autre, l'épaisseur de l'oxyde est donc probablement variable. Cette épaisseur a été déterminée pour plusieurs échantillons. Elle est de l'ordre de 3 à 4 nm, ce qui correspond à une couche d'oxyde natif. La présence de cet oxyde sera donc prise en compte dans l'interprétation des résultats des implantations.

2.3.3. Défauts lacunaires initiaux

La Figure III-24 présente les courbes S(E), W(E), S(W) et Ps(E) obtenues pour un échantillon de W brut et un échantillon de W poli et recuit.

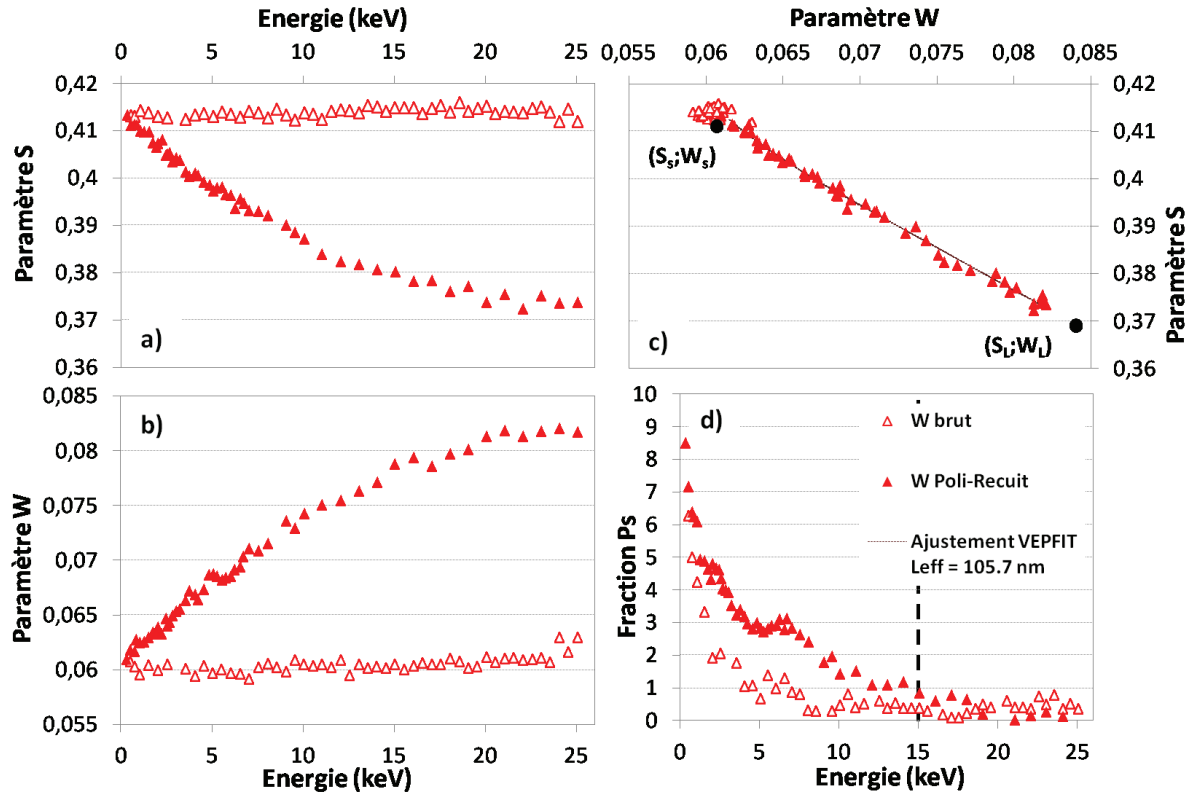


Figure III-24 : Graphiques présentant les courbes $S(E)$ (a), $W(E)$ (b) et $Ps(E)$ (d) pour un échantillon de tungstène brut et un échantillon préparé (poli et recuit).

De manière générale, les paramètres S et W varient de manière opposée alors que l'énergie des positons incidents augmente. La diminution de l'annihilation avec des électrons de faible moment cinétique (S) s'accompagne de l'augmentation de l'annihilation avec ceux de fort moment cinétique (W).

Les paramètres S et W de l'échantillon brut ne varient pas sur l'ensemble de la zone sondée. Il ne montre donc qu'un seul point $S(W)$ et par conséquent qu'un seul état d'annihilation possible pour les positons. Une telle évolution des paramètres S et W indique que la longueur de diffusion des positons dans ces échantillons non recuits est très courte. L'échantillon brut peut donc être considéré comme saturé d'un type de défauts (un point S_{Vx} ; W_{Vx}) qui piègent les positons et qui sont induits par le procédé de fabrication.

Les données obtenues pour l'échantillon préparé sont ajustées à l'aide du logiciel VEPFIT, présenté dans le paragraphe III.1.2.1. Une seule droite suffit pour ajuster les points de mesure $S(W)$. Cela signifie que la zone sondée de l'échantillon peut être modélisée par une couche homogène dans laquelle les positons s'annihilent selon deux états : celui de la surface (modélisé par le point $(S_s ; W_s)$) et celui en profondeur (modélisé par le point $(S_l ; W_l)$). La longueur effective de diffusion déterminée à l'aide du logiciel est de 105.7 nm pour cette couche. Cette valeur se situe dans la limite des longueurs de diffusion rapportées dans la littérature pour le W cristallin vierge de défaut (80 à 140 nm) [113,141]. Les valeurs des caractéristiques S et W obtenues par l'ajustement sont indiquées par les ronds pleins sur le graphe (c). Les valeurs obtenues, 0.369 et 0.084 respectivement pour S_l et W_l , sont proches de celles obtenues par P.-E. Lhuillier à la suite de son étude de l'élimination des défauts natifs dans les échantillons de W polycristallins (0.367 ; 0.0844) [33]. Les courbes $S(E)$, $W(E)$ et $S(W)$ et leur ajustement

permettent de considérer l'échantillon poli et recuit comme vierge de défaut du point de vue de l'analyse par spectroscopie d'annihilation des positons.

Le graphe d) de la Figure III-24 montre l'évolution de la fraction de Ps réémise par les échantillons en fonction de l'énergie. Celle-ci tombe à 0% à environ 7,5 keV dans le cas de l'échantillon commercial et à 15 keV pour l'échantillon poli et recuit. L'émission des positroniums est corrélée à la diffusion des positons qui ne s'annihilent pas dans le réseau mais ressortent de la surface. Lorsque la profondeur d'implantation des positons augmente, i.e. l'énergie du faisceau incident augmente, la probabilité qu'un positon diffuse vers la surface diminue et la fraction de positronium réémis tend vers 0. A partir de 15 keV, la profondeur moyenne d'implantation des positons est de l'ordre de 120 nm, au-delà de cette profondeur, les positons diffusant dans le tungstène ne peuvent pas retourner vers la surface sans s'annihiler dans le réseau, cela est dû à la longueur de diffusion intrinsèque des positons dans le W qui vaut environ 110 nm (cf paragraphe III.1.2.1 [29,109,110]). Dans le cas présent, la fraction de positronium réémis élevée pour une énergie inférieure à 15 keV pour l'échantillon poli et recuit signifie que les positons diffusent sans être piégés dans le réseau, i.e. l'échantillon ne comporte pas de défauts alors que l'échantillon commercial en comporte de nombreux. Cette évolution du Ps confirme les résultats précédents obtenus par l'analyse des paramètres S et W.

Tous les échantillons ont été préparés de la même façon, cependant certains ont présenté des caractéristiques S(E), W(E) différentes telles que montrées dans les graphes de la Figure III-25.a et b et une fraction de positronium élevée (Figure III-25.d). Les ajustements VEPFIT réalisés sur ces échantillons ont permis de déterminer une longueur de diffusion inférieure à 100 nm. La présence de défauts dans ces échantillons est par conséquent suspectée. Dans ce cas, ce type d'échantillons n'a pas été utilisé pour les expériences et l'analyse DB-PAS de chaque échantillon avant l'implantation est devenue systématique.

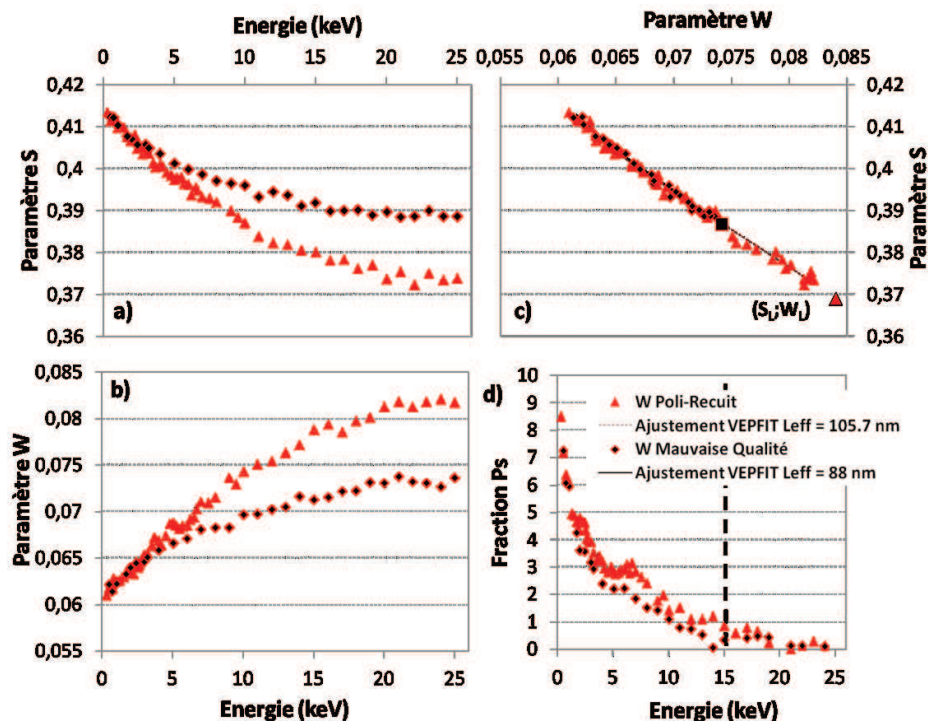


Figure III-25 : Comparaison des caractéristiques S(E) (a), W(E) (b), S(W) (c) et Ps(E) (d) pour deux échantillons polis et recuits avec un échantillon utilisable pour les implantations (triangles) et non utilisable (losanges).

2.3.4. Bilan

L'état initial de chaque échantillon est déterminé avant l'implantation. Globalement, les échantillons préparés (polis et recuits) possèdent des caractéristiques S et W qui correspondent à un réseau cristallin homogène ne comportant pas de lacune, pour lesquels les positons ont une longueur de diffusion comprise entre 100 et 110 nm et présentant une fraction de Ps réémis élevée.

La présence d'un oxyde natif à la surface est mise en évidence par les caractérisations XPS et celui-ci est pris en compte lors des implantations puisque des atomes d'hélium sont susceptibles de s'y implanter.

La surface des échantillons préparés montrent des grains larges de plusieurs centaines de microns et des joints de grains bien définis. Les interactions des atomes implantés avec la surface est théoriquement plus importante qu'avec les joints de grains car la profondeur d'implantation est faible à de telles énergies. Les joints de grains, sont donc supposés n'avoir qu'une faible influence sur l'accumulation de l'hélium puisque leur surface effective est faible vis-à-vis de la surface totale des grains.

3. Résultats des implantations

Cette partie du manuscrit décrit les caractéristiques des échantillons après l'implantation. Les caractéristiques générales des échantillons sont observées après l'implantation et l'influence des paramètres d'implantation tels que la fluence, le flux d'ions, l'énergie incidente des ions et la température de la surface pendant l'implantation est étudiée.

Une série d'implantation a été réalisée sur un lot d'échantillons polis et recuits dont les états initiaux n'ont pas été mesurés par PAS. Cette série est utilisée pour l'étude de l'influence de la fluence (III.3.2.1) mais les résultats de cette série d'implantation sont discutés en tenant compte de l'incertitude sur les états initiaux. Pour les autres études, les caractéristiques S et W mesurées après l'implantation par DB-PAS sont comparées à celles mesurées à l'état initial. Ainsi les résultats présentés dans les paragraphes suivants seront sous la forme des courbes S(E), W(E) et Ps(E) en affichant l'état initial moyen du groupe d'échantillons étudiés. Dans certains cas et pour observer plus finement les tendances, les résultats pourront également être présentés sous la forme de variation de $\Delta S/S$ et de $\Delta Ps/Ps$, i.e. la différence relative entre l'état final et l'état initial moyennée sur une gamme d'énergie des positons (2 à 4 keV) pour un seul et même échantillon. Cette gamme est choisie pour correspondre aux couches proches de la surface à une faible énergie des positons (0 à 15 nm) mais au-delà de la valeur pour laquelle une partie des positons implantés sont réémis de la surface sans être thermalisés (ce sont les positons épithermiques, réémis très facilement par la surface pour une énergie des positons inférieure à 2 keV).

3.1. Caractéristiques générales après l'implantation

Les images de microscopie présentées dans la Figure III-26 montrent la morphologie de la surface de certains échantillons après qu'ils ont été implantés dans différentes conditions.

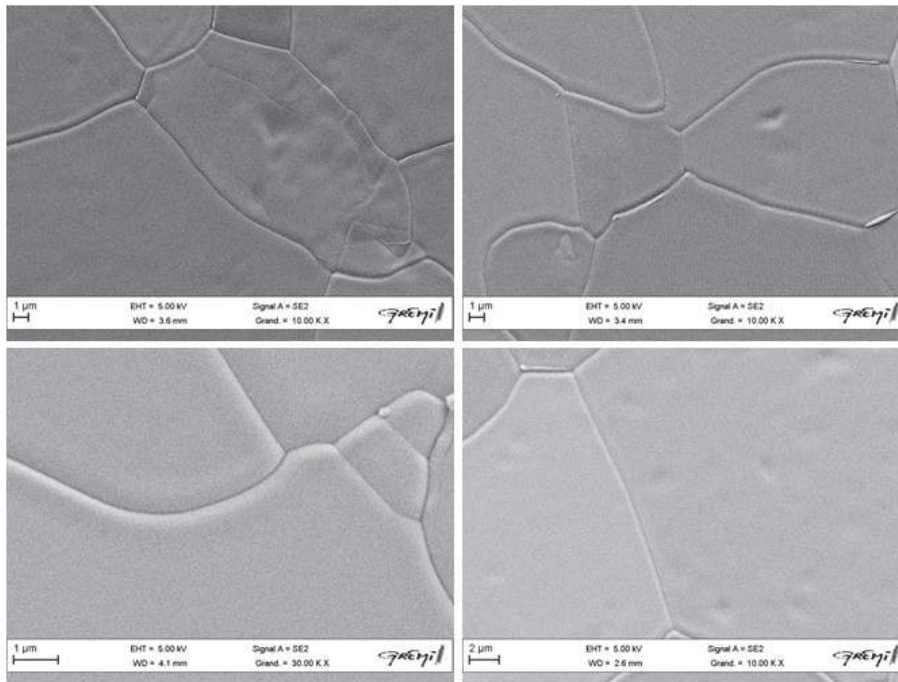


Figure III-26 : Image MEB d'échantillons implantés

Globalement, aucun relief spécifique n'apparaît à la surface suite à l'implantation. L'état de surface reste inchangé aux échelles explorées.

Les spectres XPS d'un échantillon implanté et son état initial sont présentés dans la Figure III-27.

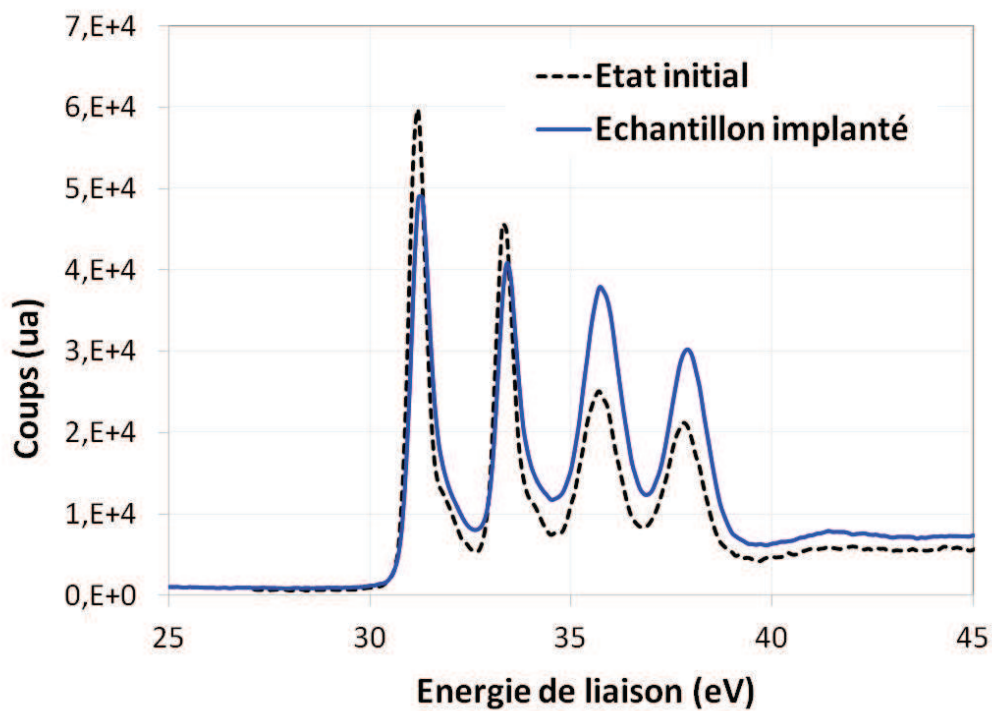


Figure III-27 : Spectre XPS présentant les pics caractéristiques du W métallique et du W oxydé de l'état initial et après implantation.

La variation d'intensité des pics en XPS est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique considérée à la surface. Sur ce graphique, il apparaît que les pics correspondant au tungstène oxydé croissent par rapport à ceux qui correspondent aux liaisons métalliques (W-W). Cela signifie que la proportion d'oxyde à la surface augmente légèrement. Des mesures XPS sont effectuées sur le même échantillon incliné à 40° et permettent de déterminer que l'épaisseur de l'oxyde est de l'ordre de 4 nm, alors qu'il n'est que de 3 nm avant implantation. Cela signifie que l'implantation ne modifie pratiquement pas l'état chimique de la surface. L'oxyde natif, par contre est à prendre en compte car une partie de l'hélium est susceptible de s'implanter dans cet oxyde plutôt que dans le tungstène métallique.

Le graphique de la Figure III-28 ainsi que le Tableau III-2 présentent l'évolution de la fraction de positronium pour des échantillons dont l'épaisseur de l'oxyde est déterminée par l'analyse XPS. Cette étude cherche à montrer s'il existe une corrélation entre le taux de piégeage des positons et la présence de l'oxyde.

Le graphique montre que la fraction de positronium diminue de manière importante après l'implantation. Mills et al. et Lynn [142,143], ont présenté des résultats montrant que la surface oxydée d'un métal engendrait une émission de positronium plus importante qu'une surface « propre ». i.e. sans oxyde. Dans le cas présent, cela n'est pas vérifié car l'échantillon GoodFellow #1 voit l'épaisseur de son oxyde augmenter alors que la fraction de positronium réémis mesurée sur l'échantillon après implantation est bien plus faible que celle mesurée à l'état initial. D'autres comparaisons montrent que l'épaisseur d'oxyde et la fraction de positronium ne peuvent pas être corrélées. Par exemple, les échantillons Neyco#1 (à l'état initial) et GoodFellow#1 (implanté) ont une épaisseur d'oxyde égale et des courbes Ps(E) très différentes, pour autant, GoodFellow#1 et GoodFellow#2 présentent des courbes Ps(E) équivalentes avant et après implantation alors que l'épaisseur de l'oxyde varie de 3 nm de l'un à l'autre à l'état final. Cela signifie que la présence de l'oxyde de faible épaisseur n'est pas le facteur influant sur la variation du taux de positronium. La variation du positronium peut donc bien être attribuée à l'évolution du piégeage des positons dans le matériau et à la présence de défauts formés par l'implantation d'hélium.

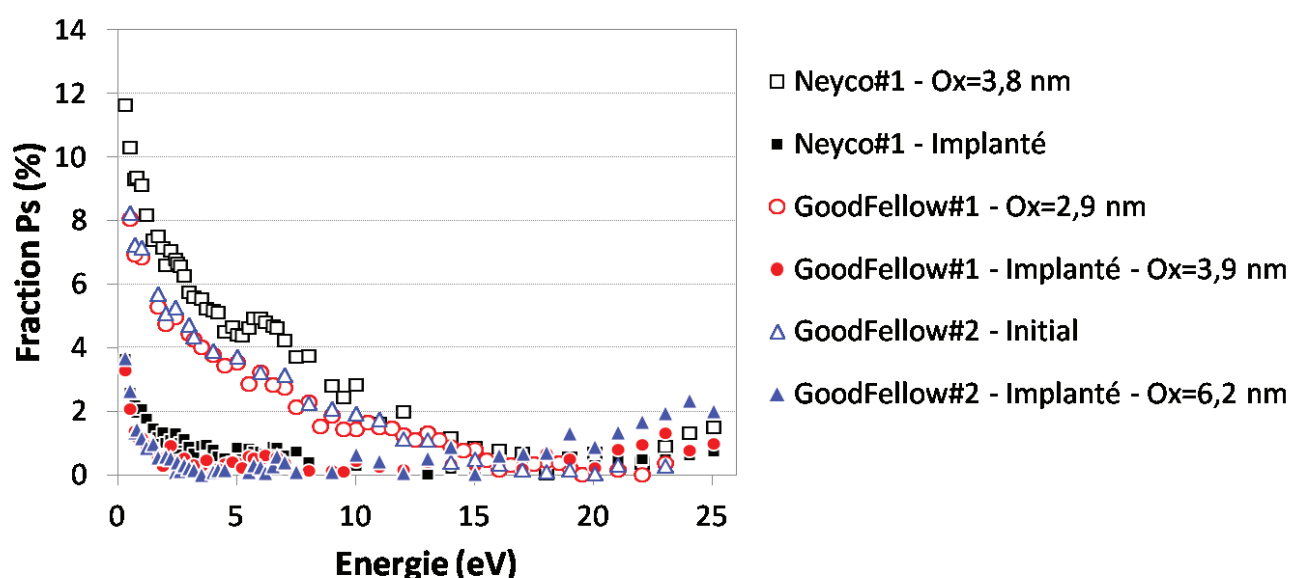


Figure III-28 : Graphique présentant l'évolution de la fraction de positroniums réémis par la surface pour plusieurs échantillons implantés et leur état initial.

Tableau III-2 : Comparaison des fractions de Ps mesurées à 2 keV et de l'épaisseur de l'oxyde pour trois échantillons avant et après l'implantation

	Fraction de Ps à 2 keV (%)	Epaisseur Oxyde (nm)
Neyco #1 (initial)	6.59	3.8
Neyco #1 (implanté)	1.00	-
GoodFellow #1 (initial)	4.75	2.9
GoodFellow #1 (implanté)	0.48	3.9
GoodFellow #2 (initial)	5.09	-
GoodFellow #2 (implanté)	0.58	6.2

Globalement, et cela sera observé dans les paragraphes suivants, l'implantation engendre une diminution de la fraction de positronium réémis. Cela peut signifier une variation de la morphologie de surface qui se traduirait par une rugosité plus élevée. En effet il a été montré par Vehanen et al. qu'une surface métallique pulvérisée par de l'argon à des énergies de plus en plus importantes présentait une fraction de positronium décroissante [150]. Dans le cas présent aucune pulvérisation n'est envisagée puisque l'énergie des ions est supposée insuffisante pour déplacer les atomes de tungstène, par ailleurs, aucun endommagement n'est observé par MEB ni par AFM. L'évolution de la réémission d'une fraction de positronium n'est donc pas perturbée par une éventuelle rugosité de la surface.

Conclusion

Finalement, la diminution du taux de Ps réémis semble pouvoir être corrélée uniquement à l'augmentation du taux de piégeage des positons qui peut s'expliquer par la formation de défauts proches de la surface durant l'implantation de l'hélium. L'oxyde natif mis en évidence par les analyses XPS des échantillons à l'état initial semble croître légèrement durant l'implantation cependant, son épaisseur ne semble pas influencer sur les variations du taux de positronium réémis. Enfin, les techniques de microscopie n'ont pas mis en évidence de défauts formés à la surface au cours de l'implantation, comme ce qui est prévu. Cela indique que l'accumulation d'hélium, dans la gamme de fluences incidentes parcourue pour cette étude, n'induit la formation de défauts lacunaires qu'à très petite échelle sous la surface.

3.2. Influence des paramètres expérimentaux

L'énergie de référence choisie pour les implantations réalisées durant cette étude est de 320 eV. Cependant des expériences ont également été réalisées à 120 et 520 eV. Les fluences incidentes sur les échantillons vont de 5×10^{14} à 5×10^{17} He.cm⁻², pour des flux allant de 5×10^{11} à 2×10^{14} He.cm⁻².s⁻¹. Enfin la gamme de température étudiée s'étend de -100 à +600 °C. Les analyses des échantillons implantés dans ces différentes conditions sont présentées dans cette partie.

3.2.1. Rôle de la fluence incidente

Cette étude de l'influence du nombre d'atomes d'hélium incidents a été réalisée à température ambiante et pour une l'énergie incidente de 320 eV.

Détermination de la fluence implantée

La quantité d'hélium implantée mesurée par NRA est présentée dans la Figure III-29. Du fait de la grande mobilité de l'hélium dès les températures les plus faibles (dès 5 K [47]), la durée de conservation des échantillons avant l'analyse NRA peut avoir un impact sur la fluence effective mesurée. Pour des raisons de disponibilité des outils de caractérisation, l'intervalle de temps entre l'implantation et l'analyse (Δt) est variable. Pour cette raison, les séries de mesures sont libellées en fonction du Δt entre l'implantation et l'analyse et, pour l'une d'elle, la mention (50/50) signifie que l'implantation a été réalisée avec une proportion de 50% d'hélium 3 et 50% d'hélium 4. Il s'agit également de cette même série d'échantillon dont l'état initial n'est pas vérifié en PAS (cf paragraphe III.2.3). La fluence implantée ou retenue est rapportée à la fluence incidente ou attendue, i.e. le nombre d'ions ayant impacté la surface.

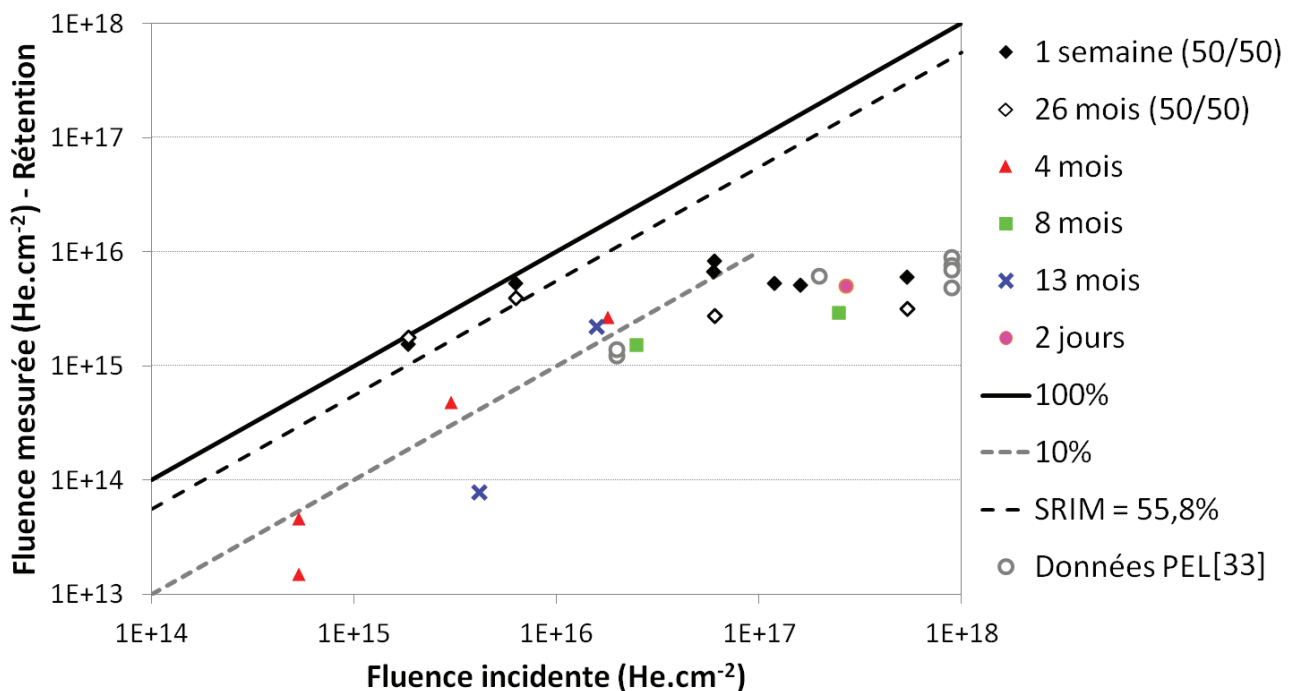


Figure III-29 : Graphique présentant la fluence mesurée par NRA en fonction de la fluence incidente pour des séries d'implantation à 320 eV pour lesquelles le délai entre l'implantation et l'analyse est variable. La mention (50/50) signifie que l'implantation de ces échantillons a été réalisée avec 50% d'hélium 3 et 50% d'hélium 4 et l'état initial de ces échantillons n'a pas été vérifié au PAS, la série à 26 mois correspond à une seconde mesure de certains échantillons analysés à $\Delta t = 1$ semaine. La ligne pleine correspond à 100% d'implantation et la ligne en pointillés correspond à la probabilité d'implantation donnée par SRIM. Les données de P.-E. Lhuillier sont issues de sa thèse[33]. Les flux d'ions utilisés s'étendent de 10^{12} à 10^{15} He.cm⁻².s⁻¹.

Malgré une certaine dispersion des valeurs, il apparaît clairement que pour une fluence incidente supérieure à $2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$, la fluence implantée est égale à environ $5 \pm 0,2 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$. Ce phénomène correspond à une saturation du nombre d'atomes d'hélium implanté dans la matrice. Cette caractéristique de l'implantation à des énergies inférieures au seuil de déplacement du tungstène a déjà été mise en évidence par plusieurs expérimentateurs étudiant l'interaction de l'hélium avec du tungstène polycristallin. Au cours de l'étude préliminaire réalisée par P.-E. Lhuillier [48] ce phénomène a été observé pour des implantations à 320 eV avec une limite similaire de l'ordre de 10^{16} He implantés par centimètre carré. Lee et al. [151], quant à eux, l'ont observé pour des implantations réalisées avec un faisceau d'ions He^+ dont l'énergie incidente était de 500 eV, et leur plateau de saturation se situait à une valeur de $2 \text{ à } 3 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$. Cette saturation implique que la matrice, à partir d'une certaine quantité implantée (ou piégée), ne permet plus l'accumulation de l'hélium qui, soit ressort de l'échantillon, soit n'y pénètre pas. Pour justifier ce phénomène, Lee et al. invoquaient la limitation de la croissance des agrégats liée à l'apparition de contraintes mécaniques dans le réseau cristallin. Les atomes ne pouvant plus s'insérer dans les agrégats, ils diffusent au sein de la maille à faible profondeur et désorbent de l'échantillon. Le phénomène de saturation n'est pas pris en compte par le logiciel SRIM qui considère un échantillon renouvelé à chaque impact d'ion. Cette différence de valeur implantée mesurée et calculée peut signifier que l'accumulation de l'hélium dans le tungstène est un phénomène qui participe à la saturation.

A faible fluence incidente ($< 2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$), sur chacune des séries, la fluence implantée croît linéairement. Cependant, le taux de rétention varie d'une série d'échantillon à l'autre. Plusieurs différences expérimentales peuvent expliquer de telles variations.

D'une part, les deux points de mesure réalisés à une fluence incidente de $5,35 \times 10^{14} \text{ He.cm}^{-2}$ pour la série $\Delta t = 4$ mois indiquent qu'il existe une grande dispersion, plutôt inattendue, de la fluence implantée dans des échantillons exposés au plasma lors de la même expérience. Cela peut être dû à une inhomogénéité du plasma. Une telle dispersion avait été également observée par P.-E. Lhuillier à plus haute fluence, comme indiqué par les données affichées sur le graphique de la Figure III-29.

D'autre part, les séries dont le délai (Δt) entre l'implantation et l'analyse est supérieur au mois, sont assujetties à la désorption de l'hélium au cours du temps. En effet, la mesure réalisée après 4 mois pour une fluence incidente de $3 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$ présente un taux de rétention supérieur (16%) à la fluence mesurée pour l'échantillon mesuré avec un délai de 13 mois (2%) et dont la fluence incidente est de $4 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$. Au contraire, des taux d'implantation similaires (environ 14%) sont obtenus pour une fluence incidente de $1,58$ ($\Delta t = 13$ mois) et $1,8 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ ($\Delta t = 4$ mois) alors que la fluence de saturation ne semble pas atteinte. De plus, les mesures NRA effectuées une seconde fois ($\Delta t = 26$ mois) sur les échantillons de la série $\Delta t = 1$ semaine, semblent montrer que la désorption, dans cette gamme de fluences incidentes, n'engendre pas une diminution si importante de la quantité d'hélium retenue malgré plus de 2 ans de conservation des échantillons. L'augmentation de la fluence mesurée pour l'échantillon de la série $\Delta t = 1$ semaine et 26 mois implanté avec une fluence incidente de $1,8 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$, n'est pas significative, elle met en évidence les incertitudes de mesures liées à la technique NRA. La désorption ne peut pas expliquer à elle seule, de telles variations du taux de rétention pour des échantillons implantés avec des fluences incidentes équivalentes mais mesurés avec des délais différents, i.e. peu de variation entre des échantillons implantés à faible fluence incidente et mesurés à $\Delta t = 1$ semaine et 26 mois, alors qu'un échantillon implanté à une fluence incidente équivalente et mesuré après 4 mois présente un taux de rétention de l'ordre de 10%.

L'état initial des échantillons étant inconnu pour les séries $\Delta t = 1$ et 26 mois, la plus haute rétention par rapport aux autres séries dans la même gamme de fluences incidentes et la faible désorption en fonction du temps, pourraient être expliquées par une concentration supérieure de défauts, i.e. de pièges pour les atomes d'hélium. Leur présence entraînerait une accumulation plus rapide et plus efficace de l'hélium que pour des échantillons ne comportant pas de défauts comme les échantillons des séries $\Delta t = 4, 13$ et 8 mois dont l'état initial a été contrôlé selon le protocole vu dans le paragraphe III.2.3.3. En effet, les échantillons ne comportant pas de défauts, i.e. moins de pièges pour l'hélium, présentent une désorption maximale pendant l'implantation jusqu'à ce que l'accumulation de l'hélium engendre la formation de défauts par le phénomène de « self-trapping » (cf chapitre I.2.2.2). La présence de défauts à l'état initial permet rapidement l'apparition de la saturation car l'accumulation de l'hélium dans les pièges est plus efficace que dans un réseau parfait. Cette hypothèse peut éventuellement expliquer la fluence implantée plus élevée à une fluence incidente de 10^{16} He.cm⁻² pour l'échantillon de la série $\Delta t = 1$ semaine, dont l'état initial n'est pas connu.

Pour une fluence incidente supérieure à 2×10^{16} He.cm⁻², i.e. au niveau du plateau de saturation, les échantillons ré-analysés après 26 mois, présentent une fluence mesurée équivalente à l'échantillon dont $\Delta t = 8$ mois. Il apparaît donc que quel que soit l'état initial, l'état atteint à la saturation est équivalent pour tous les échantillons et l'hélium y est efficacement piégé.

Pour conclure sur cette série d'analyses NRA, il est important de noter que la fluence implantée limite de 10^{16} He.cm⁻² n'a pu être dépassée lors de nos implantations. Il peut être aussi souligné que la rétention de l'hélium et sa désorption au cours du temps dépendent en partie de l'état initial des échantillons. L'analyse par NRA montre qu'une fraction des atomes d'hélium implantés sont fortement piégés dans la matrice cristalline dans des complexes He-défauts et que les autres sont très mobiles et peuvent éventuellement désorber de l'échantillon.

Mise en évidence des défauts lacunaires

La variation de la fraction de positronium observée par DB-PAS, est présentée dans les graphes de la Figure III-30. Lorsque la fluence incidente est faible et augmente progressivement, la fraction de positronium diminue progressivement jusqu'à devenir nulle quand la fluence incidente de 2×10^{16} He.cm⁻² est atteinte. La diminution du taux de Ps réémis (l'augmentation du facteur $\Delta Ps/Ps$) signifie que le taux de piégeage des positons augmente et le nombre de défauts est de plus en plus important. Cette évolution donne une information sur l'évolution de la concentration des défauts plutôt que sur leur type. Lorsque la saturation en hélium est atteinte, la majorité des positons sont piégés dans les défauts lacunaires formés et ne peuvent pas être réémis sous forme de Ps, la fraction devient donc pratiquement nulle.

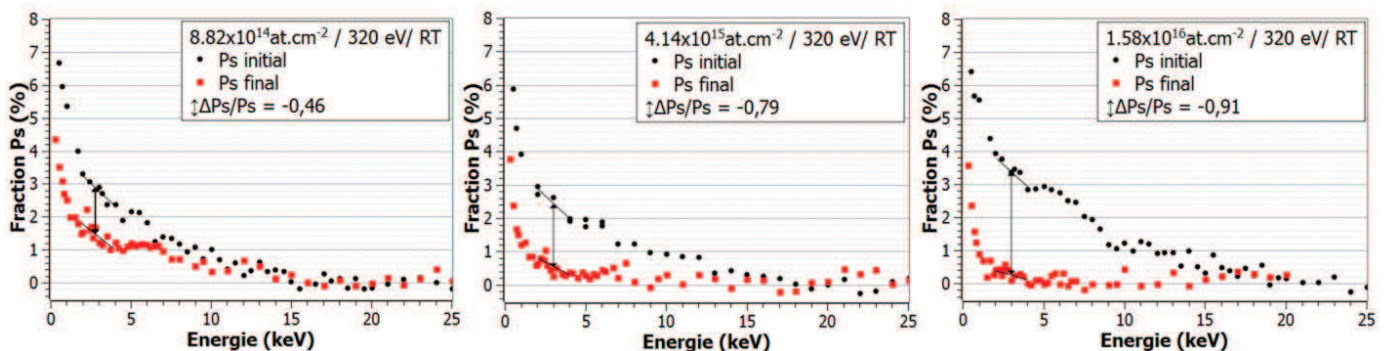


Figure III-30 : Evolution de la fraction de positronium en fonction de l'énergie incidente des positons pour trois fluences incidentes inférieures à 2×10^{16} He.cm⁻² et des flux de 10^{12} He.cm⁻².s⁻¹ avec $E_{He} = 320$ eV et à température ambiante.

Les caractéristiques $S(E)$ d'échantillons implantés à plusieurs fluences incidentes sont présentées dans les graphes de la Figure III-31.

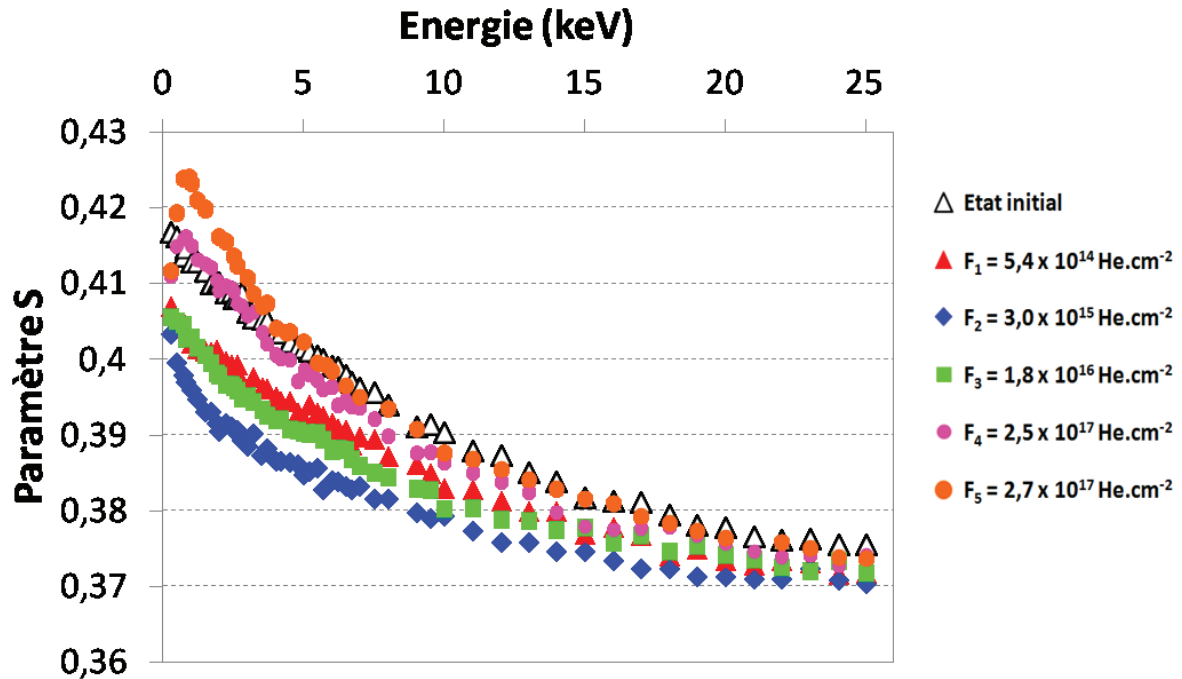


Figure III-31 : Evolution du paramètre S en fonction de l'énergie du faisceau de positons pour des fluences incidentes comprises entre 5×10^{14} et $2,7 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ avec $E_{\text{He}} = 320 \text{ eV}$ et à température ambiante. Pour tous ces échantillons, $\Delta t = 1$ semaine entre l'implantation et l'analyse DB-PAS.

L'évolution du paramètre S en fonction de l'énergie des positons est présentée comparée à l'état initial des échantillons pour plusieurs fluences incidentes. Pour une énergie des positons supérieure à 20 keV, les valeurs du paramètre S de chaque échantillon sont proches de celle de l'état initial, cela signifie que les modifications de la structure des échantillons ne dépassent pas les 200 premiers nanomètres sous la surface. Il apparaît sur les courbes $S(E)$ que les variations majeures se situent pour des énergies des positons comprises entre 0 et 5 keV. A 5 keV, la profondeur moyenne de pénétration des positons est de l'ordre de 25 nm sous la surface du tungstène (cf Figure III-1), cela confirme que les défauts formés se situent globalement dans les 50 nm sous la surface en tenant compte de l'élargissement du profil d'implantation Makhovien. Ceci coïncide avec les mesures de profils d'implantation d'hélium réalisées en utilisant la technique NRA par P.-E. Lhuillier. Il avait montré que, pour cette énergie incidente des ions (320 eV), la profondeur de pénétration des atomes d'hélium n'excédait pas la limite de résolution du dispositif soit 35 nm [44,146]. Enfin, les caractéristiques $S(E)$ de chaque échantillon à la plus faible énergie du faisceau de positons (0,3 keV) se rejoignent en un seul et même point. Cela signifie que les surfaces de tous les échantillons sont équivalentes et que ce n'est que sous la surface que l'accumulation d'hélium induit une variation de la structure du tungstène.

L'analyse de ces échantillons par DB-PAS est effectuée une semaine après leur implantation. Par ailleurs, une analyse DB-PAS, réalisée à $\Delta t = 1$ semaine et $\Delta t = 6$ mois a montré que les caractéristiques d'annihilation des positons dans les échantillons implantés ne varient pas au

cours du temps. La désorption éventuelle de l'hélium, ne semble donc pas faire évoluer les défauts formés au cours de l'implantation.

Le paramètre S diminue pour les fluences incidentes inférieures à $2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ puis, lorsque la fluence incidente augmente ($> 2 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$) il devient supérieur à celui de l'état initial dans la gamme d'énergie des positons d'intérêt, i.e. comprise entre 0 et 5 keV. Pour aider à la comparaison des échantillons, les courbes S(W) sont présentées dans les graphiques de la Figure III-32 qui différencient les échantillons implantés à faible fluence ($< 2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ graphique a) et à haute fluence ($> 2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ graphique b).

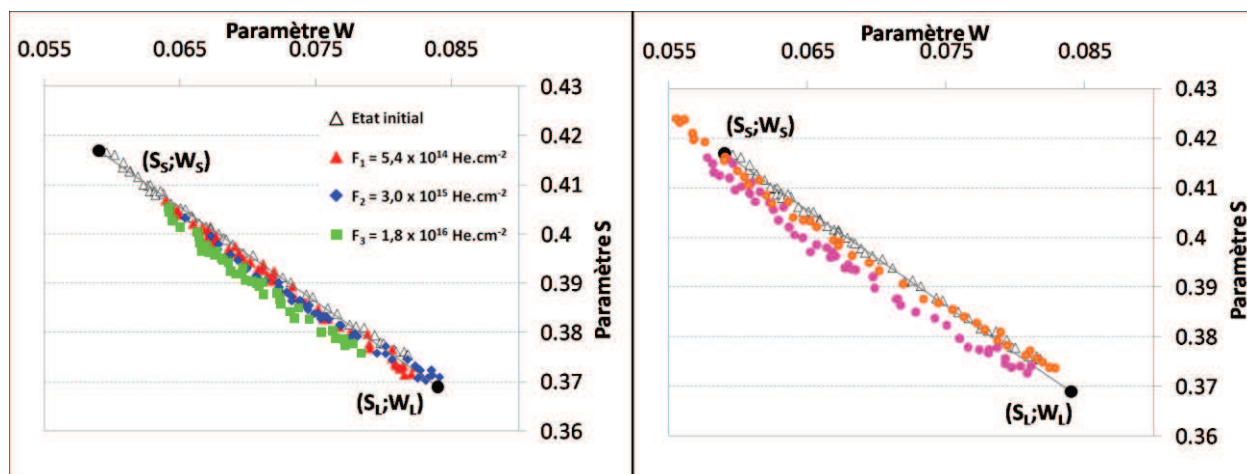


Figure III-32 : Graphiques montrant l'évolution du paramètre S en fonction du paramètre W pour les implantations avec $E_{\text{He}} = 320 \text{ eV}$ et à température ambiante pour des fluences inférieures (a) et supérieures (b) à $2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$.

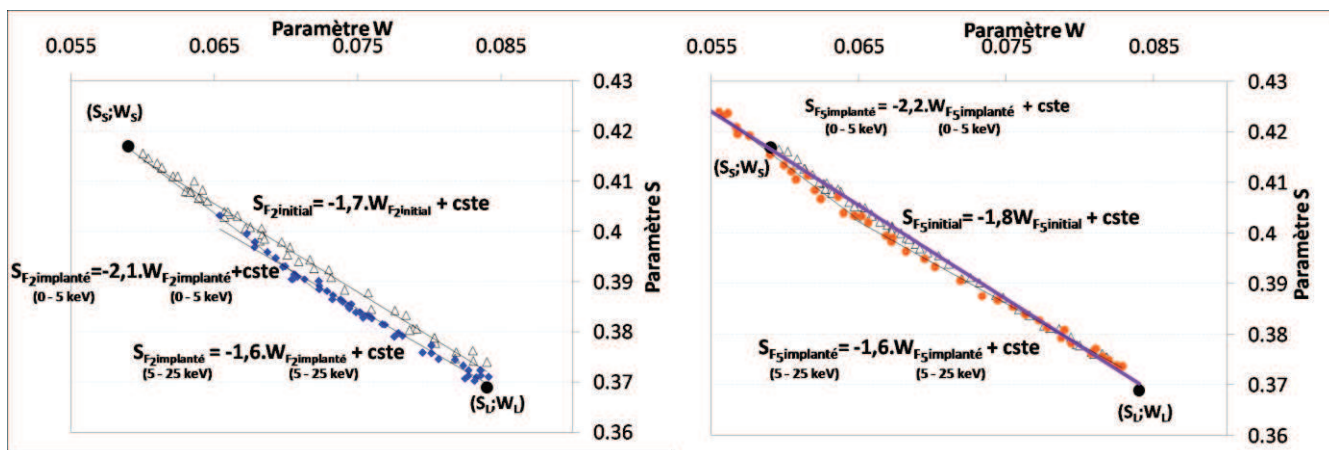


Figure III-33 : Courbes S(W) pour les échantillons F2 (a) et F5 (b) implantés avec $E_{\text{He}} = 320 \text{ eV}$ et à température ambiante et pour une fluence incidente de $3,0 \times 10^{15}$ et $2,7 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$, respectivement. Chaque échantillon est comparé à son propre état initial.

Pour les faibles fluences ($< 2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$), le paramètre S diminue par rapport à l'état initial des échantillons et les points des courbes S(W) sont dispersés sous le segment formé par ceux de l'état initial. Ces variations des paramètres S et W (précisées dans la Figure III-33.a pour l'échantillon F2 implanté avec une fluence incidente de $3,0 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$) correspondent à une diminution de la fraction d'annihilation des positons avec les électrons de faibles moments

cinétiques présents dans les lacunes du réseau cristallin du tungstène. Cela ne peut pas être lié à des recuits de défauts, i.e. des recombinaisons de lacunes avec des SIA qui induiraient une diminution du volume libre dans le cristal car i) la température des échantillons n'est pas suffisamment élevée pour que ce type d'événement se produise [34] et ii) ces échantillons ne comportent pas de défauts détectables (à remplir) avant l'implantation (cf paragraphe III.2.3.3). La diminution du paramètre S, dans ce cas, ne peut être due qu'à un remplissage des lacunes formées durant l'implantation par des atomes d'hélium. Le phénomène de « self trapping », évoqué dans le chapitre I.2.2.2, peut expliquer la formation des lacunes par accumulation des atomes d'hélium qui y restent piégés en formant des complexes He_nV_m . Ce type de variation des paramètres S et W, i.e. la diminution du coefficient directeur de la droite S(W), a été mis en évidence par Sabelová et al. [131] lors d'une étude par DB-PAS de recuits de fer préalablement irradié avec de l'hélium comme expliqué dans le paragraphe III.1.2.1. L'augmentation du nombre d'hélium par lacune indique une diminution de l'annihilation avec des électrons de faible moment cinétique dans les lacunes occupées. Ce phénomène de « décoration » des lacunes dans les métaux avec des atomes d'hélium a été mis en évidence dans plusieurs études expérimentales [51,147-149].

A hautes fluences (supérieures à $10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$), le paramètre S est supérieur à l'état initial entre 0 et 5 keV, et les courbes S(W) se trouvent sous le segment de l'état initial mais dépassent le point de surface (indiqué par les lettres S_s et W_s).

L'augmentation du paramètre S (et inversement la diminution de W) entre 0 et 5 keV est synonyme d'une augmentation du volume libre dans la matrice du tungstène dans une région comprise entre 0 et environ 50 nm sous la surface. Cela peut signifier que les lacunes formées ne sont plus remplies d'hélium (inversement au cas des échantillons implantés à faibles fluences) ou qu'elles sont de plus grande taille et moins remplies d'hélium (He_nV_m avec $m>1$).

Le traitement de ces données avec le logiciel VEPFIT n'a pas pu être réalisé car l'hélium est implanté sur une épaisseur sous la surface [45,150] inférieure à l'épaisseur minimum modélisable par le logiciel. Cependant, il est possible de formuler des hypothèses quant à l'évolution de la structure microscopique des échantillons implantés en traçant des segments de droite sur ces courbes. Il faut cependant noter que le fait que les points caractéristiques de la surface, de la monolacune et du réseau soient alignés dans le tungstène complique l'interprétation des résultats.

Ainsi, il est possible d'ajuster les courbes avec deux droites, comme illustré dans les Figure III-33.a et b pour l'échantillon F_2 et F_5 implantés avec des fluences incidentes de 3×10^{15} et $2,7 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$: une première correspondant aux points mesurés entre 5 et 25 keV et une seconde entre 0 et 5 keV. La première droite a un coefficient directeur inférieur à celle de l'ajustement de l'état initial, comme pour les implantations à faible fluence correspondant à un comportement de type « remplissage » des défauts lacunaires formés par l'hélium à cette profondeur. Le second ajustement (entre 0 et 5 keV, i.e. les positons proches de la surface) a, quant à lui, un coefficient directeur plus élevé (en valeur absolue). Donc l'augmentation du coefficient directeur de la droite S(W), pour une énergie des positons comprise entre 0 et 5 keV, des échantillons implantés à hautes fluences incidentes pourrait être attribuée à la formation de lacunes de taille supérieure à la monolacune (complexes He_nV_m avec $m>1$) comme observé par Hakala et al. [130] dans le silicium et expliqué dans le paragraphe III.1.2.1.

Une telle variation du coefficient directeur de la droite entre 0 et 5 keV est également observée pour les échantillons implantés à faible fluence. Cependant, cette évolution ne s'accompagne pas d'une augmentation du volume libre, i.e. la droite tracée pour les points entre 0 et 5 keV ne dépasse pas le segment de la surface et du réseau. Dans le cas des faibles fluences, les défauts

composés de multiples lacunes ne sont donc pas formellement identifiés, alors qu'à haute fluence incidente, les données $S(W)$ indiquent la présence de lacunes de plus grande taille et de lacunes remplies d'hélium. Dans ce cas, les deux types de défauts sont présents dans le matériau et ne peuvent pas être discriminés par l'analyse DB-PAS qui donne une valeur moyenne des caractéristiques S et $W(E)$. La formation de lacunes de taille plus grande que dans le cas des faibles fluences peut être due au phénomène de « trap-mutation » (cf. chapitre I.2.2.2) : les lacunes saturées en hélium éjectent un atome de tungstène pour former des complexes He_nV_m .

La Figure III-34 présente la fluence implantée mesurée par NRA et la variation relative du paramètre S ($\Delta S/S$) pour la couche comprise entre 0 et 35 nm en fonction de la fluence incidente. Les positons ont une énergie comprise entre 2 et 4 keV. Il y a un bon accord entre les deux techniques de caractérisations NRA et PAS, qui montrent un changement des caractéristiques des échantillons (rétention et taux de volume libre) pour une même fluence incidente ($2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$). Ainsi, avant que cette fluence ne soit atteinte, la rétention augmente linéairement et le taux de volume libre semble diminuer globalement. Cette diminution apparente est due au remplissage des monolacunes par l'hélium. Lorsqu'elle est dépassée, la saturation est atteinte et la rétention n'augmente plus, c'est alors que le taux de volume libre augmente dans les échantillons.

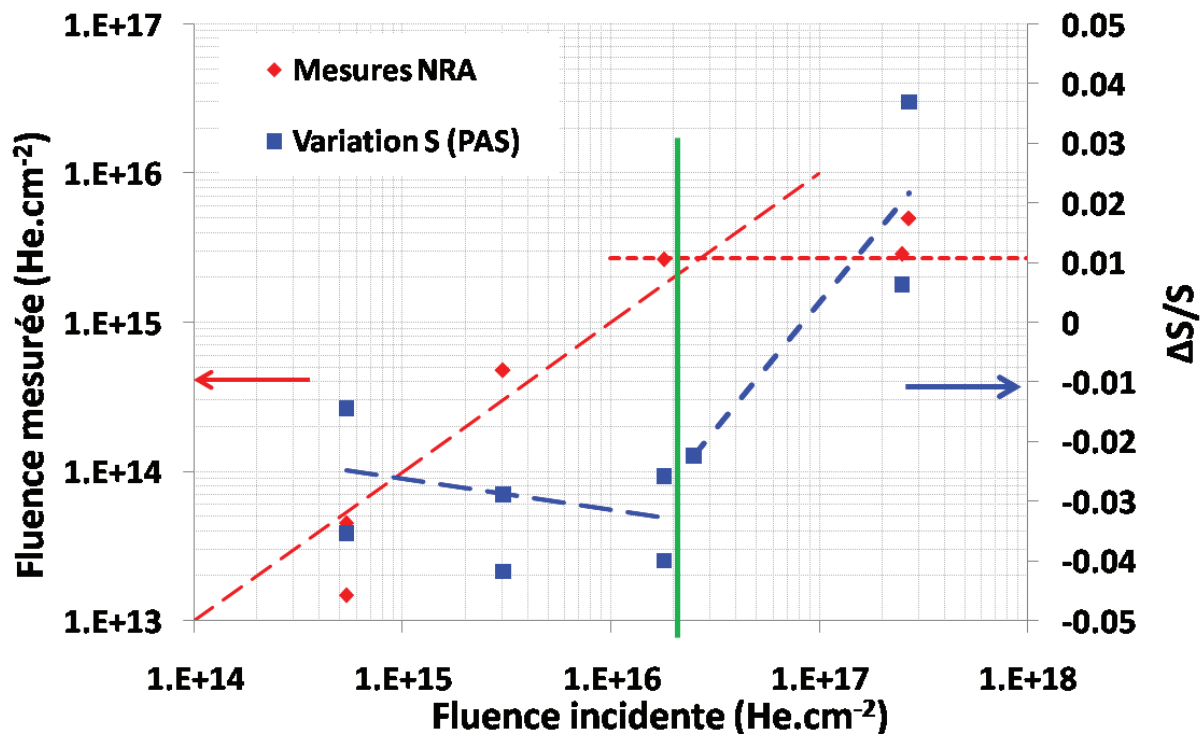


Figure III-34 : Graphique présentant en parallèle les résultats des techniques NRA et PAS. Les implantations sont réalisées avec $E_{\text{He}} = 320 \text{ eV}$ et à température ambiante. La fluence incidente « critique » de $2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ est indiquée par la ligne pleine verticale. Les lignes en pointillés montrent les tendances observées par chacune des techniques sous et au-dessus cette fluence.

Interactions de l'hélium implanté dans le réseau

Les analyses de TDS réalisées pour trois échantillons implantés à trois fluences comprises entre $8,8 \times 10^{14}$ et $1,6 \times 10^{16}$ He.cm⁻² sont présentées dans la Figure III-35.

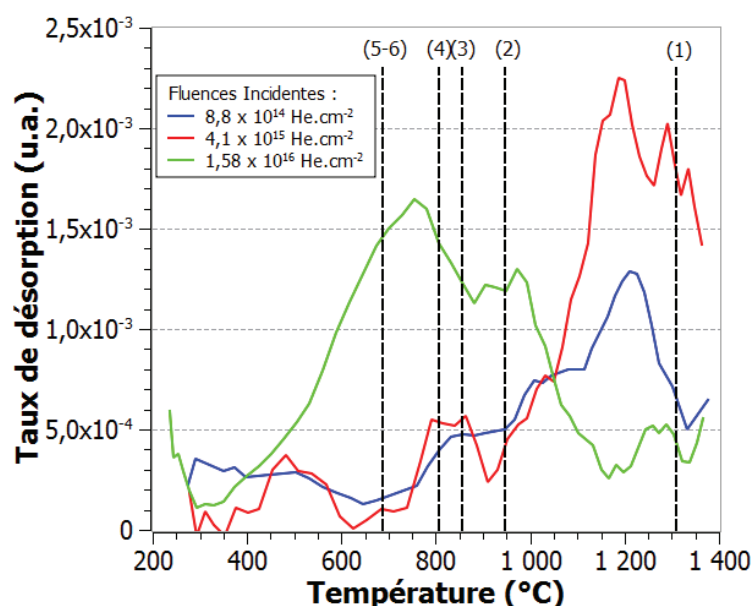


Figure III-35 : Taux de désorption de l'hélium en fonction de la température mesuré par TDS pour 3 échantillons implantés avec $E_{He} = 320$ eV et à température ambiante avec des fluences incidentes de $8,8 \times 10^{14}$ à $1,6 \times 10^{16}$ He.cm⁻². Les lignes pointillées correspondent aux températures de désorption des complexes He_nV (avec n=1 à 6) identifiées par Kornelsen et al. [56] répertoriées dans le Tableau III-3 (se référer au texte).

Tableau III-3 : Températures de dissociation des complexes He_nV déterminées par Kornelsen et al. [56].

Nombre d'atome d'hélium n_{He}	Dissociation	Température (K - °C)
1	He.v $\rightarrow$ He + v	1580 – 1307
2	2He.v $\rightarrow$ He + He.v	1220 – 947
3	3He.v $\rightarrow$ He + 2He.v	1130 – 857
4	4He.v $\rightarrow$ He + 3He.v	1080 – 807
5	5He.v $\rightarrow$ He + 4He.v	960 – 687
6	6He.v $\rightarrow$ He + 5He.v	960 – 687

Ces échantillons ont été implantés à des fluences incidentes pour lesquelles les défauts identifiés en PAS sont les monolacunes remplies d'hélium. Les températures préférentielles de désorption varient d'un échantillon à l'autre. Cela signifie que les interactions entre l'hélium et les lacunes du cristal ne sont pas les mêmes en fonction de la fluence incidente. Lors du remplissage des lacunes avec de l'hélium, des complexes He_nV se forment et l'énergie de liaison de l'atome d'hélium dans le complexe varie avec le nombre d'hélium présent. Ainsi Kornelsen et al. [56] avaient déterminé les températures de désorption pour des monolacunes comportant de 1 à 6 atomes d'hélium, et Abd El Keriem et al. [55] celles pour des bilacunes comportant de 0 à 10 He. En utilisant leurs résultats, il est possible d'émettre des hypothèses quant à la quantité

d'hélium contenue dans les monolacunes du cristal et envisager si des complexes He_nV sont formés lors de ces implantations.

Le Tableau III-3 présente les températures de dissociation des complexes He_nV déterminées par Kornelsen et al. [56], ces températures sont également indiquées par des lignes en pointillés sur le graphique de la Figure III-35. La largeur des pics présents sur les spectres ne permet pas d'attribuer avec précision chacun des types d'interactions comme pour l'étude de Kornelsen et al. Cependant, en supposant que les atomes d'hélium sont piégés seulement dans des monolacunes, quelques hypothèses peuvent être formulées. Les températures de dissociation comprises entre 1000 et 1400°C avec un maximum à 1200°C pour les échantillons implantés à faible fluence peuvent correspondre à la dissociation de complexes He_nV , ne comportant qu'un à deux atomes d'hélium. Pour l'échantillon implanté avec une fluence incidente plus élevée, le maximum de désorption se trouve à 750°C environ, ce qui correspond à des monolacunes comportant de 4 à 6 He. Cependant le pic à 1200 °C subsiste également dans cet échantillon, ce qui signifierait que plusieurs types de complexes peuvent être présents dans l'échantillon.

Conclusion

Les implantations réalisées à plusieurs fluences incidentes permettent d'émettre des hypothèses quant à l'effet de l'accumulation de l'hélium dans le tungstène.

Ainsi, pour des fluences incidentes inférieures à $2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$, l'augmentation linéaire de la quantité d'hélium mesurée dans les échantillons et les caractéristiques $S(W)$, indique que la distribution des défauts formés comporte de manière prépondérante des monolacunes. Et cela suggère que l'hélium s'implante et s'accumule dans les lacunes qu'il forme proche de la surface. Les températures de désorption mesurées en TDS sont globalement cohérentes avec les résultats de Kornelsen et al. [56], et indiquent que le nombre d'hélium contenu dans les monolacunes augmente avec la fluence. La diminution progressive de la fraction de positronium réémise traduit l'augmentation du taux de piégeage des positons donc l'augmentation de la concentration de défauts dans la matrice cristalline ou la formation de défauts piégeant plus efficacement les positons (plus étendus ou moins remplis d'hélium).

A partir d'une fluence incidente de $2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$, la rétention de l'hélium atteint un plateau correspondant à une quantité d'hélium implanté d'environ $5 \pm 0,2 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$. L'analyse par DB-PAS montre également un changement des caractéristiques S et W puisque le paramètre S augmente par rapport à l'état initial. Ces résultats suggèrent que la concentration maximale d'hélium dans les monolacunes est atteinte et que l'hélium ne peut plus s'y insérer. Dans ce cas, des lacunes de tailles plus importantes sont formées dans le cristal (bilacunes par exemple), probablement par le phénomène de « trap-mutation » évoqué dans le chapitre I.

Le phénomène de saturation est donc identifié comme étant le seuil de remplissage des monolacunes du réseau cristallin avant la formation de défauts de taille plus importante. Les mesures de l'hélium implanté réalisées à plusieurs mois d'intervalle ont mis en exergue la désorption de l'hélium. Cette étude ne permet pas de déterminer si la désorption est liée uniquement à la diffusion des atomes d'hélium dans les grains ou également à la présence des joints de grains. Cependant la faible profondeur d'implantation implique que l'influence des joints de grains est sans doute limitée par rapport à celle de la surface des grains qui est proportionnellement bien plus importante. Les mesures NRA permettent donc de mesurer la fraction « piégée » stable de l'hélium implanté, et elle peut donc être considérée comme la fluence « retenue ». L'hélium non agrégé n'existe sans doute plus dans le réseau au moment des analyses plusieurs mois après l'implantation. Dans ce cas, la quantité exacte d'hélium implanté

juste après l'implantation n'est pas connue, cependant, l'effet de la désorption sur la valeur de la rétention d'hélium est limité dans le cas d'analyses NRA réalisées plusieurs mois après l'implantation.

Des analyses complémentaires de TDS effectuées au-delà la fluence incidente « critique » ($2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$) pourraient être déterminantes dans l'identification de défauts de taille plus importante que la monolacune.

3.2.2. Influence du flux d'ions impactant la surface

Le flux d'ions détermine le nombre d'impacts simultanés à la surface. Les faibles flux utilisés dans cette étude permettent de limiter les interactions entre les ions avant l'impact avec la surface. De plus, les flux faibles impliquent une implantation lente qui permet aux atomes d'hélium de diffuser dans le réseau, de s'accumuler pour éventuellement former des agrégats puis des lacunes par les phénomènes évoqués dans le chapitre I sans échauffement de la surface lié au bombardement ionique. Pour étudier l'influence du flux, celui-ci est fixé grâce aux paramètres de pression et de puissance (vus dans le chapitre II) et la durée d'implantation est adaptée afin d'obtenir des fluences faibles. Ces expériences sont réalisées pour des fluences proches de la fluence critique de $2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ et pour des flux de 10^{12} à $10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Cette étude permet, en outre, de comparer l'influence des implantations réalisées à très bas flux en régime α et en régime γ de la décharge (décrits dans le chapitre II) et déterminer ainsi si la distribution en énergie des ions sensiblement différente dans ces deux modes joue un rôle.

Rétention de l'hélium

Le Tableau III-4 présente les fluences d'hélium implantées mesurées par NRA en fonction du flux d'ions (et du régime plasma). Pour indication, la durée de l'expérience et la fluence incidente sont également indiquées dans le tableau. Ces expériences sont réalisées pour une énergie des ions fixée à 320 eV et à température ambiante. Les délais entre l'implantation et la mesure de la rétention par NRA pour ces échantillons sont également indiqués dans le tableau.

Tableau III-4 : Tableau donnant la fluence mesurée par NRA pour différents flux et des fluences incidentes proches avec $E_{\text{He}} = 320 \text{ eV}$ et à température ambiante.

Flux ($\text{He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	5.73×10^{12}	8.81×10^{12}	3.33×10^{14}
Régime plasma	α	α	γ
Durée (s)	3180	1800	75
Fluence incidente (He.cm^{-2})	1.82×10^{16}	1.58×10^{16}	2.49×10^{16}
Fluence mesurée (He.cm^{-2})	2.6×10^{15}	2.2×10^{15}	1.5×10^{15}
Rétention de l'hélium (%)	14	14	6
Δt	4 mois	13 mois	8 mois

Les résultats des mesures NRA montrent que malgré des flux variant de 2 ordres de grandeur, la fluence retenue est du même ordre de grandeur d'un échantillon à l'autre. Le taux de rétention est cependant légèrement plus faible pour l'échantillon implanté à haut flux. Les échantillons implantés aux flux faibles ayant des délais très différents ($\Delta t = 4$ et 13 mois) présentent le même taux de rétention. S'il y a une désorption de l'hélium non piégé, elle a donc lieu sur une période

inférieure à 4 mois. Cela indique que la faible rétention pour l'échantillon implanté à haut flux et analysé après 8 mois de conservation est due à une autre raison que la désorption.

Etude des défauts lacunaires

Les caractéristiques $S(E)$ pour les trois échantillons sont présentées dans le graphique de la Figure III-36.

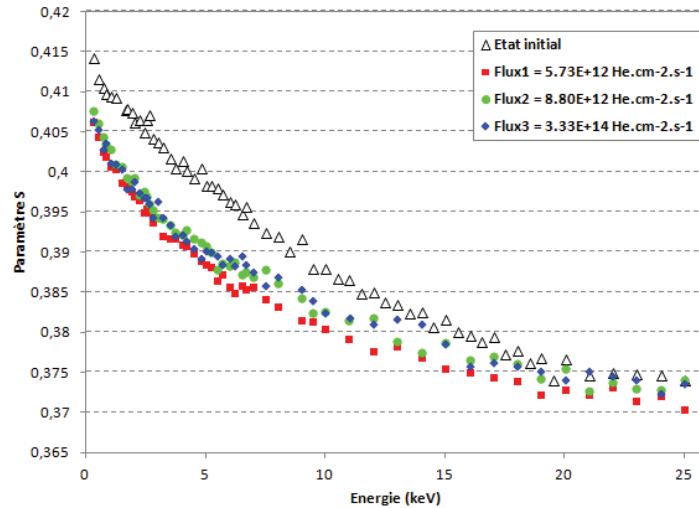


Figure III-36 : Graphique présentant les courbes $S(E)$ en fonction du flux d'ions pour des échantillons implantés avec $E_{\text{He}} = 320$ eV, à température ambiante et pour une fluence incidente de $2 \pm 0,5 \times 10^{16}$ He.cm⁻².

Pour les trois échantillons, le paramètre S diminue par rapport à l'état initial et les courbes $S(E)$ sont pratiquement confondues à basse énergie. Il s'agit du même comportement vu dans le paragraphe précédent (III.3.1) à fluences incidentes équivalentes : la formation de monolacunes remplies d'hélium. La variation du paramètre S par rapport à l'état initial est semblable pour tous les échantillons ($\Delta S/S = -0.02$). Cela signifie qu'aucun des paramètres (flux ou mode du plasma) n'influence la formation des défauts détectables par PAS pour cette fluence.

Interactions des atomes d'hélium dans le réseau

Les résultats de désorption en fonction de la température obtenus par TDS sont présentés dans la figure III.37.

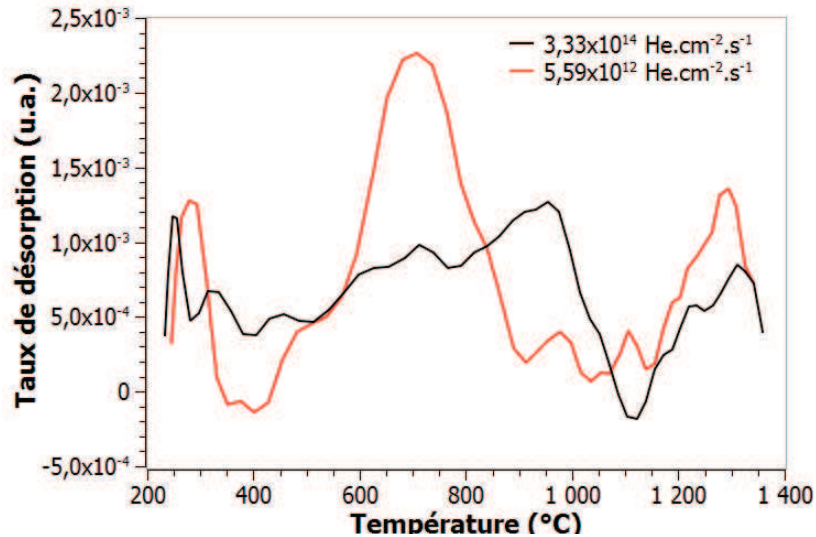


Figure III-37 : Résultats de TDS obtenus pour deux échantillons implantés à des flux différents ($5,6 \times 10^{12}$ et $3,3 \times 10^{14}$ He.cm⁻².s⁻¹).

Les deux échantillons présentent plusieurs pics de désorption. Dans le cas de l'échantillon implanté à haut flux ($3,3 \times 10^{14}$ He.cm⁻².s⁻¹) 3 pics sont présents : un large pic qui regroupe un pic à 700 et un à 950°C et un dernier à environ 1300°C. Pour l'échantillon implanté à bas flux, il existe deux pics ; un large centré à 700°C et un pic à 1300°C. À bas flux, le pic « étroit » indique que le nombre d'interaction He_nV de nature différente, est moins important qu'à haut flux pour lequel se dessinent trois pics. Il semble donc que la répartition des atomes d'hélium dans les monolacunes formées est variable en fonction du flux. En effet, la probabilité d'interaction entre les atomes d'hélium à haut flux est plus élevée. Les atomes incidents se rencontrent plus rapidement dans la matrice pour former des agrégats interstitiels. Les agrégats eux-mêmes, étant des pièges pour les nouveaux atomes incidents, leur croissance est plus rapide dans les échantillons implantés à haut flux. Les résultats PAS pour ces échantillons, à cette fluence, indiquent que seules des monolacunes sont détectées et qu'elles sont remplies d'hélium. Les lacunes saturées d'hélium ne piègent plus d'atomes supplémentaires et ceux-ci forment de nouveaux agrégats interstitiels qui, par « self-trapping », grossissent pour devenir des complexes He_nV, d'où l'apparition de nouveaux types d'interactions (autre pic de désorption) à plus haute température. A bas flux en revanche, les atomes d'hélium implantés peuvent diffuser dans le matériau avant de rencontrer un autre atome et former un agrégat interstitiel. Leur distribution dans le matériau est donc plus homogène et moins de types de complexes He_nV sont formés (pic de désorption plus étroit).

Dans le cas présent, la formation des monolacunes plus rapidement remplies d'hélium à haut flux peut justifier la plus faible rétention de l'hélium en utilisant l'interprétation de Lee et al. [145,151] concernant les contraintes dans le réseau. Ils ont supposé que ces contraintes pouvaient empêcher la croissance des agrégats lorsque ces derniers forment un réseau dense de complexes He_nV comportant de nombreux atomes d'hélium, les atomes d'hélium pouvant alors diffuser vers la surface. Des profils en profondeur de la concentration d'hélium pourraient permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Cependant, les limites de détection et de sensibilité des techniques de caractérisation sont pratiquement atteintes dans le cadre d'implantation à si faible énergie et faible fluence.

En régime γ , la distribution en énergie des ions est plus étroite qu'en régime α (cf Chapitre II), Cela permet de supposer qu'une majorité des ions seront implantés à une profondeur donnée et que les agrégats seront formés dans une zone plus limitée plutôt que répartis sur toute l'épaisseur traversée. C'est pour un échantillon implanté en régime γ , que la gamme d'interaction des atomes d'hélium dans le réseau semble la plus large puisqu'il existe des pics de désorption plus nombreux donc des taux de remplissage différents. Les atomes implantés s'accumuleraient dans une zone étroite et y formeraient des agrégats de tailles variables alors que, lorsque la distribution en énergie est large (régime α – faible flux), les atomes sont dispersés dans une zone d'épaisseur plus grande entre la surface et la profondeur maximale et peuvent se répartir de manière homogène dans les agrégats en formation. En revanche, une autre hypothèse, considérant l'énergie moyenne des ions plus élevée en régime γ qu'en régime α , pourrait envisager la possibilité d'implanter l'hélium dans un volume plus grand, à une profondeur plus élevée (cf paragraphe suivant, III.3.2.3. sur l'influence de l'énergie cinétique des ions incidents) donc de former des agrégats plus dilués dans le réseau et donc plus homogènes en taille, or ce n'est pas ce qui est vu par les analyses TDS.

Conclusion

L'étude de l'influence du flux d'ions montre que pour des fluences proches de la limite de remplissage des lacunes (i.e. proche de la fluence maximale de $5 \pm 0,2 \times 10^{15}$ He.cm⁻²), la formation des défauts de plus grande taille (bi-lacunes ou amas lacunaires) n'est pas favorisée à haut flux puisque les variations des caractéristiques mesurées en DB-PAS sont équivalentes d'un échantillon à l'autre. La formation des défauts lacunaires, du fait de l'accumulation de l'hélium dans le réseau du tungstène semble donc principalement liée à la fluence.

Cependant les données TDS montrent que les interactions des atomes d'hélium dans le réseau sont différentes et le remplissage des monolacunes est variable selon le flux, i.e. moins homogène dans le cas des hauts flux. Ces caractéristiques peuvent être interprétées comme un effet de la densité instantanée de l'hélium dans le réseau. Cela peut induire le remplissage plus rapide des lacunes formées à haut flux, et la formation d'agrégats « pressurisés » empêchant la pénétration des nouveaux atomes d'hélium incidents et la croissance de certains complexes He_nV du fait des contraintes naissant dans le réseau cristallin. Ces hypothèses pourraient expliquer la plus faible rétention de l'hélium et la grande diversité des pièges à haut flux. Ces conclusions sont tout de même à confirmer par des mesures à des flux plus élevés et cet effet devra être étudié au-delà de la fluence incidente critique (2×10^{16} He.cm⁻²) à partir de laquelle la saturation de la rétention d'hélium est observée. Les résultats sont également à approfondir afin de comprendre l'influence de la distribution en énergie qui est susceptible de jouer un rôle sur la dispersion en taille des agrégats mais dont l'effet ne peut être identifié clairement par cette étude de l'influence du régime plasma.

3.2.3. Influence de l'énergie cinétique des ions incidents

Les implantations sont réalisées à température ambiante à un flux de l'ordre de 10^{14} He.cm⁻².s⁻¹ et pour des énergies sous le seuil de déplacement des atomes de tungstène à 120, 320 eV et juste au-dessus de ce seuil à 520 eV.

Rétention de l'hélium

Le graphique de la Figure III-38 présente la quantité d'hélium implanté en fonction de l'énergie incidente des ions pour deux fluences : la première à la fluence « critique » de $2 \pm 0,5 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ repérée à 320 eV (cf paragraphe III.3.2.1) et la seconde au-delà de cette limite. Pour ces échantillons, les délais entre l'implantation et l'analyse sont de 4 mois pour la série implantée à haute fluence et de 8 mois pour la série implantée basse fluence. Comme évoqué précédemment, pour de tels délais et gammes de fluence, la désorption de l'hélium au cours de la conservation n'est pas considérée comme ayant un rôle prépondérant sur l'analyse NRA (cf Figure III-29 et Tableau III-4).

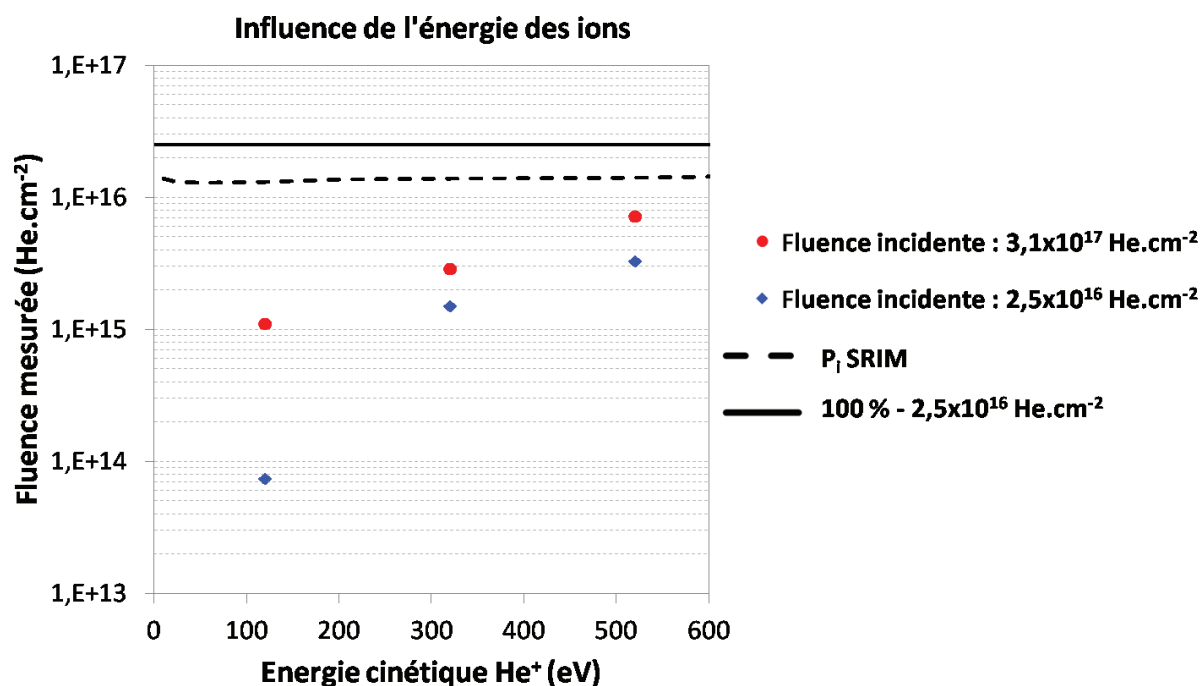


Figure III-38 : Graphique présentant la fluence mesurée dans le W en fonction de l'énergie incidente des ions d'hélium pour deux fluences différentes.

Pour les deux fluences incidentes, une augmentation de la fluence implantée est observée lorsque l'énergie augmente. Les taux d'implantation, répertoriés dans le Tableau III-5, sont donnés pour chaque fluence et comparés à la valeur obtenue grâce au logiciel SRIM et au logiciel Marlowe par M.T. Robinson [45].

Tableau III-5 : Calcul des taux d'implantation en fonction de l'énergie incidente des ions et de la fluence.

Energie (eV)	120	320	520
Méthode	Taux d'implantation		
SRIM	54,6	55.4	56.1
Marlowe [45]	42.7	62.1	64.5
Expériences à basse fluence	0.3	6	13.2
Expériences à haute fluence	0.3	1.2	2.3

Pour chacun des taux d'implantation, calculés ou mesurés, la tendance générale montre que lorsque l'énergie augmente, la rétention de l'hélium augmente également. Les mesures NRA montrent que les taux de rétention obtenus sont très faibles. Globalement cela peut être dû à la désorption durant la conservation cependant, ce phénomène n'impacte pas les tendances observée en fonction d'un paramètre. Dans ce cas, cela est plutôt lié à l'accumulation de l'hélium de plus en plus proche de la surface qui peut limiter la pénétration des nouveaux atomes incidents. Les taux d'implantation obtenus avec le logiciel SRIM et le logiciel Marlowe sont très élevés par rapport à ceux mesurés expérimentalement. Cette différence est significative des limitations de ces deux programmes, peu adaptés aux estimations des taux d'implantation à basses énergies cinétiques, qui, tout d'abord, ne prennent pas en compte la diffusion et la désorption au cours du temps, ni le rôle éventuel de l'accumulation de l'hélium au sein du cristal qui semblent être des phénomènes très importants lors d'implantation à faible énergie.

L'augmentation de l'énergie des ions implique une pénétration plus en profondeur dans le matériau. C'est en effet, vérifié par les profils de concentration en profondeur de l'hélium dans de tungstène déterminés par le logiciel SRIM et qui sont présentés dans la Figure III-39. De plus, cela est confirmé expérimentalement et rapporté dans la littérature par divers auteurs [45, 145,150,151]. Ainsi, les profondeurs moyennes d'implantation obtenues par les logiciels BCA et celles déterminées expérimentalement sont données dans le Tableau III-6.

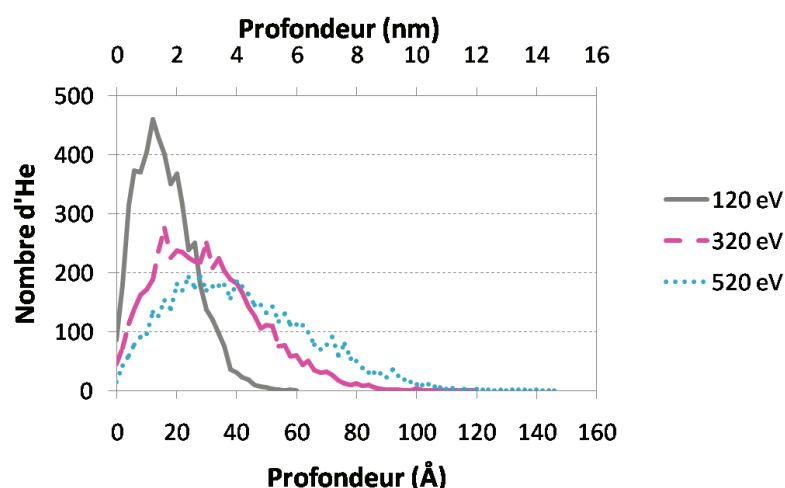


Figure III-39 : Profils d'implantation de l'hélium dans le tungstène pour différentes énergies incidentes calculés grâce au programme SRIM, la simulation a été réalisée en envoyant 10000 atomes vers le substrat.

Tableau III-6 : Profondeur moyenne d'implantation de l'hélium dans le tungstène calculée par deux logiciels de simulation des interactions ions/matière et mesurée expérimentalement (valeurs rapportées dans la littérature).

Energie (eV)	120	320	520
Profondeur moyenne d'implantation (nm)			
SRIM	1.6	2.6	3.4
Marlowe [45]	2 ^a	6 ^a	9 ^a
Expériences	5,3 (100eV)[156]	10 (250eV)[156] 5,5 (300 eV -60K) [49]	12 (500 eV)[145,151]

^a Calcul réalisé sur un tungstène poly-cristallin statique (à 0K)

Malgré la diversité des techniques de caractérisation utilisées (TDS, FIM, ERD) et les approximations des programmes BCA, peu adaptées aux estimations des interactions à faibles énergies, les ordres de grandeur des profondeurs d'implantation sont en bon accord. Les expériences, comme les calculs prévoient une augmentation de la profondeur d'implantation d'un facteur 3 environ, lorsque l'énergie augmente dans la gamme étudiée. La répartition de l'hélium sur une épaisseur de plus en plus importante lorsque l'énergie cinétique des ions incidents augmente peut donc probablement accroître sa capacité d'accumulation dans le matériau et limiter la diffusion vers la surface entraînant la désorption en cours d'implantation.

Formation de défauts lacunaires

Les graphiques de la Figure III-40 a et b, montrent l'évolution du paramètre S en fonction de l'énergie du faisceau de positon et en fonction du paramètre W pour les différentes énergies à faible fluence (a) et à haute fluence (b).

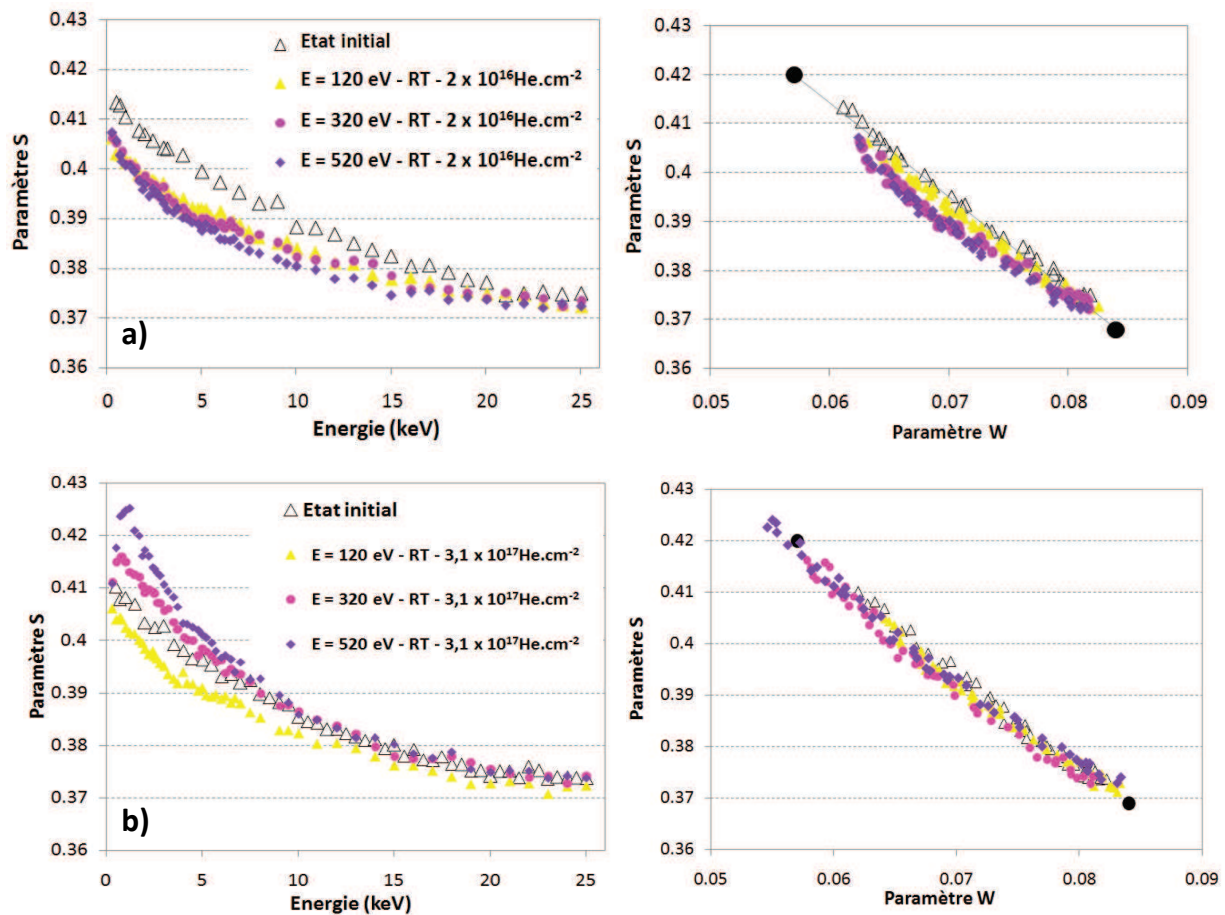


Figure III-40 : Graphiques présentant les courbes S(E) et S(W) pour les échantillons implantés à différentes énergies incidentes des ions à température ambiante et pour des fluences incidentes de $2,5 \times 10^{16}$ (a) et à $3,1 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ (b).

A faible fluence, la diminution du paramètre S(E) et celle du coefficient directeur de la droite S(W) par rapport à l'état initial correspond au comportement de type « remplissage des monolacunes » observé dans le cas des fluences inférieures à la fluence incidente « critique » de 2

$\times 10^{16}$ He.cm⁻² à 320 eV (cf paragraphe III.3.2.1). A plus forte fluence, en revanche, pour 320 et 520 eV on retrouve l'augmentation du paramètre S caractéristique de la formation de défauts lacunaires de taille supérieure à la monolacune. Ce comportement signifie que la saturation, i.e. la fluence pour laquelle le seuil de remplissage des monolacunes avant la formation d'amas lacunaires est atteint à ces énergies. Lorsque cette limite est atteinte, le taux d'implantation diminue, ce qui est observé sur les résultats du Tableau III-5.

Pour une énergie de 120 eV, la fraction de positronium réémis par la surface ($\Delta P_s/P_s = -0.91$ à faible fluence et -0.93 à haute fluence) est totalement éliminée pour les deux fluences étudiées. Le taux de piégeage des positons est donc maximal dans les deux cas attestant de la présence de défauts. Pour chacune des fluences incidentes testées, le paramètre S est plus bas que l'état initial indiquant un possible remplissage des lacunes par l'hélium mais pas de formation de complexes lacunaires. Cela pourrait signifier, que la saturation n'est pas atteinte, mais cette hypothèse est remise en cause par les taux de rétention de l'hélium très faibles et identiques mesurés pour les deux fluences. Il est évident qu'à cette énergie, les défauts sont formés très en surface car les atomes s'implantent moins profondément dans le cristal. Il est possible que la technique DB-PAS ne soit pas sensible pour ces très faibles profondeurs. A très faible énergie, la grande majorité des positons diffuse vers la surface et la proportion d'annihilation à la surface est prépondérante même si la longueur de diffusion des positons est de quelques nanomètres. A titre d'exemple, la profondeur d'implantation moyenne des positons à 2 keV n'est que de 5 nm, donc théoriquement, les défauts ne sont visibles qu'à partir d'implantation à 320 eV (cf Tableau III-6). À 120 eV, la saturation ne peut pas être confirmée ni infirmée par cette mesure. Les atomes s'accumulent apparemment dans des lacunes très proches de la surface empêchant probablement les suivants de pénétrer le réseau en profondeur, limitant ainsi, le taux de rétention et la formation de défauts détectables en PAS.

Interactions He-défauts en fonction de l'énergie

Les analyses TDS des échantillons implantés à la plus faible fluence sont présentées dans le graphique de la Figure III-41.

Trois types de désorption sont identifiés sur chacune des courbes : le premier entre 500 et 700°C, le second entre 700 et 1000°C et le dernier entre 1150 et 1350°C. L'intensité des pics varie d'un échantillon à l'autre. Les courbes obtenues en DB-PAS pour les échantillons implantés à cette fluence (2×10^{16} He.cm⁻²) ne montrant pas d'apparition d'amas lacunaires. L'interprétation de ces résultats est effectuée en termes de taille de complexes He_nV. Les atomes d'hélium sont donc répartis différemment parmi les monolacunes formées durant l'implantation en fonction de l'énergie incidente des ions.

Pour l'échantillon implanté à 120 eV, les atomes d'hélium semblent dispersés dans des lacunes comportant un grand nombre d'hélium (supérieur à 6, désorbant à des températures faibles inférieures à 600°C) et des lacunes ne comportant qu'un à deux atomes d'hélium désorbant à environ 1250°C. Pour celui implanté à 320 eV, la répartition des héliums paraît s'élargir à des lacunes comportant entre 5 et 6 (650-700°C) et des lacunes comportant 3 à 4 atomes (800-850°C). La proportion de lacune ne comportant qu'un ou deux atomes est plus faible (1250°C). Enfin, pour celui implanté à 520 eV, la distribution des atomes d'hélium apparaît plus piquée avec un pic à environ 850°C qui pourrait correspondre à la désorption d'hélium issu de lacunes comportant majoritairement de 3 à 4 atomes. Les désorptions de complexes plus petits (He₁₋₂.V) et plus gros (He₅₋₆.V) paraissent proportionnellement moins importantes pour cet échantillon.

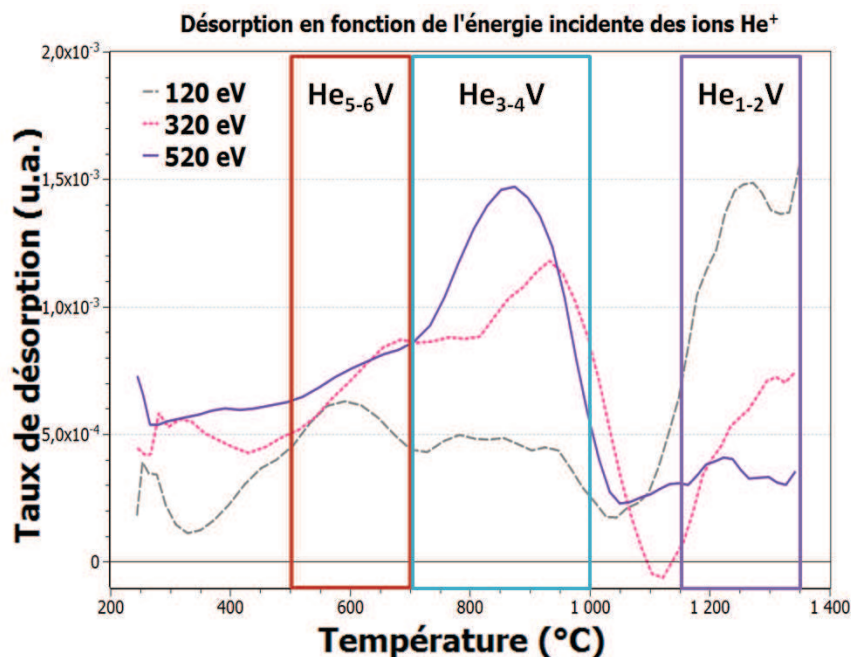


Figure III-41 : Taux de désorption de l'hélium en fonction de la température mesurée par TDS pour trois échantillons implantés à température ambiante avec une énergie incidente des ions de 120, 320 et 520 eV à une fluence incidente de $2 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$.

Lors de l'implantation avec des ions incidents ayant une énergie de 120 eV, quelques atomes ayant pu diffuser profondément dans le matériau peuvent y être piégés seuls dans des monolacunes et expliqueraient le pic de désorption à haute température. Cependant, la plupart des ions pénètrent le matériau sur seulement quelques plans atomiques de tungstène. Ils interagissent dans un faible volume et peuvent former des agrégats et des complexes He_nV larges proches de la surface. La densité de ces objets devient rapidement importante et peut empêcher la pénétration en profondeur des nouveaux atomes incidents. Ces agrégats de grandes tailles et peu profonds peuvent également interagir avec la surface et se vider de leur contenu d'hélium facilement. Ces deux comportements (agrégation proches de la surface et désorption en cours d'implantation) peuvent expliquer la faible rétention de l'hélium à faible énergie.

Pour des énergies cinétiques plus élevées, la proportion de complexes He_nV dont $n > 5$ diminue par rapport à la proportion de complexes plus petits. La répartition de l'hélium dans un volume plus important, du fait de l'augmentation de la profondeur moyenne d'implantation, semble induire la formation de complexes He_nV comportant moins d'hélium et de plus en plus homogènes en taille (comme dans le cas de l'étude du flux) d'où l'apparition du pic moins large à environ 850°C pour l'implantation avec des ions de 520 eV.

Conclusion

L'étude sur l'effet de l'énergie cinétique des ions à différentes fluences d'implantation montre plusieurs phénomènes liés à l'accumulation de l'hélium dans le réseau cristallin du W.

Il apparaît clairement que les taux de rétention diffèrent selon l'énergie cinétique des ions incidents. La comparaison avec ceux obtenus à l'aide du logiciel SRIM, mais également à l'aide du logiciel Marlowe [45], permet d'appréhender les limitations de l'approximation BCA pour les implantations réalisées à faible énergie. En effet, sous le seuil de déplacement des atomes de

tungstène, la considération de l'accumulation des ions He dans le réseau cristallin est indispensable pour l'estimation du taux d'implantation.

Selon les calculs et les expériences rapportées dans la littérature, l'énergie cinétique influe principalement sur la profondeur d'implantation des ions dans le cristal du tungstène (comme illustré dans le schéma de la Figure III-42).

On comprend intuitivement que l'effet d'accumulation est plus important alors que l'énergie des ions diminue. Cela est lié à la répartition de l'hélium et des défauts formés dans des zones de plus en plus restreintes et proches de la surface. Cette caractéristique implique que la saturation en hélium des lacunes formées et l'apparition de défauts étendus tels que des amas lacunaires sont susceptibles de se produire pour un nombre d'hélium implanté plus faible. Il y a donc un décalage de la saturation de la rétention vers des valeurs plus faibles lorsque l'énergie incidente des ions diminue. Cela avait été observé, par ailleurs, par K. Erents et al. [158]. Ils avaient constaté une saturation de la rétention de l'hélium dans le tungstène lorsque les implantations étaient réalisées avec des ions ayant une énergie de 90 eV alors qu'aucune fluence maximale n'était observée pour des implantations avec les mêmes ions ayant une énergie cinétique de 140 eV, pour des fluences incidentes comprises entre 10^{13} et 5×10^{15} He.cm⁻².

Les analyses par les techniques DB-PAS et TDS permettent également d'appréhender ce phénomène. Pour des implantations réalisées avec des ions ayant une énergie de 520 eV, les mesures des paramètres S et W(E), montrent qu'à haute fluence, de la même manière que pour les implantations réalisées à 320 eV, le volume libre dans la matrice cristalline augmente, i.e. des complexes (He_nV_m avec m>1) peuvent être formés. L'analyse TDS de l'échantillon implanté à basse fluence montre que la répartition des atomes d'hélium dans la matrice est plus homogène, i.e. montrant un type majoritaire d'interaction de l'hélium avec les défauts du réseau. Cela n'est pas observé dans l'échantillon implanté à 320 eV, qui exhibe plusieurs pics de désorption larges indiquant qu'il existe une plus large variété de types d'interactions possibles entre l'hélium et les lacunes. L'hélium dans cet échantillon est donc réparti dans des complexes de tailles variables, ce qui peut signifier que certains complexes grandissent plus rapidement que d'autres dans un volume plus faible sous la surface dans lequel des contraintes apparaissent au cours de l'implantation influant sur la formation des complexes He_nV (comme dans le cas des implantations réalisées à plusieurs flux, cf paragraphe III.3.2.2).

Enfin, pour les implantations réalisées avec des ions de 120 eV, aucune augmentation du volume libre dans le réseau n'est mise en évidence par les mesures des caractéristiques S et W(E), alors que la fraction de Ps réémis est très faible par rapport à l'état initial à faible et haute fluence. Ce dernier point indique la présence de pièges. Certains types de complexes monolacunaires sont par ailleurs détectés par TDS. Il est donc probable que si des défauts étendus sont formés, ils sont trop proches de la surface pour induire une variation significative des paramètres S et W(E). Dans ce cas, la limite de détection de la technique est atteinte (comme illustré dans la Figure III-42). L'accumulation exacerbée des atomes dans un volume très mince induit la formation de complexes He_nV comportant un grand nombre d'atomes (n>6) observables cependant par TDS.

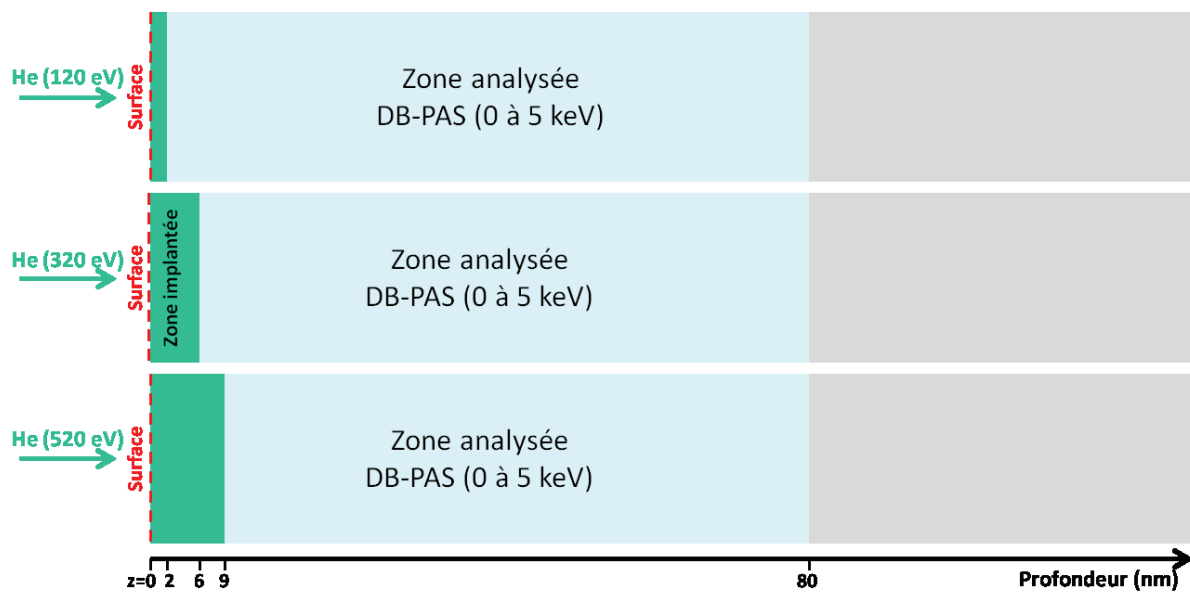


Figure III-42 : Schéma récapitulatif des profondeurs atteintes par l'hélium dans le tungstène suivant l'énergie cinétique des ions. Les profondeurs indiquées sont les valeurs obtenues avec le logiciel Marlowe par M.T. Robinson pour exemple.

3.2.4. Influence de la température de la surface lors de l'implantation

L'influence de la température de la surface lors de l'implantation est étudiée avec des ions ayant une énergie cinétique incidente de 320 eV, pour deux fluences : sous la fluence incidente critique, à environ $4 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$ et au-delà de cette fluence, à $2,7 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$.

Rétention de l'hélium en fonction de la température

Les graphiques a et b de la Figure III-43, présentent la quantité d'hélium implantée mesurée en NRA en fonction de la température pour les deux fluences incidentes.

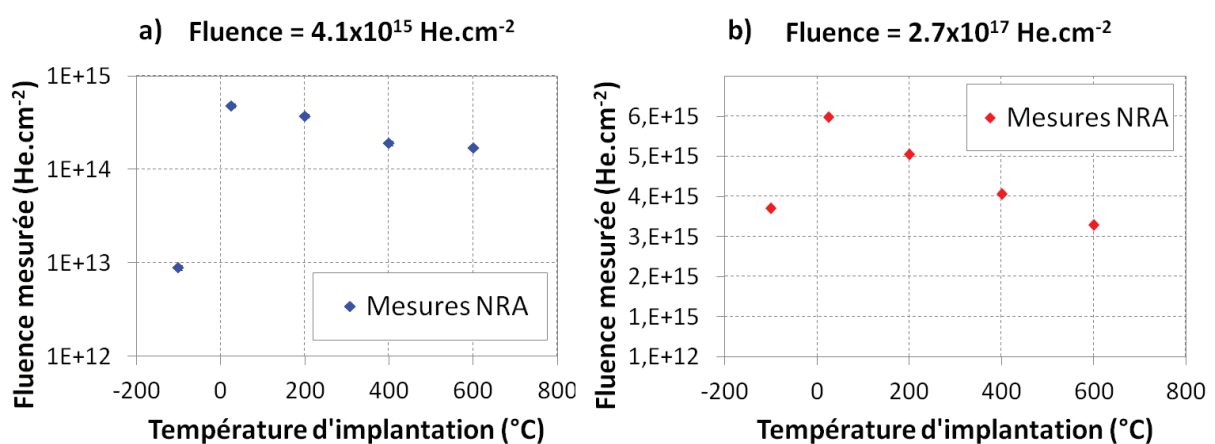


Figure III-43 : Graphiques présentant l'évolution de la fluence mesurée d'hélium en fonction de la température de la surface pour les expériences réalisées avec $E_{\text{He}} = 320 \text{ eV}$ et pour des fluences incidentes de 4×10^{15} (a) et $3,1 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ (b). L'axe des ordonnées du graphique a) est en échelle logarithmique pour une meilleure visibilité.

Dans les deux cas, lorsque la température augmente de 25 à 600°C, la quantité d'hélium implanté diminue. Cependant, lorsque la température est de -100°C, fluence implantée mesurée est très faible, cette valeur marginale sera discutée dans le paragraphe suivant de discussion. Pour cette étude, l'analyse par NRA a été réalisée quelques jours seulement après l'implantation, la diffusion de l'hélium hors des échantillons lors de la conservation est donc supposée faible.

Influence de la température sur la formation des défauts lacunaires

Les graphiques de la Figure III-44 présentent l'évolution des paramètres $S(E)$ pour chacune des fluences utilisées.

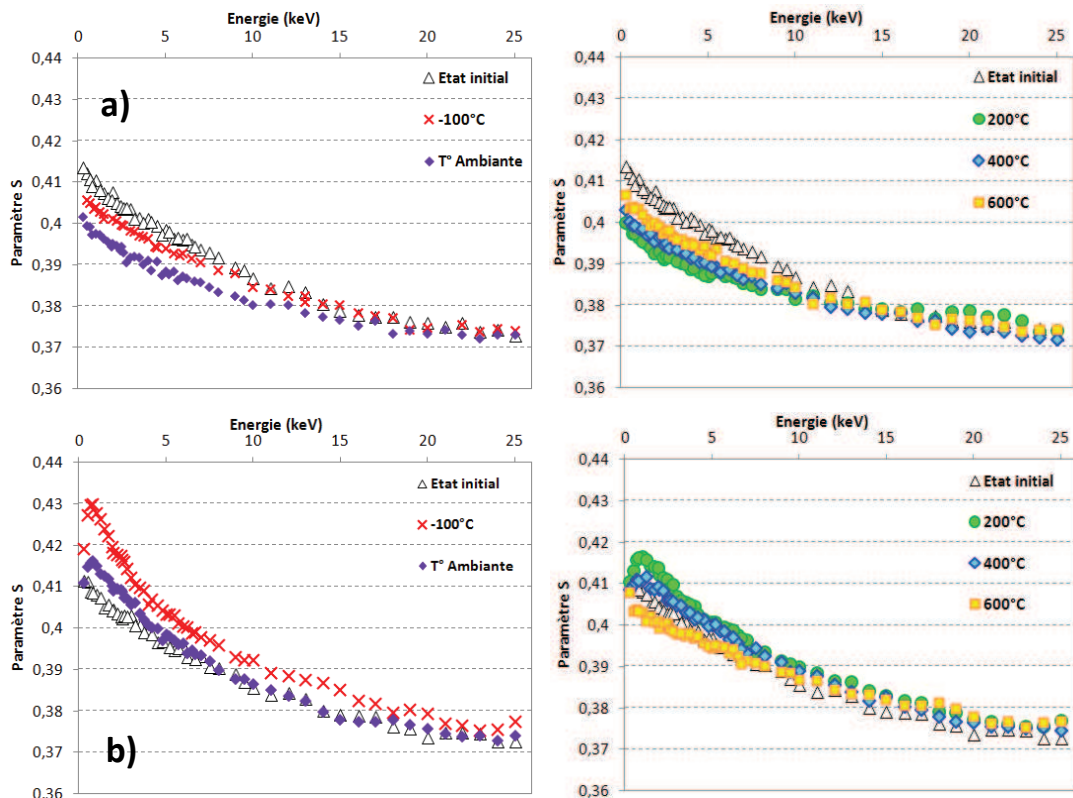


Figure III-44 : Evolution du paramètre $S(E)$ pour les échantillons implantés avec $E_{\text{He}} = 320 \text{ eV}$ et pour des fluences incidentes de 4×10^{15} (a) et $3,1 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ (b) pour 5 températures.

En ce qui concerne les courbes $S(W)$, pour la fluence faible ($4,1 \times 10^{15} \text{ He.cm}^{-2}$), les points de mesures après implantation, se trouvent sous la droite formée par les points $S(W)$ de l'état initial pour chacun des échantillons. En revanche, à haute fluence, l'évolution des courbes $S(W)$ lorsque la température augmente, est identique à celles présentées dans la Figure III-32 lorsque la fluence incidente diminue. Cela signifie que les courbes $S(W)$ après implantation dépassent la droite $S(W)$ de l'état initial pour les faibles températures et cet effet diminue progressivement alors que la température augmente. En effet, le nombre de points de mesures dépassant la droite $S(W)$ de l'état initial diminue pour les échantillons mesurés après implantation à mesure que la température augmente.

Les graphiques a et b de la Figure III-45 récapitulent les figures précédentes et montrent les variations de S ($\Delta S/S$) et de la fraction de Ps ($\Delta P_s/P_s$) pour chacune des fluences.

Pour la fluence basse, les paramètres $S(E)$ diminuent par rapport à l'état initial pour chaque échantillon ($\Delta S/S < 0$), les résultats laissent donc penser que les monolacunes se formant dans le réseau se remplissent. Pour la fluence supérieure à 2×10^{16} He.cm⁻², la formation des défauts lacunaires, caractérisée par l'augmentation du paramètre $S(E)$ par rapport à l'état initial des échantillons, varie avec la température. En effet lorsque la température augmente de -100°C à 600°C, $\Delta S/S$ diminue linéairement.

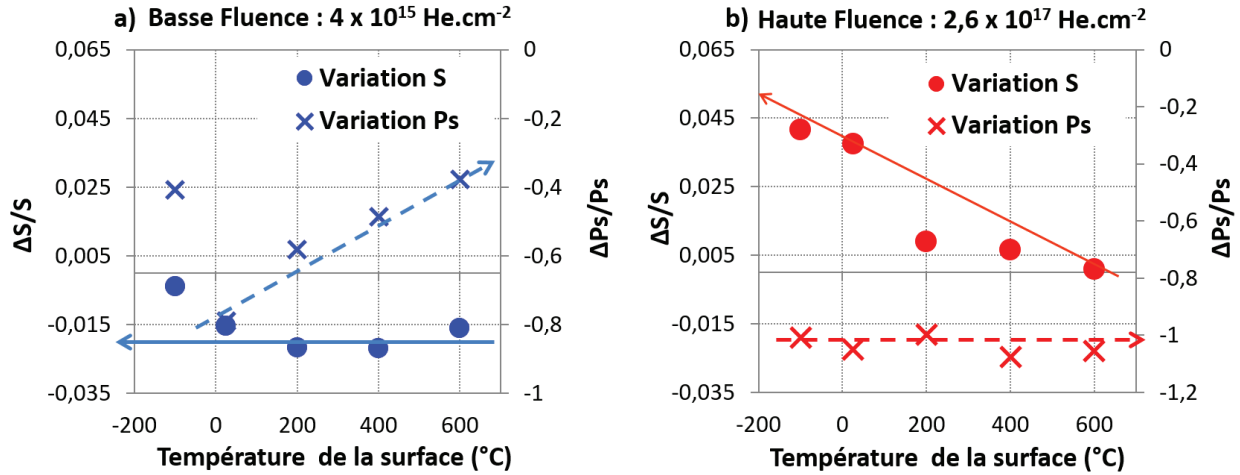


Figure III-45 : Représentation des variations du paramètre S ($\Delta S/S$) et de la fraction de positronium ($\Delta P_s/P_s$) en fonction de la température pour les échantillons implantés avec $E_{He} = 320$ eV et pour des fluences incidentes de 4×10^{15} (a) et $3,1 \times 10^{17}$ He.cm⁻² (b).

La variation de la fraction de positronium en fonction de la température montre que pour la fluence élevée, le taux de piégeage des positons est élevé pour chacun des échantillons. Les défauts lacunaires formés empêchent la réémission des positons à la surface. A plus faible fluence en revanche, la variation de la fraction de positronium $\Delta P_s/P_s$ augmente avec la température entre 25 et 600°C.

Discussion et conclusion sur l'influence de la température

Lorsque la température de la surface du tungstène est supérieure à la température ambiante, l'agitation thermique des atomes augmente et peut influencer la rétention de l'hélium ainsi que la formation des défauts lacunaires causée par l'accumulation des ions dans le réseau.

Le coefficient de diffusion de l'hélium dans le tungstène en fonction de la température est défini par la loi d'Arrhenius dont la formule est donnée par l'expression III.e17 déterminée expérimentalement par Amano et al. [49] dans leurs conditions d'implantation, i.e. lorsque des agrégats d'hélium sont présents dans le réseau (cf Chapitre I.2.2.2).

$$D_{3He}(T) = (5,4 \pm_{3,8}^{10,6}) \times 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-0,28}{kT}\right) \quad (\text{III.e17})$$

Avec D en cm².s⁻¹, et 0,28 en eV correspondant à l'enthalpie de migration de l'hélium. Becquart et al. [28] avaient déterminé par calculs cette dernière valeur comme étant de 0,06 eV, l'énergie de migration d'un atome d'hélium seul dans le réseau, comme vu dans le chapitre I.2.2.2. Le

coefficient de diffusion augmente lorsque la température croît et la migration des atomes d'hélium est plus aisée.

L'augmentation de la température provoque deux phénomènes concurrentiels liés à la diffusion des atomes d'hélium qui peuvent modifier les mécanismes de formation des défauts : la désorption et l'agrégation. La désorption de l'hélium de la surface du matériau en cours d'expérience limite l'accumulation dans le réseau. Cependant, les atomes d'hélium étant plus mobiles, la probabilité qu'ils interagissent est plus importante. Ils peuvent donc former des agrégats et des complexes He_nV plus facilement. Ceux-ci se comportent comme des pièges et peuvent engendrer la formation d'amas lacunaires à partir d'une fluence élevée.

A basse fluence, la variation du paramètre S est constante sur toute la gamme de température alors que le taux de piégeage des positons diminue (la variation de la fraction de positronium augmente sur le graphique a de la Figure III-45). Cela peut signifier que le nombre de défauts diminue.

Pour les implantations réalisées à haute fluence, la diminution de la variation du paramètre S (évolution de $\Delta S/S$ observée sur le graphique b de la Figure III-45) qui signifie globalement que le volume libre dans le cristal diminue lorsque la température augmente peut être due à deux phénomènes : soit la concentration de défauts diminue, soit leur taille décroît. La variation de la fraction de positronium ($\Delta P_s/P_s$) proche de 1 sur toute la gamme de température, indique que les positons sont piégés efficacement dans le matériau. Cette observation est plutôt en faveur de la diminution de la taille et non du nombre de défauts dans le cristal.

Pour les deux fluences incidentes utilisées, la diminution de la rétention de l'hélium mesurée en NRA (présentée dans la Figure III-43) peut expliquer les deux comportements : l'impossibilité de former des amas lacunaires à haute fluence car le nombre d'hélium dans la maille est de plus en plus faible lorsque la température augmente et, la désorption au cours de l'implantation à faible fluence limite tout simplement l'accumulation de l'hélium dans les lacunes et la formation des défauts.

Du point de vue du substrat, lorsque la température augmente, le paramètre de maille du cristal s'élargit de quelques dixièmes d'Angström [159], cela peut permettre d'accroître la mobilité des atomes d'hélium dans le réseau car ils ont alors plus d'espace pour circuler (mais la canalisation vers le cœur du matériau est alors limitée par l'agitation thermique des atomes de tungstène). Cela signifierait alors qu'il faut un nombre plus élevé d'atomes d'hélium pour former une paire de Frenkel ou former une bi-lacunes par « trap-mutation » [43,51,56], la probabilité de former des pièges est donc plus faible.

Suivant la température, les phénomènes identifiés comme étant les stades de recuits [32] évoqués dans le chapitre I, sont à l'origine de variation des comportements des lacunes et des SIA, i.e. l'accroissement de leur migration, engendrant des évolutions des défauts durant le maintien des surfaces à la température de consigne. Ainsi, plusieurs phénomènes identifiés par les expériences de Nambissan et al. [34] peuvent expliquer la diminution du nombre de défauts ou de leur taille lorsque la température augmente :

- A 250 °C, les complexes He_nV_m de grande taille formés lors des implantations à une fluence de $4 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ et à haute énergie, se dissocient [154,155] et les atomes d'hélium seuls ou sous forme d'agrégats peuvent diffuser dans le réseau laissant des lacunes vides.
- A partir de 400°C, la migration des lacunes et des SIA engendre des recombinaisons ou la formation d'amas lacunaires [156,157]. Dans notre cas, les recuits des défauts

ponctuels sont probablement prépondérants puisque la formation des défauts étendus n'est pas clairement mise en évidence.

- Enfin à 600°C, les amas lacunaires formés à partir des migrations de lacunes sont recuits et la plupart des défauts éliminés [164].

La combinaison des phénomènes associés aux diffusions des atomes d'hélium, des lacunes et des SIA permet d'expliquer la diminution de la proportion de défauts dans les échantillons de tungstène lors de l'augmentation de la température de la surface. Ainsi, à faible fluence, nous observons une diminution du nombre des lacunes capables de piéger les positons (évolution $\Delta P_s/P_s$) qui pourrait être due à la migration des lacunes et des SIA dès 400°C et la désorption de l'hélium dès 200°C due à la dissociation des larges complexes He_nV_m . Et à haute fluence, les mêmes phénomènes donnent lieu plutôt à une augmentation de la taille des défauts observables grâce à l'évolution du paramètre $S(E)$.

Les résultats obtenus pour les échantillons implantés à -100°C, ne suivent que partiellement les tendances obtenues pour les échantillons implantés aux autres températures.

Ainsi, la proportion de défauts élevée suspectée pour l'échantillon implanté à haute fluence peut s'expliquer par la diminution de la diffusion et de l'agitation thermique au sein de l'échantillon, cependant, les taux d'implantation (pour les deux fluences) et les caractéristiques DB-PAS et la fraction de P_s obtenues pour l'échantillon implanté à basse fluence s'écartent des tendances mises en évidence pour les autres températures. Les conditions expérimentales peuvent expliquer de telles divergences. En effet, lorsque l'échantillon est placé à cette température négative, le porte-échantillon est le seul élément froid dans le réacteur, il devient donc un piège pour les impuretés présentes dans le vide résiduel i.e. principalement l'eau qui se condense à sa surface. Cette pellicule formée à la surface des échantillons peut empêcher l'implantation des atomes d'hélium et limiter la formation des complexes He_nV à faible fluence. A plus haute fluence, en revanche, le flux utilisé pour réaliser les expériences est plus élevé ($10^{14} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), le bombardement ionique peut engendrer un échauffement local de la surface entraînant la désorption de la couche d'impuretés et permettre ainsi l'implantation et la formation des défauts lacunaires plus étendus par accumulation de l'hélium.

Enfin, la conservation des échantillons se faisant à température ambiante (environ 25 °C), l'agitation thermique et la diffusion des atomes d'hélium augmentent après l'implantation. Dès lors, l'hélium piégé dans les lacunes étendues, formées à haute fluence, retrouve une mobilité importante et la pression dans les lacunes augmente. Deux phénomènes peuvent alors se produire : la « trap-mutation » qui peut engendrer la formation de lacunes de taille encore plus grande et la dissociation des complexes He_nV_m , i.e. l'hélium quitte les lacunes pour retourner « en solution » dans la matrice métallique de laquelle il désorbe car il n'y est plus piégé. L'augmentation de la pression dans des lacunes étendues très proches de la surface peut provoquer des déplacements d'atomes de tungstène vers la surface pour relaxer les contraintes. Ce type d'évènement peut, lorsque la fluence incidente est élevée (de l'ordre de $10^{19} \text{ He.cm}^{-2}$ par exemple), mener à la formation de « pinholes », des trous formés à la suite d'expulsion de l'hélium accumulé proche de la surface, comme pour l'étude de Iyyakkunnel et al. [165]. Cependant la température n'est pas suffisante pour engendrer un recuit des défauts formés dans le tungstène, ils apparaissent donc lors de l'analyse par DB-PAS. Les mesures ne permettent pas en l'état de confirmer l'une ou l'autre des hypothèses.

4. Conclusions

Dans ce chapitre l'influence des différents paramètres expérimentaux (fluence, flux, énergie cinétique des ions et température de la surface) sur la formation des défauts lacunaires par accumulation de l'hélium dans le réseau cristallin du tungstène a été étudiée.

Les implantations réalisées à 320 eV ont ainsi montré le phénomène de saturation de la quantité d'hélium dans le réseau qui a pu, grâce aux mesures réalisées par DB-PAS, être identifié comme étant le seuil de remplissage des monolacunes avant la formation de défauts lacunaires de taille supérieure pour cette énergie. Les expériences réalisées à des énergies différentes, inférieure et supérieure à 320 eV, ont permis d'identifier les caractéristiques différentes des défauts formés par l'hélium dans les échantillons, principalement leur taille et leur localisation dans les substrats. Ces variations sont dues à la répartition des atomes implantés dans un volume croissant et situé plus en profondeur avec l'énergie cinétique des ions incidents. Enfin, les expériences à des températures variables (dans une gamme relativement restreinte) ont montré l'importance de l'influence de la diffusion des espèces pour la formation des complexes He_nV au sein du cristal.

Cette série d'expériences permet donc de déterminer des tendances et certains seuils de fluence et d'énergie menant à la création des défauts lacunaires. Cependant les mécanismes élémentaires n'ont pas pu être formellement identifiés. Pour cela des expériences supplémentaires et des analyses complémentaires devront être réalisées. Dans le cadre de cette étude, la voie de la simulation est utilisée pour appréhender les mécanismes de formation des lacunes par accumulation de l'hélium dans le réseau du tungstène. Le chapitre IV de ce manuscrit présente les calculs de dynamique moléculaire réalisés.

IV. Simulation de l'implantation d'hélium dans le tungstène par dynamique moléculaire

L'étude de l'implantation d'hélium dans le tungstène réalisée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire (DM) vient compléter les expériences. Elle apporte des informations supplémentaires sur les mécanismes microscopiques mis en jeu.

La première partie de ce chapitre présente le modèle utilisé pour réaliser les simulations. Ainsi sont décrites les caractéristiques des simulations et la modélisation nécessaire pour l'exécution à l'aide du logiciel LAMMPS. Les méthodes de traitement des données obtenues sont également abordées.

Dans un second temps, le déroulement d'une implantation réalisée à 300 eV et à température ambiante est détaillé et les informations obtenues permettent d'évaluer le comportement de l'hélium au cours de l'implantation et l'évolution microstructurale du substrat.

Enfin, l'influence des paramètres d'implantation tels que la fluence incidente, l'énergie cinétique des ions d'hélium et la température de la surface lors de l'implantation est étudiée et comparée aux résultats obtenus expérimentalement, qui sont présentés dans le chapitre III. Les résultats mettent en évidence la saturation de la rétention des atomes incidents et permettent d'identifier certains mécanismes liés à l'accumulation d'hélium dans le cristal menant à ce phénomène. Les tendances observées pour chacun des paramètres sont discutées en fonction des observations expérimentales et des études présentées dans la littérature.

1. Caractéristiques de la simulation de dynamique moléculaire

1.1. Principe et méthode

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation qui consiste à résoudre numériquement les équations du mouvement pour chacune des particules dans un système donné, donc de déterminer leur trajectoire à tout instant. L'équation du mouvement est définie par la seconde loi de Newton selon la formule suivante :

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} = \mathbf{a}_i \quad (\text{IV.e1})$$

Où $\mathbf{r}_i$ est la position de l'atome, $\mathbf{f}_i$, la force qui lui est appliquée, m_i sa masse et $\mathbf{a}_i$, son accélération.

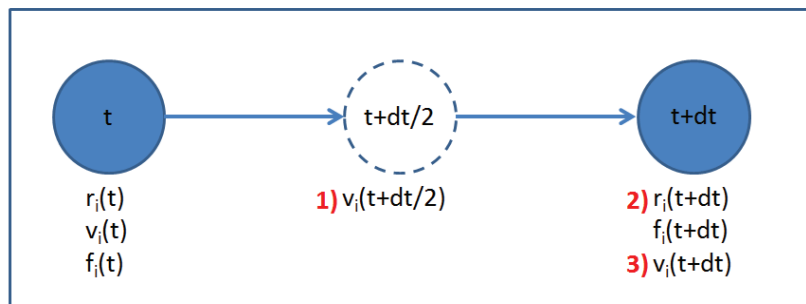


Figure IV-1 : Schéma de principe de la détermination des paramètres de position, de vitesse et de la force appliquée pour chaque atome du système simulé à chaque pas de temps grâce à l'algorithme de Verlet des vitesses.

Plusieurs algorithmes permettent de résoudre cette équation. L'algorithme de Verlet des vitesses est souvent utilisé car il est universellement stable et les erreurs ne proviennent que des troncatures associées au choix de l'intervalle de temps [159,160]. Cette méthode consiste à déterminer la position et la vitesse de chaque atome au temps $t + dt$ à partir d'une situation initiale donnée ($r_i(t)$, $v_i(t)$ et $f_i(t) = a_i(t) \cdot m_i$) en calculant d'abord la vitesse de la particule au point $t + dt/2$, comme décrit par les équations suivantes et la Figure IV-1:

$$v_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) = v_i(t) + a_i(t) \frac{dt}{2} \quad (IV.e2)$$

Il est alors possible de déterminer la position de l'atome au temps $t + dt$:

$$r_i(t + dt) = r_i(t) + v_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) dt \quad (IV.e3)$$

L'accélération et par conséquent, la force peuvent être déterminées grâce aux nouvelles coordonnées $r_i(t + dt)$ et la vitesse peut donc être complétée selon l'équation suivante :

$$v_i(t + dt) = v_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) + a_i(t + dt) \frac{dt}{2} \quad (IV.e4)$$

La force appliquée à chaque particule correspond à la somme des interactions de l'atome considéré avec tous les atomes de la boîte de simulation. Ces forces sont calculées à partir de potentiels d'interaction interatomique. Pour résoudre les équations du mouvement, il est donc nécessaire de connaître les potentiels d'interaction ainsi que les positions et vitesses initiales de chaque atome.

La détermination de ces paramètres pour chaque particule du milieu permet de calculer les propriétés du système à l'équilibre, mais également leur évolution dans le temps. Cette méthode est donc adaptée à l'étude des premières étapes de l'implantation d'hélium dans le tungstène puisqu'elle permet de suivre les positions des atomes implantés au cours du temps et d'observer les modifications du substrat métallique.

Cependant, comme toute méthode de simulation, la dynamique moléculaire est basée sur des calculs réalisés à partir d'un modèle théorique des interactions entre particules avec un nombre limité d'atomes. La comparaison des résultats des simulations aux données expérimentales doit donc tenir compte des approximations du modèle.

Les calculs sont réalisés sur un ordinateur équipé de 4 processeurs Intel Xeon de 8 cœurs chacun et à l'aide du logiciel LAMMPS associé à la librairie OpenMPI. Le logiciel LAMMPS est une série de routines développées par Sandia National Laboratories [168]. Ce logiciel libre, dont les codes sources sont disponibles au téléchargement, comporte de nombreux modules développés par la communauté des utilisateurs qui permettent de réaliser les simulations mais également de traiter les données.

1.2. Construction du modèle

1.2.1. Définition de la boîte de simulation

La boîte de simulation est constituée d'un bloc parallélépipédique de tungstène, le substrat, et d'un espace libre au dessus de la surface. Elle est illustrée dans la Figure IV-2. Le réseau cristallin est de type cubique centré (BCC, acronyme de « Body Centered Cubic ») et le paramètre de maille a est égal à 3,1652 Å [31]. L'orientation de la maille cristalline par rapport à la surface est (100). Les dimensions du substrat simulé sont 17 x 17 x 204 mailles cristallines soit

$53.8 \times 53.8 \times 645 \text{ \AA}^3$, à l'exception d'une des simulations qui est effectuée sur un bloc plus large de $24 \times 24 \times 204$ mailles.

La hauteur du substrat est optimisée à partir de plusieurs simulations réalisées à la plus haute énergie cinétique des ions incidents. Ces tests permettent de déterminer la hauteur pour laquelle la totalité des atomes d'hélium implantés sont observables dans le substrat, i.e. lorsque le taux d'atomes canalisés est inférieur à 0.1%, et aucune perturbation de la partie inférieure du substrat n'est provoquée par l'accumulation de l'hélium.

Les 6 premiers plans du substrat de tungstène sont « gelés », cela signifie que les atomes qui les composent sont complètement immobiles et aucune interaction interatomique n'est considérée dans cette zone. Ces atomes symbolisent le cœur du matériau, i.e. la partie du tungstène qui n'est pas impactée par les atomes d'hélium implantés. De plus, ils évitent le recul de l'ensemble du cristal à la suite des impacts avec l'hélium.

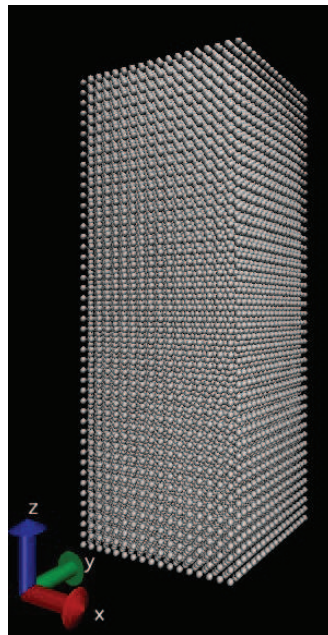


Figure IV-2 : Bloc de tungstène simulé

1.2.2. Conditions initiales

Les positions initiales des atomes de tungstène sont définies par la construction du cristal de la boîte de simulation. Leurs vitesses sont, quant à elles, sélectionnées aléatoirement dans une distribution de Maxwell-Boltzmann à la température du cristal choisie, soit ici 300 K.

Les atomes d'hélium qui impactent la surface sont injectés au cours de la simulation à 13 Angström au-dessus de la surface du tungstène à une position aléatoire en x et y . Les positions aléatoires permettent de limiter l'empilement artificiel des atomes, i.e. un nombre important d'atomes impactant le même endroit sur la surface et entraînant des phénomènes statistiquement improbables. Les atomes d'hélium ont tous la même vitesse, qui correspond à leur énergie cinétique, lors de l'impact, déterminée par la polarisation du substrat dans les expériences. Ces énergies sont converties en vitesses grâce à la formule :

$$v_i = \sqrt{\frac{2E}{m_i}} \quad (\text{IV.e5})$$

Pour éviter des effets non physiques liés à la dissipation de l'énergie des atomes incidents, il suffit généralement d'injecter un atome dès que le cristal a absorbé et relaxé l'énergie du précédent. Le temps de relaxation ($1/\alpha$) du cristal de tungstène sous impact ionique peut être estimé par la théorie de couplage électron-phonon. Il est donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{2m_e \kappa \epsilon_F}{\Theta_D T_e L n e^2 k_B Z} \quad (\text{IV.e6})$$

Où m_e , n et T_e sont respectivement la masse, la densité et la température des électrons, κ la conductivité thermique, ϵ_F , l'énergie du niveau de Fermi, Θ_D , la température de Debye, L , le nombre de Lorentz, k_B , la constante de Boltzmann et Z la valence de l'élément. [160,162].

Ce temps de relaxation pour le tungstène est de 1,1 ps. Donc a priori, il faudrait injecter les ions d'hélium toutes les picosecondes. Cependant, il est possible de raccourcir cet intervalle de temps puisque des injections d'hélium réparties aléatoirement à la surface sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir entre elles. Ainsi, cet intervalle peut être réduit à 0,2 ps sans qu'une élévation anormale de la température du substrat ne soit observée, cela correspond à 5 injections décorréliées par picoseconde.

Il faut noter à ce stade que les flux ioniques obtenus sont très largement supérieurs aux valeurs expérimentales : de l'ordre de 10^{25} He.cm⁻².s⁻¹ contre 10^{14} He.cm⁻².s⁻¹ au maximum pour les implantations réalisées dans le réacteur PIMAT. Ainsi, si on considère que la relaxation thermique après un impact est correctement traitée (cf paragraphe IV.1.2.4), alors, le flux d'ions n'est pas supposé avoir d'effet sur le comportement des ions implantés ni sur l'évolution du substrat dans ces simulations.

1.2.3. Potentiels d'interaction

Afin de calculer les forces appliquées à chaque atome il est nécessaire d'utiliser des potentiels d'interaction.

Dans ce travail, 3 différents potentiels interatomiques classiques sont utilisés pour calculer les forces d'interaction entre les atomes du système. Deux potentiels décrivent les interactions entre atomes de même nature : W-W et He-He, et un troisième décrit les interactions W-He. Les potentiels impliquant les interactions avec les atomes de tungstène sont ceux développés par Juslin et al. [170] et celui considérant les interactions He-He a été développé par Beck en 1968 [171], et modifié par Morishita et al. en 2003 [172]. A très courte portée (< 0,1 nm), la répulsion due à l'interaction coulombienne entre les atomes est décrite par un potentiel de type ZBL (Ziegler-Biersack-Littmark) pour les trois types d'interactions. Pour des distances supérieures, les interactions sont décrites par des potentiels à N-corps qui utilisent la méthode de l'atome « immergé » (Embedded Atom Method ou EAM). Cette méthode est basée sur des concepts issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui stipulent que l'énergie du système est une fonction unique de la densité électronique.

1.2.4. Dissipation de l'énergie

Lors de l'impact d'une particule à la surface d'un matériau, la conservation de l'énergie sur un nombre limité d'atomes implique une augmentation importante de la température du milieu. Or, en réalité, la conduction dans le matériau limite l'élévation de la température et plus particulièrement dans le cas d'implantation à faibles énergies et faibles flux, aucune élévation de la température des substrats n'a été observée expérimentalement. Cette relaxation de l'énergie

dans le matériau peut être modélisée dans les conditions utilisées en DM, i.e. une boîte de simulation ne comportant qu'un nombre limité d'atomes susceptibles d'absorber l'énergie incidente. Cela consiste à contrôler la température des atomes du substrat en introduisant un ou plusieurs thermostats.

Les thermostats sont des algorithmes qui permettent de modifier les vitesses des atomes afin d'éviter l'élévation globale de l'énergie du système à la suite des impacts successifs des atomes d'hélium avec le substrat en limitant les fluctuations de température. Dans les simulations réalisées pour cette étude, l'algorithme utilisé est appelé thermostat de Berendsen [173]. Cette méthode consiste à recalculer les vitesses des atomes de tungstène à des intervalles de temps déterminés à partir d'un coefficient exprimé selon la relation suivante :

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_{\text{consigne}}}{T_{(t-\frac{1}{2}\Delta t)}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.e7})$$

Où T_{consigne} est la température du substrat visée et T , la température moyenne des atomes du substrat au temps t . Δt correspond à l'intervalle de temps d'intégration des équations du mouvement et τ , une constante de temps qui détermine la force du couplage. Ainsi, une constante τ faible correspond à une remise en température à des intervalles de temps courts donc une trempe franche alors que si τ est élevée, le système peut relaxer sur un temps plus long. Pour les simulations présentées dans ce manuscrit, le rapport, τ est fixé à 1 ps, le temps caractéristique de la relaxation thermique du tungstène à l'issue de l'impact d'un ion décrit dans le paragraphe IV.1.2.2. Cette approximation permet donc de traiter de façon convenable la relaxation thermique du substrat de tungstène.

1.2.5. Conditions de simulations

Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont périodiques en x et y afin de modéliser une surface infiniment étendue mais libre en z afin de pouvoir observer les effets de surface. Les conditions périodiques impliquent qu'un atome qui dépasse la frontière d'un côté de la boîte réapparaît du côté opposé. Cette condition permet de simuler des systèmes étendus périodiques en limitant le nombre d'atomes et ainsi le temps de calcul. La taille de la boîte doit être d'une longueur supérieure à la plus grande des distances de coupure des potentiels d'interaction utilisés, i.e. supérieure à la distance au-delà de laquelle l'interaction d'un atome avec la particule considérée est nulle.

Etat du substrat

La matrice cristalline construite pour ces simulations est monocristalline et ne comporte pas de défaut. Elle est donc différente des échantillons utilisés dans les expériences. La comparaison des résultats expérimentaux et ceux de simulations doit donc également prendre en compte cette différence.

1.2.6. Paramètres d'implantations

Comme dans le cas des expériences, l'influence de plusieurs paramètres d'implantation est étudiée. L'étude de l'effet de la fluence incidente est réalisée en augmentant le nombre

d'atomes d'hélium envoyés vers une même surface. Cependant, cette procédure implique d'envoyer un nombre important d'atomes vers la surface afin d'atteindre les fluences expérimentales (environ 10000 He sur 2894,5 Å² soit une fluence de 3,45 x 10¹⁶ He.cm⁻²) et par conséquent d'augmenter les temps de calcul. Par la suite, le nombre d'atomes d'hélium envoyés au cours de la simulation sera donné plutôt que la fluence.

L'étude de l'influence de l'énergie cinétique des atomes d'hélium lors de l'implantation est également réalisée à l'aide des simulations de dynamique moléculaire. Pour faire varier ce paramètre, la vitesse initiale des atomes d'hélium varie de 619 à 1547 Å.ps⁻¹ correspondant à des énergies cinétiques de 20, 100, 300 et 500 eV.

Enfin, l'influence de la température du substrat est étudiée entre 173 et 873 K soit entre -100 et 600 °C. Lors de ces simulations, une des conditions initiales, le paramètre de maille (a), est rectifié pour considérer la dilatation du matériau selon les données expérimentales de Dutta et al. [159]. Cependant, les interactions W-W étant gérées par le potentiel de Juslin et al. [170] et c'est la distance (a) d'équilibre du potentiel qui est imposée finalement aux mailles du substrat.

1.3. Traitement des données

Pour chaque implantation simulée, le logiciel LAMMPS peut produire plusieurs fichiers comportant les résultats des simulations. Ces fichiers contiennent l'évolution des données thermodynamiques (pression et température) au cours de la simulation et l'évolution des positions et des vitesses de chaque atome. Ces données sont traitées à l'aide de différents logiciels et programmes afin de caractériser les phénomènes microscopiques ayant lieu lors de l'implantation et remonter à des paramètres, caractérisant l'état final, comparables à l'expérience : les concentrations d'hélium, les profils en profondeur...

Visualisation

Le logiciel VMD est un programme qui permet de visualiser les structures atomiques en 3 dimensions [174]. Développé initialement pour visualiser des molécules biologiques complexes, il est utilisé dans le cas présent pour observer les trajectoires des atomes d'hélium implantés au cours du temps, et leur accumulation.

Statistiques

A partir des coordonnées des atomes, des calculs statistiques sont effectués afin de déterminer les taux de rétention et les profils d'implantation. Ces calculs permettent également de donner des renseignements (distribution de taille et de profondeur) sur les agrégats d'hélium formés.

Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale (ou Radial Distribution Function, RDF) permet de déterminer la densité des particules en fonction de la distance à partir d'une particule de référence. Cette fonction (g(r)) peut être calculée comme suit :

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho \cdot 4\pi r^2 \Delta r} \quad (\text{IV.e8})$$

Où $n(r)$ est le nombre moyen d'atomes contenu dans l'intervalle compris entre r et $r+\Delta r$, avec r la distance entre les atomes considérés, et ρ la densité moyenne des atomes. La détermination de la RDF permet de caractériser l'organisation des atomes dans les solides ou les liquides.

Des exemples de résultats de ce calcul pour différents états de la matière simulés dans différentes conditions sont présentés dans la Figure IV-3 a et b.

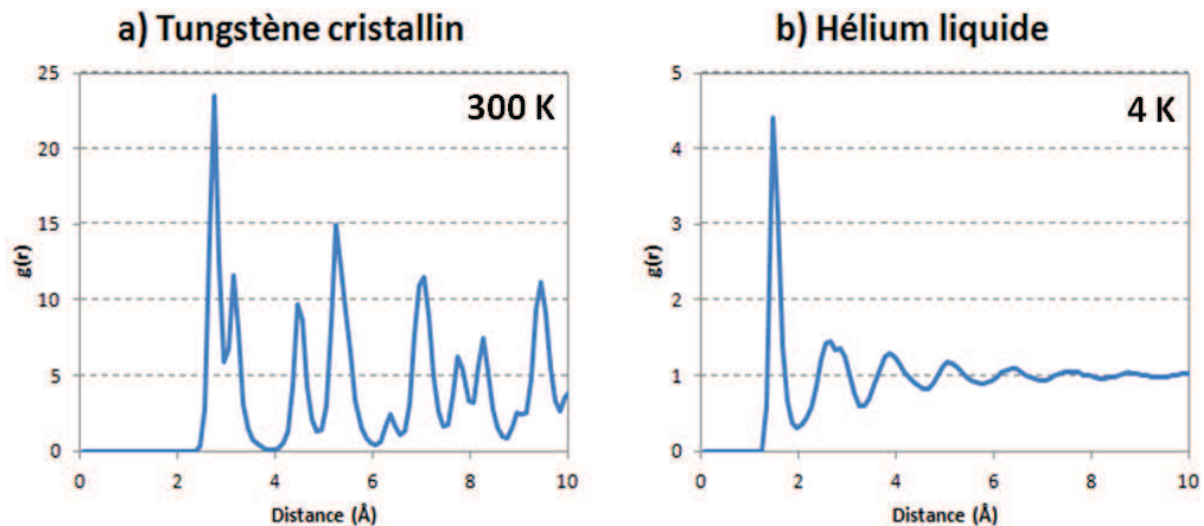


Figure IV-3 : Exemples de RDF calculées pour le tungstène cristallin à 300 K (a) et l'hélium liquide à 4 K (b).

Ainsi, la fonction de distribution radiale (RDF) représente la probabilité de trouver un voisin à la distance considérée de l'atome de référence. Dans un cristal, ces distances dépendent du type de maille du cristal. Dans le cas d'un cristal BCC comme le tungstène, le premier et le second voisin se trouvent à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ et a respectivement soit 2,74 et 3,16 Å, comme illustré dans le graphe Figure IV-3.a. Dans un liquide en revanche, les pics élargis correspondent à la distribution des distances aux voisins, cependant la RDF tend rapidement vers 1 car il n'y a pas d'ordre à longue distance.

Examen des résultats par comparaison à l'expérience

Finalement, les taux de rétention obtenus grâce aux simulations de dynamique moléculaire sont comparés aux résultats des mesures par NRA mais également aux résultats donnés par le logiciel SRIM. L'accumulation de l'hélium est comparée de manière qualitative aux résultats obtenus grâce aux techniques de caractérisation DB-PAS et TDS.

2. Etude détaillée d'une implantation : Le cas $T_W=300$ K et $E_{He}=300$ eV

2.1. Description de l'accumulation de l'hélium dans le substrat de W

La Figure IV-4 présente le processus d'implantation au cours du temps, i.e. lors de l'accumulation de l'hélium dans le réseau cristallin du substrat de tungstène. Les atomes de tungstène sont représentés par des boules claires de petite taille et ceux d'hélium par des boules plus sombres et plus grosses. Pour plus de visibilité, le substrat est tronqué à une profondeur de 150 Å, cependant il s'étend jusqu'à 645 Å pour la simulation.

Les différents objets observés sont chacun nommés de façon systématique qui se justifiera par les observations : les atomes d'hélium sont regroupés sous forme d'agrégats interstitiels lorsque ces derniers ne comportent que 2 à 6 atomes. Au-delà de ce nombre, les objets sont nommés complexes He_nV_m , car il est supposé qu'un ou plusieurs atomes de tungstène ont été déplacés de leur site cristallographique. Puis, lorsque n et/ou m dépassent plusieurs dizaines, alors les objets composés d'hélium et de lacunes de tungstène sont appelés bulles.

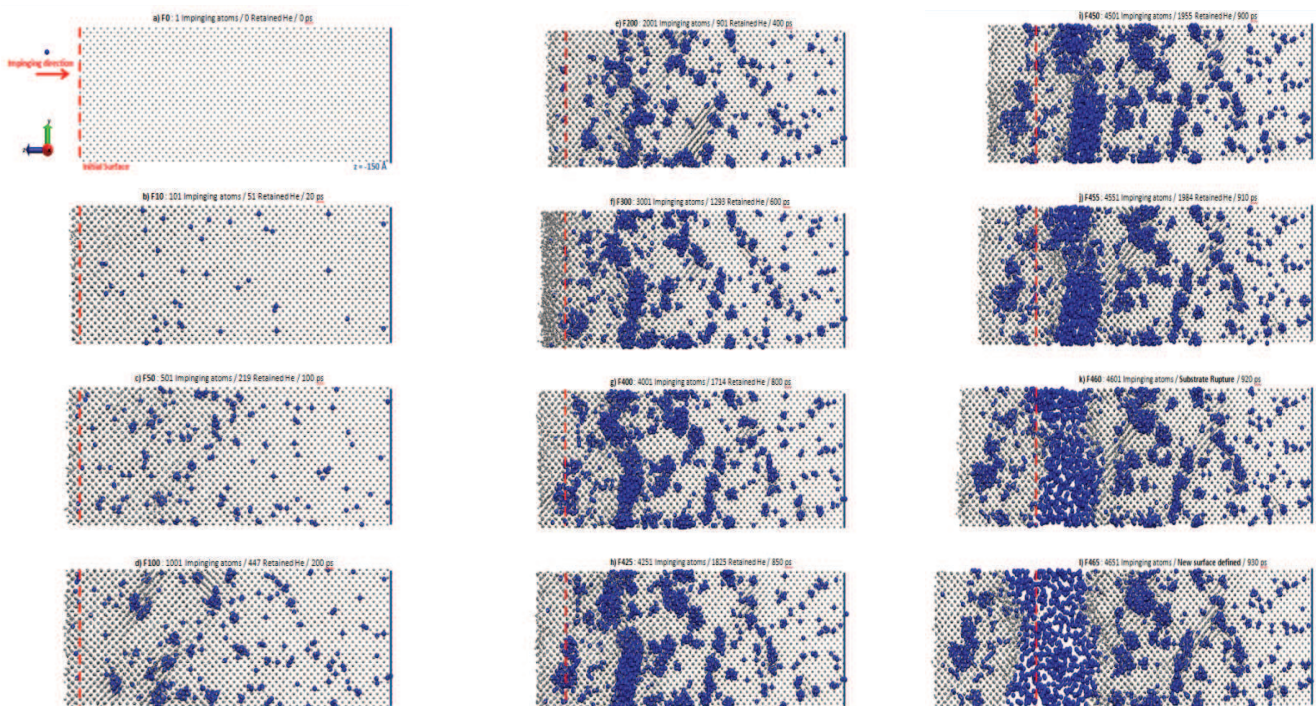


Figure IV-4 : Images de la simulation de l'implantation d'hélium à 300 eV sur un substrat de tungstène à 300 K à différentes fluences incidentes. Les atomes de tungstène sont illustrés par les petites sphères claires et les atomes d'hélium par les sphères plus grosses et plus sombres.

La première image de la Figure IV-4.a) présente l'état initial de la simulation, le substrat et sa surface exposée au premier atome d'hélium incident avec une énergie cinétique de 300 eV (donc une vitesse de 1199 Å.ps^{-1}). La surface se trouve au niveau de la ligne pointillée à gauche. La ligne pleine à droite représente la troncature à une profondeur de 150 Å sous la surface initiale. La flèche indique la direction normale à la surface des atomes d'hélium incidents.

La seconde image (Figure IV-4.b), montre l'état du substrat implanté après 20 ps de simulation, soit après que 101 atomes d'hélium ont impacté la surface. Une fraction des atomes d'hélium est donc implantée dans le substrat (51 atomes) alors que l'autre partie, non affichée sur l'image, est composée des atomes qui ont été rétrodiffusés, certains ont diffusés dans le substrat puis sont ressortis de la matrice par la surface, ce phénomène correspond à la désorption en cours d'implantation. Globalement, il est observé que les atomes d'hélium se trouvent en position interstitielle car ils sont entourés d'atomes de tungstène qui sont toujours à leur position dans le cristal. Après l'insertion de seulement 51 atomes d'hélium, certains ce sont rapprochés pour former des agrégats de 2 atomes (Figure IV-5). Ils sont également en position interstitielle.

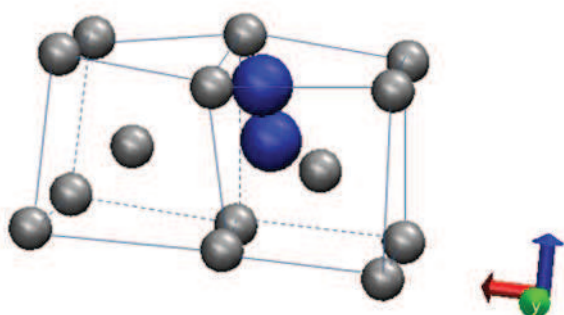


Figure IV-5 : Agrégats en position interstitielle formés 20 ps après le début de l'implantation. La maille cristalline BCC est discernable malgré une distorsion liée à l'agitation thermique.

L'observation du substrat montre que les atomes de tungstène restent alignés aux écarts près liés à l'agitation thermique. Cependant, la surface est décalée par rapport à son état initial. En effet, deux plans atomiques de tungstène se situent au-delà de la ligne en pointillés rouges, il y a donc un gonflement du substrat. Ces plans montrent également des atomes de tungstène déplacés au dessus de la surface (Figure IV-6).

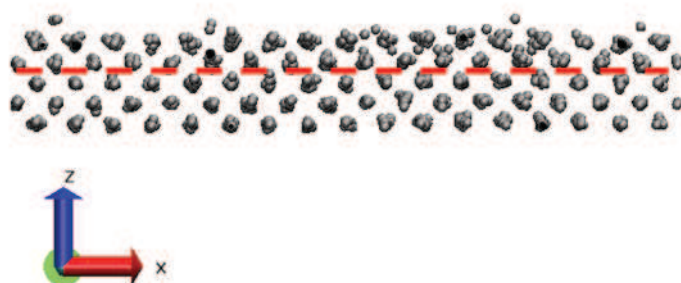


Figure IV-6 : Déplacement des atomes de W en surface 20 ps après le début de l'implantation. La ligne de pointillés rouge représente le niveau initial de la surface.

Malgré une énergie cinétique des atomes d'hélium inférieure au seuil de déplacement des atomes de tungstène, certains atomes sont expulsés de leur site appartenant à la première ou deuxième couche atomique sous la surface et se placent au dessus du premier plan, dans une position cristallographique. Ce type de déplacement d'atomes du substrat a été rapporté dans la littérature par Li et al. [175] lors de simulations de DM d'implantations d'hélium dans du tungstène avec une énergie cinétique comprise entre 20 et 200 eV. Ils ont mis en évidence un phénomène de « Primary Knock-On », qui signifie qu'un atome de tungstène impacté par un atome d'hélium peut gagner assez d'énergie pour être déplacé. Ils ont justifié ce type de phénomène comme étant une conséquence d'interactions multiples impliquant plus de deux atomes (He-W) car l'énergie transférable à un atome de tungstène par un atome d'hélium est, en principe, insuffisante.

Dans notre cas, le décalage de la surface du substrat est donc dû à la dilatation du substrat du fait de l'ajout de matière (l'hélium) et aux déplacements de certains atomes de tungstène dus aux événements de type « Primary Knock-On ». Aucun atome de tungstène n'est pulvérisé de la surface mais quelques lacunes sont formées dans le premier ou second plan atomique sous la surface à la suite des « Primary Knock-On ».

Les images c) à e) de la Figure IV-4 montrent l'accumulation de l'hélium après 100, 200 et 400 ps d'implantation soit après l'envoi de 500, 1000 puis 2000 atomes vers le substrat. Le taux de rétention semble constant, il sera décrit plus en détail dans le paragraphe consacré aux résultats quantitatifs (IV.2.2.1). Ces images montrent que les atomes d'hélium qui sont seuls (non agrégés) dans la maille restent en position interstitielle. Cependant, un grand nombre d'hélium se regroupent pour former des groupes de dizaine voire de plusieurs dizaines d'atomes au sein de la maille. Ces complexes He_nV_m de grande taille ($n_{\text{He}} \geq 7$) sont immobiles dans le réseau, ils croissent avec l'arrivée de nouveaux atomes d'hélium. Ils constituent donc des pièges pour les nouveaux atomes implantés. Sur l'image e), il se dessine une zone préférentielle d'accumulation des atomes d'hélium et des complexes située entre 30 et 60 Å de profondeur.

L'observation du substrat sur un plan atomique comportant des complexes He_nV_m de grande taille est illustrée dans la Figure IV-7. Les zones où se trouvent des groupes d'atomes d'hélium dans la tranche du substrat considérée, indiquée par un rectangle rouge sur la Figure IV-7.a) et pivotée à 90° sur la Figure IV-7.b), ne comportent pas d'atomes de tungstène. Ces complexes ne sont donc pas en position interstitielle mais une réorganisation des atomes du substrat s'effectue autour d'eux. Les atomes de tungstène autour des atomes d'hélium sont dans des positions cristallographiques. Ces observations mettent en évidence la formation des lacunes par accumulation de l'hélium malgré l'absence de défaut à l'état initial. Cela peut être apparenté au phénomène de « Self-Trapping » identifié par Wilson et al. [60]. Ils ont montré par des calculs « atomistiques » que l'accumulation interstitielle d'hélium et son agrégation peut mener à la génération de paires de Frenkel, de lacunes et plus particulièrement de complexes He_nV dès la formation d'agrégats composés de seulement 5 atomes d'hélium dans du nickel.

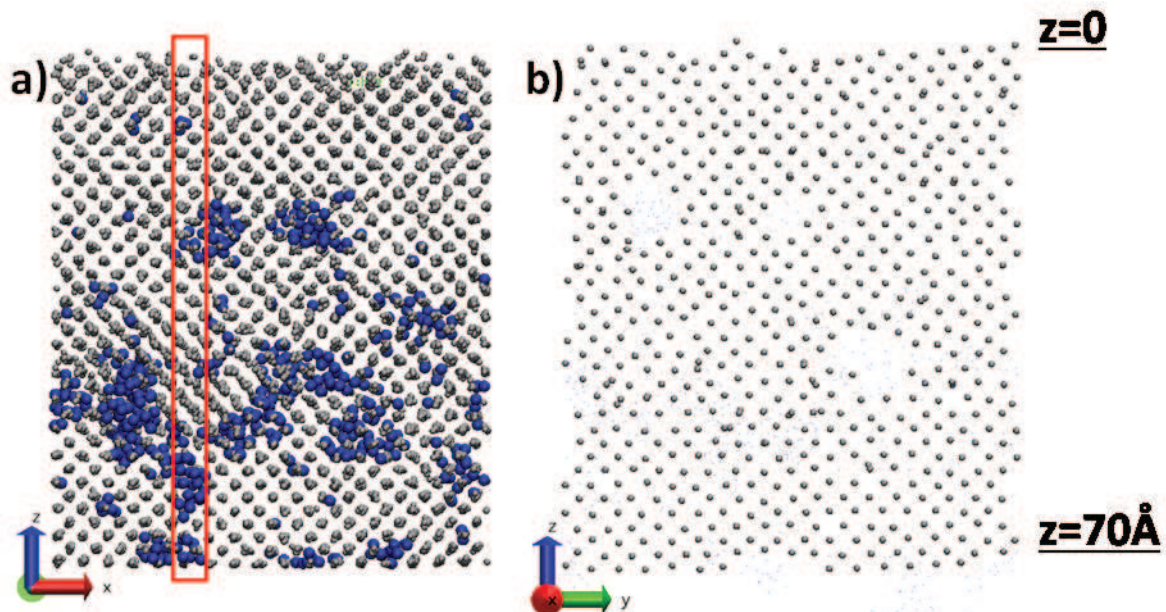


Figure IV-7 : a) Elargissement de la zone $z = 0$ à $z = 70\text{\AA}$ sous la surface de l'image e) de la Figure IV-4 montrant les positions des agrégats d'hélium. b) Illustration des volumes vides d'atomes de tungstène aux emplacements des agrégats d'hélium situés dans la tranche illustrée par le cadre rouge sur l'image a). La tranche est pivotée à 90° pour plus de visibilité.

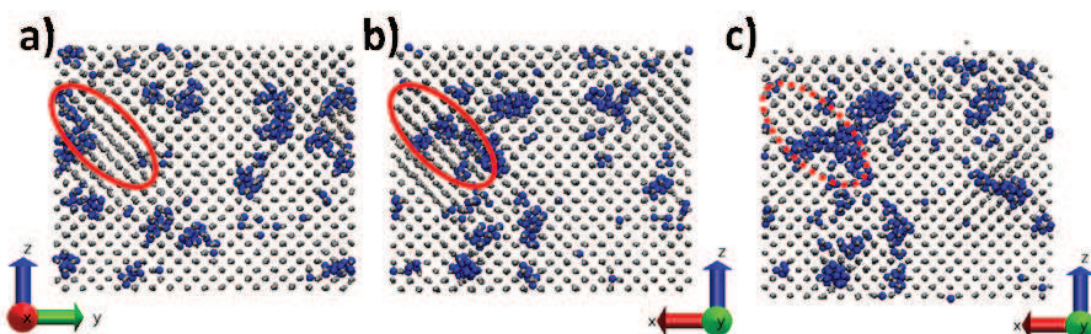


Figure IV-8 : a) Déplacements des atomes de tungstène dans la direction 111, 400 ps après le début de la simulation, $4\text{\AA}$ sous la surface (image e de la Figure IV-4). b) Vue équivalente tournée à 90° . c) Vue plus tard dans la simulation : atomes de tungstène en positions cristallographiques. Il y a réorganisation des atomes du substrat avec déplacement d'atomes vers la surface (image f de la Figure IV-4).

L'observation du substrat montre que certaines zones présentent des décalages des atomes de tungstène (Figure IV-8). Ces décalages sont observés suivant une direction à 45° par rapport aux plans atomiques parallèles à la surface. Ces images peuvent signifier que ces atomes se déplacent soit dans la direction 110 soit dans la direction 111. Cependant, l'observation de la boîte de simulation tournée de 90° , complète cette image et permet de déterminer que la direction de déplacement des atomes est 111. Ce déplacement est lié à la formation des complexes He_nV_m puisque la position des atomes déplacés est toujours proche des objets formés d'hélium. Cependant, d'une image à l'autre ces déplacements ne s'observent pas aux mêmes endroits, ce qui signifie que ce sont des phénomènes transitoires, i.e. les atomes de tungstène relaxent l'énergie accumulée dans le réseau en se réorganisant et se remplaçant dans des sites cristallographiques (Figure IV-8).

L'observation plus globale du substrat suggère que les atomes de tungstène sont déplacés vers la surface puisque celle-ci se décale encore par rapport à la surface initiale. De plus, le nombre d'atomes déplacés dans des sites cristallographiques au dessus de la surface augmente, comme illustré dans la Figure IV-9.a. Ils forment de petits groupes d'atomes de tungstène qui peuvent être qualifiés d'îlots induisant une certaine rugosité de surface. Le phénomène de « Primary Knock-On » n'explique pas, à lui seul, la présence de ces atomes à la surface. Les déplacements le long des directions cristallographiques 111 peuvent également être à l'origine de la formation des îlots surfaciques. Ce type de déplacement a également été observé par Li et al. [176] et menant de la même façon à un gonflement du substrat et à la formation d'îlots surfaciques, comme illustré pour comparaison dans la Figure IV-9.b. Cependant, ces phénomènes sont décrits de plusieurs manières dans la littérature et ils seront discutés plus avant dans le paragraphe IV.2.2.2 concernant l'étude du substrat.

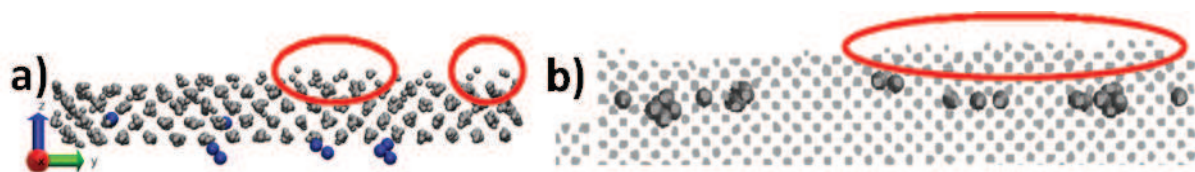


Figure IV-9 : Atomes de tungstène déplacés à la surface suite à la formation d'agrégats de grande taille (a). Illustration des îlots d'atomes de tungstène de l'étude de Li et al. [176](b).

Les images f) à h) de la Figure IV-4 montrent les phénomènes ayant lieu au cours de l'implantation entre 600 et 850 ps, soit pour un nombre d'atome d'hélium envoyés vers la surface de 3000 à 4251 atomes. L'existence de 3 zones de densité différente d'hélium est observée : Pour des raisons de fluidité du texte ces zones seront nommées A, B et C et définies comme illustré dans le schéma de la Figure IV-10.

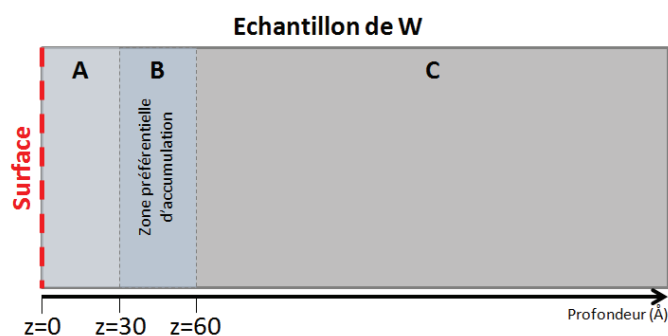


Figure IV-10 : Schéma des zones d'accumulation de l'hélium dans le substrat de tungstène.

L'observation des atomes d'hélium présents dans le substrat montre que les complexes He_nV_m présents dans la zone d'accumulation préférentielle (B) identifiée dans l'image e) continuent de croître et coalescent pour former des bulles comme illustré dans la Figure IV-11.

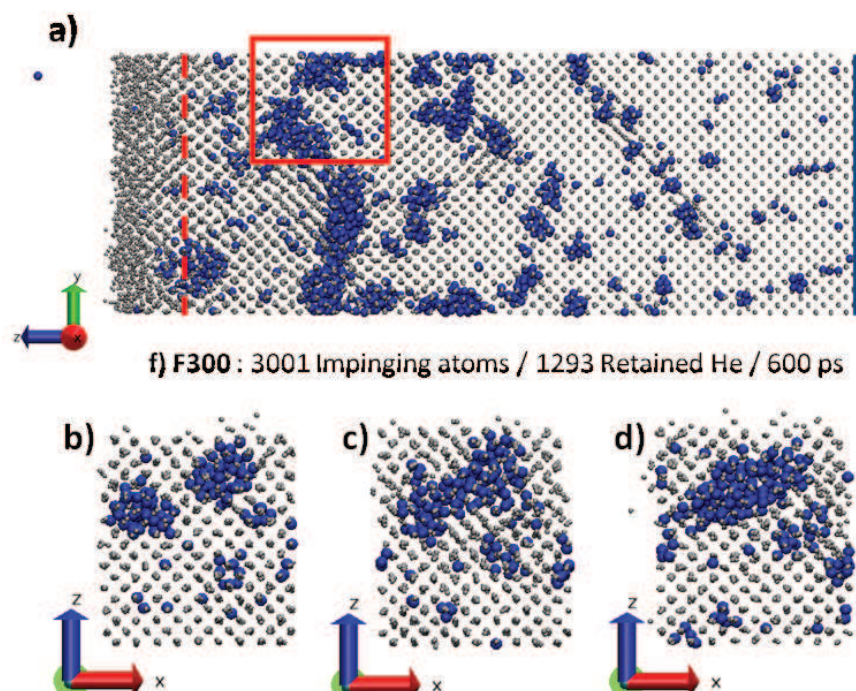


Figure IV-11 : Coalescence de complexes He_nV_m pour former une bulle au sein du cristal dans la zone préférentielle d'accumulation des agrégats. a) Image f de la Figure IV-4 montrant la zone où se trouvent les agrégats qui coalescent. L'évolution dans l'encadré tourné à 90° est décrite dans les images b) Implantation après 600 ps, c) 720 ps et d) 800 ps.

A une profondeur plus importante ($> 60 \text{ \AA}$, zone C), les atomes seuls diffusent au sein du réseau en position interstitielle et se regroupent pour former des agrégats de quelques atomes ou des complexes He_nV_m mais la formation de bulle n'est pas mise en évidence. Cette évolution est liée à l'augmentation de la taille des agrégats dans la zone B : les atomes incidents sont piégés dans les bulles d'hélium en croissance et leur élargissement ne permet plus l'augmentation du nombre d'atomes d'hélium dans la zone C. Entre $z = 0$ (la surface) et $z = 30 \text{ \AA}$ (zone A), les atomes d'hélium sont agrégés, très peu d'atomes sont seuls à diffuser. Les complexes existants forment donc des pièges pour les atomes d'hélium, qui, s'ils ne sont pas piégés, diffusent du substrat vers la surface et ressortent de l'échantillon. La quantification de l'hélium dans ces zones permet de décrire plus précisément ces comportements (paragraphe IV.2.2.1).

Du point de vue du substrat, l'image f) de la Figure IV-4 montre un désordre important parmi les atomes de tungstène dans les plans atomiques de la surface. Ce désordre peut provenir de l'échauffement local dû à l'arrivée des atomes d'hélium. Cependant, les images g) et h) de la Figure IV-4 n'exhibent pas de tel désordre parmi ces mêmes plans atomiques (cf zoom de la Figure IV-12), ce désordre est donc transitoire comme dans le cas des déplacements dans la direction 111. La relaxation de l'énergie, grâce au thermostat de Berendsen et par l'intermédiaire des déplacements le long des axes 111 permet une réorganisation des atomes de tungstène proches de la surface. La surface continue de s'élever au-delà de la surface initiale. En effet, la Figure IV-12.c. présente 7 plans atomiques au dessus de la surface initiale alors que la Figure IV-12.f en montre 8.

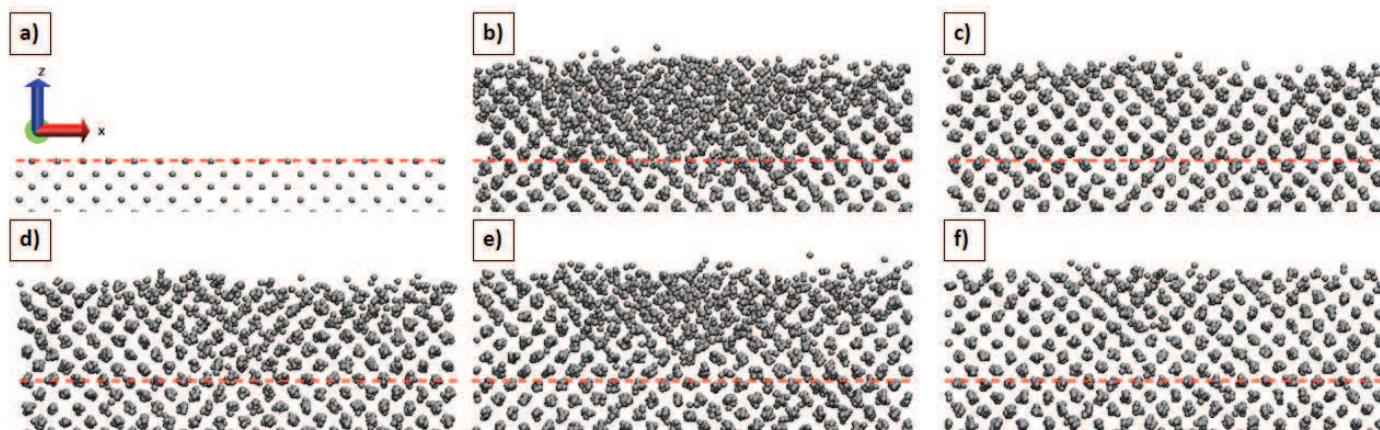


Figure IV-12 : Réorganisation des atomes de tungstène à la surface. a) surface à l'état initial, image a de la Figure I-4. b) Atomes de tungstène désordonnés à la surface à $t = 600$ ps (image f de la Figure IV-4. c) $t = 646$ ps, d) $t = 700$ ps, e) $t = 750$ ps, f) $t = 800$ ps (image g de la Figure IV-4).

Les images i) et j) de la Figure IV-4 montrent la coalescence des bulles localisées entre 30 et 60 Å (zone B) pour former une seule et même large bulle. Les atomes d'hélium s'éloignent les uns des autres, une relaxation s'opère. Ce phénomène mène à l'évènement visible sur les images k) et l) : la rupture du substrat en deux parties autour de la zone contenant la bulle d'hélium (Figure IV-13).

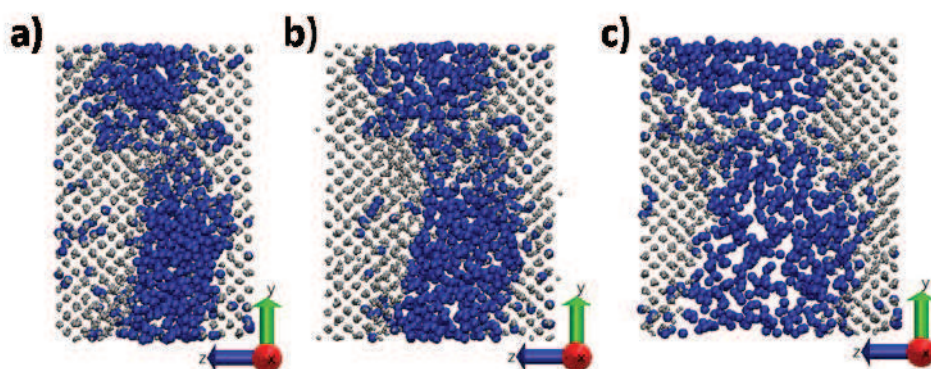


Figure IV-13 : Elargissement de la zone préférentielle d'accumulation des agrégats des images présentées dans la Figure IV-4 i, j, et k. Illustration de la bulle étendue (a), de l'extension de la bulle (b), les atomes d'hélium sont de plus en plus éloignés, et de la rupture du substrat (c).

Dans les autres zones (A et C) de part et d'autre de la bulle, le comportement de l'hélium ne varie pas, i.e. la formation de complexes est possible mais pas celle de bulles du type de celle menant à la rupture du substrat dans la zone B. Lors de la rupture, la partie supérieure du bloc de tungstène s'éloigne et elle n'est plus liée au reste du substrat. La bulle s'étend, les atomes d'hélium ne sont plus confinés dans le substrat et s'éloignent les uns des autres. La simulation est interrompue lorsque ce phénomène se produit. En effet, une nouvelle surface est définie par la limite entre la partie inférieure du substrat et la bulle composée d'atomes d'hélium. Ces derniers ne sont plus considérés comme implantés dans le substrat. Les nouveaux atomes d'hélium sont injectés dans une zone comprise entre les deux parties de substrat, ils risquent de rencontrer alors des atomes supposés implantés, le calcul n'a donc plus de sens.

Cela peut être apparenté aux phénomènes présentés dans le chapitre I. L'écaillage observé par Gilliam et al. [63] à la suite d'implantations réalisées avec des ions de 1,3 MeV peut y être assimilé puisque une partie étendue de tungstène s'éloigne du substrat (Figure IV-14 b et c). La formation de bulles d'hélium induit la formation d'une pellicule de tungstène se détachant du substrat initial. Ce phénomène est également analogue au « blistering » observé par Nishijima et al. [62] dès les énergies d'implantation de l'hélium de l'ordre de quelques eV (Figure IV-14.a).

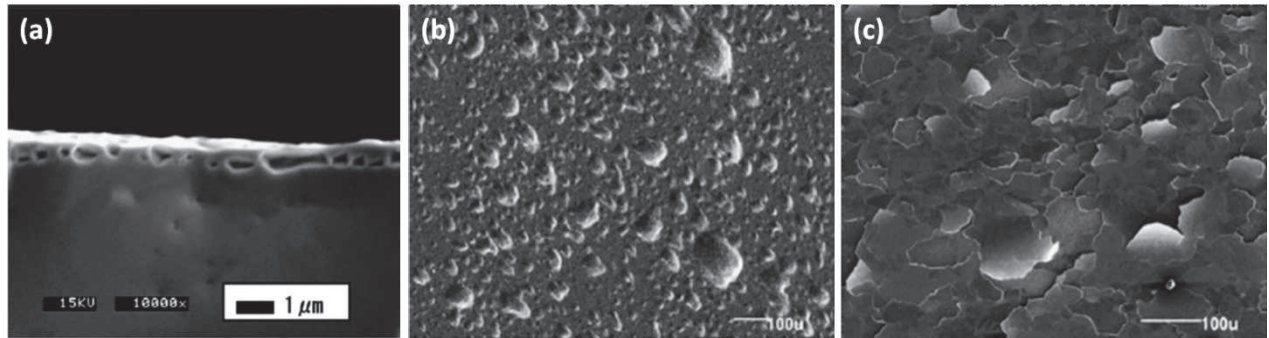


Figure IV-14 : Images de microscopie montrant les phénomènes de « blistering » et d'exfoliation observés par Nishijima et al.[62] (a) et Gilliam et al. [63] (b et c).

Afin de vérifier si les conditions aux limites influencent les mécanismes menant au phénomène d'écaillage, la simulation est réalisée sur un substrat dont la surface est doublée avec un nombre proportionnel d'atomes d'hélium incidents pour obtenir la même fluence. L'accumulation d'hélium se produit de manière équivalente, i.e. pour une fluence équivalente, la coalescence des agrégats mène à la formation de bulles étendues dans le substrat pour une fluence incidente « critique » et une fluence d'implantation limite du même ordre de grandeur (Tableau IV-1 du paragraphe IV.2.2.1). Ceci confirme, par ailleurs, que la taille définie pour la boîte de simulation est appropriée pour mener les simulations décrites. La rupture du substrat en deux parties est liée à la taille limitée de la boîte (17 x 17 mailles cristallines). La bulle est formée sur une surface supérieure à celle de la boîte de simulation. Dans une boîte de simulation plus large, le substrat ne se rompt pas, mais la bulle se « vidange » lorsque la pression des atomes d'hélium devient supérieure à l'énergie de cohésion des atomes de tungstène de la surface au dessus de cette dernière. Ainsi, les atomes d'hélium composant la bulle sortent du substrat par un trou formé à la surface du tungstène, d'où l'assimilation de la rupture au phénomène de « blistering » et à la formation éventuelle de « pinholes » à la surface du substrat.

2.2. Etude détaillée des phénomènes observés

2.2.1. Etude du comportement de l'hélium au cours de l'implantation

- **Taux de rétention**

Le taux de rétention (R) dans le substrat de tungstène est calculé au cours de l'implantation comme suit :

$$R(t) = N_{\text{impl}}(t)/N_{\text{env}}(t) \quad (\text{eq. IV.9})$$

Dans cette équation, $N_{\text{impl}}(t)$, correspond au nombre d'atomes d'hélium implantés dans le tungstène au temps t et $N_{\text{env}}(t)$ au nombre d'atomes d'hélium qui ont été envoyés vers la surface du substrat. Par analogie à l'expérience, ce calcul correspond au rapport de la fluence implantée et de la fluence incidente. $N_{\text{impl}}(t)$ est déterminé en comptant le nombre d'atomes d'hélium dont la valeur de la coordonnée z est inférieure à la valeur de z des atomes de tungstène de la surface. La Figure IV-15 présente le taux d'implantation en fonction de temps au cours de la simulation. Afin d'être plus précis, l'axe horizontal en haut du graphique présente le nombre d'atomes d'hélium envoyés vers la surface et la fluence incidente correspondante.

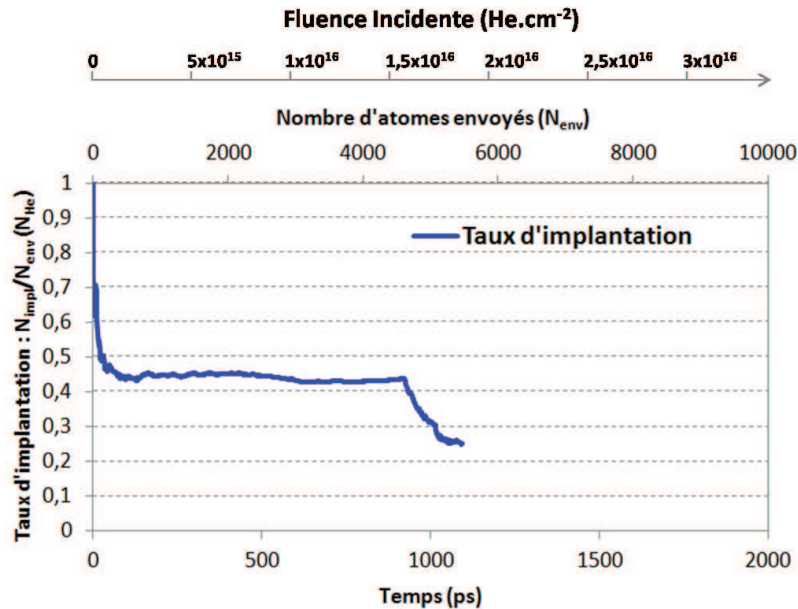


Figure IV-15 : Taux d'implantation en fonction du temps de simulation, le nombre d'atomes d'hélium envoyés et la fluence incidente en He.cm^{-2} au temps correspondant sont indiqués sur les axes horizontaux supérieurs. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.

Aux premiers instants de la simulation, le taux d'implantation diminue rapidement et ce n'est que lorsque 250 atomes ont été envoyés (50 ps écoulées) que le taux se stabilise à environ 0,45. Le taux diminue légèrement à environ 600 ps, ce qui correspond au moment où les complexes He_nV_m de la zone préférentielle (identifiée dans le paragraphe IV.2.1) coalescent pour former des bulles étendues. A ce moment, les atomes d'hélium ne franchissant plus la « barrière » constituée par les bulles d'hélium, l'implantation a lieu dans une zone plus étroite sous la surface et la probabilité pour les atomes d'hélium de diffuser vers l'extérieur du substrat devient plus importante. Le taux d'implantation diminue. Enfin, à environ 920 ps, soit pour environ 4600 atomes d'hélium envoyés vers la surface, le taux d'implantation diminue brusquement, cela

correspond à la rupture du substrat. Une partie des atomes considérés comme implantés dans le substrat se situent au dessus de la valeur de z considérée comme la surface du substrat. Aussi, la valeur de la coordonnée z des atomes de tungstène correspondant à la surface du substrat s'élève au-delà de la zone à partir de laquelle sont envoyés les atomes d'hélium, le calcul du nombre d'atomes d'hélium implantés n'a alors plus de sens.

La diminution brusque du taux d'implantation traduit directement la rupture du substrat pour cette simulation. Cette rupture est observée pour des fluences incidentes critiques équivalentes dans toutes les simulations réalisées avec des atomes d'hélium dont l'énergie est de 300 eV et une surface de tungstène maintenue à une température de 300 K, soit environ $1,6 \times 10^{16}$ He.cm⁻² et une fluence limite implantée de l'ordre de 7×10^{15} He.cm⁻². Le Tableau IV-1 récapitule les fluences incidentes et les fluences implantées maximales ainsi que les taux de rétention obtenus pour différentes simulations réalisées avec $E_{He} = 300$ eV et $T = 300$ K. Les taux de rétention sont également comparés à ceux obtenus à l'aide du logiciel SRIM.

Tableau IV-1 : Données obtenues par dynamique moléculaire (Conditions : $E_{He} = 300$ eV et $T^o = 300$ K) et par calcul SRIM.

Fluence Incidente		Fluence implantée		Taux de rétention	
N _{He}	He.cm ⁻²	N _{He}	He.cm ⁻²	Dynamique Moléculaire	SRIM
2000	6.91×10^{15}	906	3.13×10^{15}	0.45	0.56
4000	1.38×10^{16}	1721	5.94×10^{15}	0.43	0.56
5000/4551*	1.73×10^{16}	1887*	6.52×10^{15}	0.41*	0.56
9971/4601*	3.37×10^{16}	1939*	6.70×10^{15}	0.42*	0.56
10000 (large)	1.73×10^{16}	4754	8.24×10^{15}	0.48	0.56

* au moment de la rupture du substrat.

Les taux de rétention obtenus par SRIM sont supérieurs aux taux obtenus par les simulations de dynamique moléculaire (DM). Au-delà des interactions interatomiques différentes considérées par chacune des méthodes de simulations (N-Corps en DM et BCA par SRIM), les conditions de bombardement ionique sont également variables d'une méthode à l'autre. En effet, SRIM considère chaque impact d'ion sur une surface non perturbée d'un substrat amorphe dont la densité correspond à celle du tungstène. A l'inverse, en DM, l'accumulation de l'hélium sous la surface est traitée via les interactions He-He et He-W conduisant à des changements des propriétés du substrat au cours de la simulation. Ainsi, cette comparaison permet de montrer l'importance de l'effet cumulatif de l'hélium dans le substrat.

Le taux de rétention ($N_{impl}/N_{env}(t)$, éventuellement à la rupture) obtenu grâce aux simulations de dynamique moléculaire est constant en fonction de la fluence incidente. La rupture du substrat correspond à une valeur maximale d'implantation : à partir de cet instant, le taux de rétention est considéré comme nul, plus aucun atome ne s'implante. Si la simulation était poursuivie à partir de cet instant (en ôtant la partie supérieure du substrat et les atomes d'hélium échappés), l'accumulation de l'hélium dans le substrat reprendrait sur une surface qui contiendrait déjà de l'hélium. Ce phénomène serait donc susceptible de se produire de nouveau et des ruptures successives surviendraient tout au long de l'implantation induisant une valeur limite moyenne de la quantité d'hélium implanté. C'est pour cette raison que la rupture du substrat est assimilée à la saturation observée expérimentalement.

Le graphe de la Figure IV-16, présente l'évolution de la rétention de l'hélium en fonction de la fluence incidente. Les résultats expérimentaux et de simulation y sont comparés.

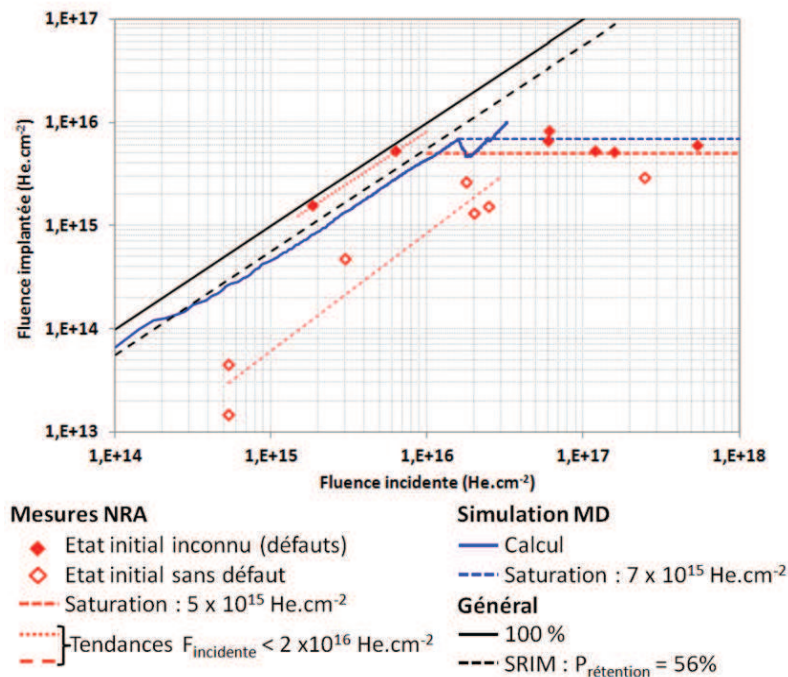


Figure IV-16 : Evolution de la rétention de l'hélium en fonction de la fluence incidente (Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$). Comparaison des données expérimentales (symboles) et simulées (courbe). Deux séries de mesures sont comparées dans ce graphe (cf chapitre III.3.2.1) : des mesures NRA réalisées pour la série d'échantillons dont l'état initial n'est pas connu mais la présence de défauts lacunaires est suspectée (symboles pleins) et celle pour laquelle les états initiaux sont confirmés être sans défauts (symboles vides).

Les résultats de rétention obtenus par simulation sont comparés aux résultats expérimentaux de deux séries d'implantations réalisées sur des substrats présentant des caractéristiques différentes.

La première série d'expériences réalisées montre un taux de rétention très supérieur à la simulation (83 % contre 45 % pour la simulation). Cette série était composée d'échantillons dont l'état initial n'était pas connu mais pour lesquels la présence de défauts avant l'implantation est largement suspectée (cf chapitre III.3.2.1). Les défauts présents dans le cristal sont autant de pièges pour l'hélium et favorisent son accumulation, d'où une rétention supérieure dans ces substrats par rapport au substrat sans défaut modélisé.

La seconde série d'expériences, quant à elle, a consisté à réaliser des implantations sur des échantillons qui ne comportaient pas de défauts à l'état initial. Le taux de rétention mesuré dans ces échantillons ($\approx 10 \%$) est très inférieur à celui de la simulation. Pour ces échantillons, le délai (Δt) entre l'implantation et la mesure par NRA était de plusieurs mois. Il a été vu dans le chapitre III que la mesure NRA quantifiait uniquement l'hélium piégé dans le substrat. Cette valeur ne correspond donc pas forcément à la totalité de l'hélium implanté à la suite de l'expérience puisque les atomes d'hélium non piégés sont très mobiles et peuvent désorber rapidement. La simulation permet, elle, de quantifier l'hélium instantanément dans le substrat, il s'agit d'une mesure « in-situ » durant l'implantation. La proportion d'hélium non piégé, ou mobile dans le substrat, semble donc importante dans le substrat modélisé.

En conséquence, la valeur de la fluence implantée calculée grâce à la simulation se situant entre les valeurs des expériences pour les deux séries semble logique.

Une différence entre substrats réels et simulés n'est cependant pas considérée. Les substrats utilisés lors des expériences sont polycristallins, cela implique la présence de joints de grains et de plusieurs orientations cristallines.

Seule l'interface que représente la surface a été prise en compte au cours des simulations, la présence de joints de grains n'a pas été modélisée. Comme vu dans le chapitre III, la profondeur d'implantation est très faible, théoriquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et les grains de plusieurs centaines de micromètres cubes (cf Image MEB de la Figure III-22). Ainsi, les interactions avec la surface seront majoritaires vis-à-vis des interactions avec les joints de grains. Donc l'effet des joints de grains sur la rétention peut être considéré comme négligeable dans le cas présent. Certaines études de la littérature ont montré l'accumulation possible de l'hélium au niveau des joints de grains [170-172] mais la rétention dans ces zones plutôt qu'à la surface n'est pas clairement mise en évidence.

Aucune caractérisation de l'orientation cristalline des grains présents à la surface des substrats polycristallins (« Electron Backscatter Diffraction » -EBSD- par exemple) n'a été effectuée et seule la direction (100) a été modélisée au cours des simulations. Dans la littérature, Ohno et al. [180] ont étudié l'effet de l'orientation cristalline de la matrice pour des implantations d'hélium dont l'énergie incidente était comprise entre 25 et 30 eV avec des fluences incidentes de l'ordre de 10^{23} He.cm⁻². Leurs échantillons de tungstène étaient polycristallins, et préalablement analysés par « Orientation Imaging Microscopy » (OIM). La température de la surface durant l'implantation était comprise entre 1700 et 1800 K. Leur étude a montré une différence entre les aspérités formées à la surface en fonction de l'orientation cristalline des grains. Par ailleurs, des simulations de DM réalisées par Hammond et al. [179] et Li et al. [181] ont montré que pour des implantations réalisées avec des ions d'hélium de 100 eV et à des températures de 300 à 1500K, la rétention est favorisée lorsque les ions impactent la surface dans la direction 111 par rapport aux directions 110 et 100. Cette augmentation de la fluence implantée est liée aux déplacements dans la direction 111 dont la relaxation vers la surface est facilitée. L'accroissement de la rétention pour cette orientation est variable d'une étude à l'autre, et ne semble absolument pas lié au phénomène de canalisation, peu significatif pour ces énergies cinétiques de l'hélium, cependant tous les auteurs s'accordent pour montrer qu'il existe une influence de l'orientation cristalline sur l'accumulation de l'hélium dans la maille BCC du tungstène. Les échantillons implantés au cours des expériences présentent très probablement des grains dont l'orientation cristalline de la surface est très proche de la direction (111). Le cas échéant, les valeurs de la rétention dans les échantillons implantés lors des expériences devraient être, en moyenne, légèrement supérieures à celles de la simulation. Au contraire, la rétention mesurée est très inférieure aux simulations en raison de la désorption au cours du temps, le plus probablement. Cette comparaison de l'expérience et des simulations ne permet donc pas de conclure sur l'influence de l'orientation cristalline sur la rétention de l'hélium. De plus, l'effet de la présence d'oxyde à la surface des échantillons n'est pas pris en compte dans les simulations. Cela pourrait influencer sur la différence de rétention puisque la diffusion de l'hélium dans l'oxyde est différente de celle de la diffusion dans le métal.

La rupture du substrat lors de la simulation survient à une fluence incidente de $1,6 \times 10^{16}$ He.cm⁻² et pour une quantité d'hélium implanté de l'ordre de 7×10^{15} He.cm⁻². Ces valeurs sont très proches de celles obtenues expérimentalement pour l'apparition du plateau de saturation. A cet instant, les défauts formés sont probablement équivalents d'un substrat à l'autre et tout l'hélium

implanté est piégé dans les nombreux complexes He_nV_m , il n'y a donc que peu de désorption au cours du temps.

Finalement, des hypothèses sur le phénomène de saturation peuvent tout de même être formulées au regard des résultats obtenus. Ainsi, malgré les différences significatives de taux de rétention calculés par rapport aux taux mesurés à basses fluences, la saturation observée expérimentalement peut être assimilée à la rupture du substrat qui survient dans les simulations pour des fluences incidentes critiques et des fluences maximales implantées du même ordre de grandeur. La saturation, schématisée sur le graphe de la Figure IV-17, est un phénomène qui correspond à la limitation du nombre d'atomes d'hélium implantés du fait de l'accumulation proche de la surface qui empêche l'augmentation de la rétention puisque des ruptures de bulles surviennent. Ces ruptures, observées de manière individuelle sur un substrat modélisé de quelques nanomètres carrés, se produisent sans doute successivement au cours du temps et sont réparties sur une surface beaucoup plus importante expérimentalement, comme illustré par le schéma sous le graphe de la Figure IV-17. Celui-ci représente une surface étendue de quelques μm^2 de tungstène polycristallin dont les grains présentent plusieurs orientations cristallines et pour l'un, un nombre initial de lacunes non négligeable (n_V). Les flèches vertes numérotées symbolisent les ruptures de bulles successives survenant au cours de l'implantation lorsque la fluence implantée maximale en hélium est atteinte. Plusieurs ruptures peuvent éventuellement se produire à la suite au même endroit sur l'échantillon puisque l'hélium continue de s'accumuler sous la surface de l'échantillon toujours exposé au flux d'ions (Flèches 2 et 6). L'orientation cristalline ainsi que la concentration en lacune à l'état initial peuvent faire varier la fluence incidente à laquelle se produisent ces événements (leur ordre d'occurrence) et l'amplitude de leur impact sur la fluence implantée instantanée. L'ordre indiqué sur le schéma est hypothétique. Des expériences complémentaires devraient être réalisées pour permettre de déterminer l'influence de la présence des joints de grains (qui ne sont pas considérés dans le schéma). La mesure par NRA correspond à une moyenne de la quantité d'hélium alors que la valeur déterminée lors de la simulation est une quantité instantanée locale. Les caractéristiques présentées ci-dessus n'influencent pas sur la valeur moyenne de la fluence implantée maximale pour ces implantations ni la présence des joints de grains.

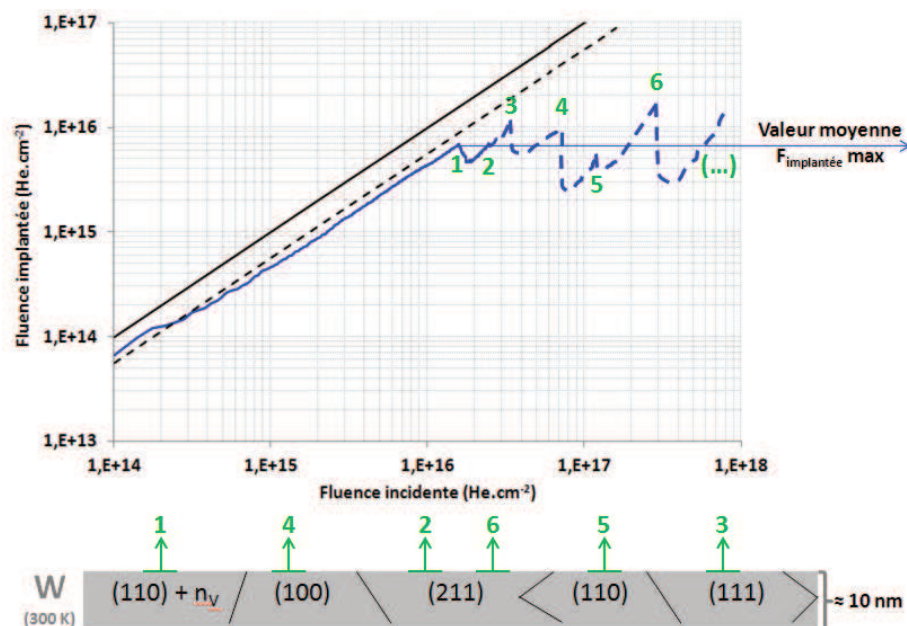


Figure IV-17 : Illustration du phénomène de saturation lié aux ruptures consécutives des bulles d'hélium sur un substrat polycristallin comportant éventuellement des lacunes à l'état initial. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.

• Profils d'implantation

Les profils d'implantation de l'hélium dans le substrat de tungstène donnent une information sur la répartition de l'hélium difficilement accessible expérimentalement. Ils sont déterminés en calculant le nombre d'atomes d'hélium dans une tranche de profondeur (z , $z+d$) fixée du substrat, à un temps donné. La Figure IV-18 présente les profils de concentration en profondeur d'hélium implanté pour plusieurs instants de la simulation. Dans ces profils, chaque point correspond au nombre d'atome d'hélium dans une tranche de 5 Å d'épaisseur.

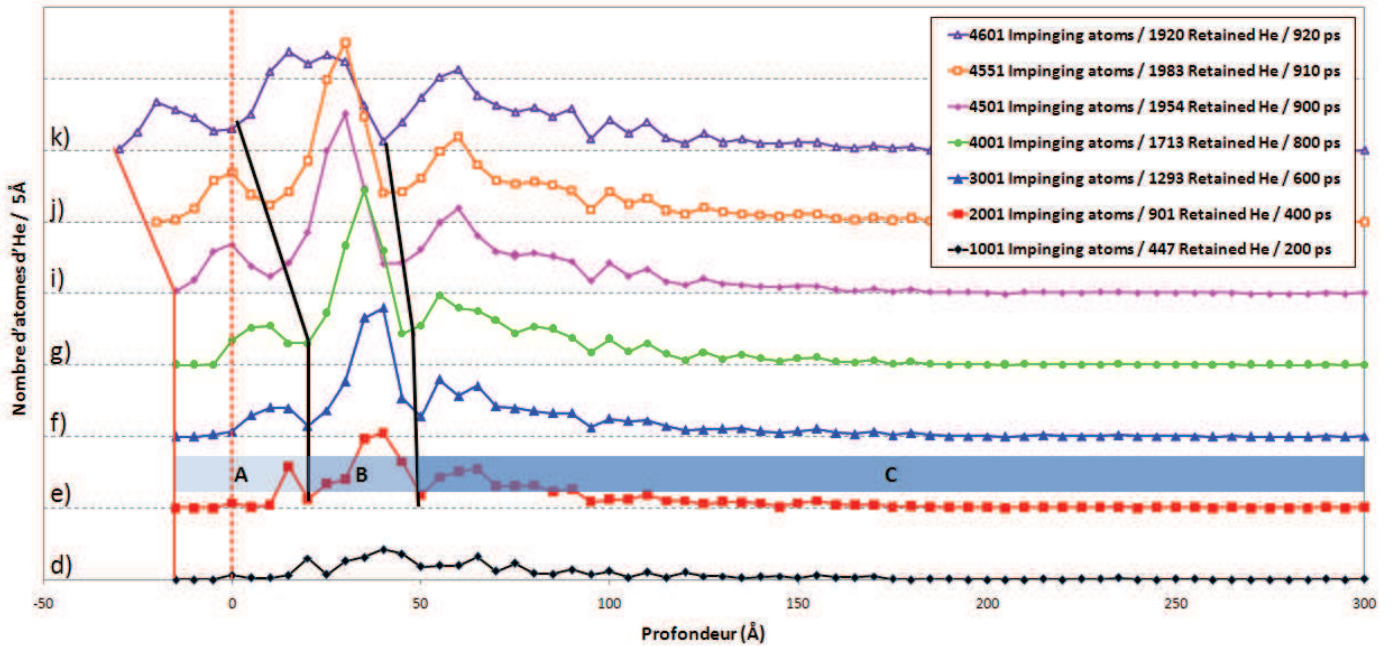


Figure IV-18 : Profils en profondeur de l'hélium dans le tungstène au cours du temps. Les courbes correspondent aux profils déterminés pour certaines images de la Figure IV-4, l'image correspondante est indiquée par la lettre à gauche de la courbe. La droite en pointillés indique la surface du tungstène à l'état initial, i.e. la profondeur ($z = 0$ Å) et la ligne pleine la surface du tungstène à l'instant t . Les lignes verticales indiquent l'évolution des zones A, B et C décrites dans le texte. Conditions : $E_{\text{He}} = 300$ eV et $T^\circ = 300$ K.

Sur ces profils, la surface du tungstène est indiquée par le premier point à gauche de la courbe. Ainsi, il est évident que la surface se déplace par rapport à l'état initial, représenté par la ligne pointillée à $z = 0$, comme vu dans le paragraphe IV.2.1. Des simulations du tungstène seul thermalisé à 300 K, montrent que l'épaisseur du substrat oscille autour d'une valeur moyenne (645 ± 1 Å). Lorsque les atomes d'hélium pénètrent dans le substrat, l'augmentation de l'épaisseur est supérieure à cette valeur moyenne. L'hélium induit donc un gonflement du substrat (cf Figure IV-23). Ce point sera discuté dans le paragraphe IV.2.2.2.

Les profils rendent compte, dès 900 atomes implantés, des zones identifiées dans la Figure IV-4 (courbe e de la Figure IV-18), i.e. une zone proche de la surface (A), une zone d'implantation préférentielle (B) comprise entre 30 et 60 Å sous la surface et une zone d'implantation plus profonde (C). La forme des profils de concentration d'hélium dans ces zones est cohérente avec l'observation des images présentées dans la Figure IV-4. Ainsi, la zone d'implantation préférentielle apparaît rapidement après le début de l'implantation et le nombre d'atomes d'hélium croît jusqu'à atteindre une limite (courbe g), il s'agit de l'instant auquel les complexes He_nV_m coalescent pour former des bulles plus larges (images g et h de la Figure IV-4). Dès que la valeur

maximale du nombre d'atomes d'hélium est atteinte, cette zone s'élargit comme le montrent les courbes (i, j et k). Cela correspond à la formation de la bulle qui s'étend et conduit à la rupture du substrat. La profondeur de cette zone correspond à la profondeur moyenne de pénétration des ions d'hélium de 300 eV dans le tungstène. La zone la plus profonde (C) comporte les atomes d'hélium qui ne sont pas stoppés dans la zone de pénétration moyenne de l'hélium (B) durant les premiers instants de l'implantation. La densité de l'hélium dans cette zone décroît avec la profondeur. Le nombre d'atome d'hélium dans cette zone cesse d'augmenter lorsque le maximum de la zone B est atteint. Les nouveaux atomes implantés ne peuvent pas traverser la zone B, dense en bulles qui constituent des pièges efficaces. Enfin dans la zone proche de la surface (A), le nombre d'atomes d'hélium croît jusqu'à un maximum également. Dans cette zone, les atomes implantés peuvent être piégés dans les agrégats. S'ils ne le sont pas, il y a une grande probabilité pour qu'ils désorbent très rapidement après avoir pénétré sous la surface proche. La limitation du nombre d'hélium proche de la surface correspond à l'équilibre entre ces deux phénomènes : le piégeage dans les agrégats et la désorption.

La formation de zones distinctes s'apparente à une stratification. Une telle distribution des atomes d'hélium implantés dans du tungstène a été observée par Li et al. [181] lors de simulations réalisées à 200 eV et à 300K. Ils ont observé des zones parmi lesquelles, une, peu profonde, à quelques angströms sous la surface, correspondant à la zone A, où s'accumulent quelques atomes seuls et de petits agrégats ainsi qu'une zone où se forment des bulles correspondant à la zone B. Cependant les ruptures de bulles qu'ils ont observées ne mènent pas, à proprement parler, à une rupture du substrat mais plutôt à un phénomène observé par Henriksson et al. [31] : l'expulsion de l'hélium contenu dans la bulle par un point de la surface, nommé « cluster rupture ». Ce phénomène, décrit par Sefta et al. [182], correspond à un processus de relaxation de la pression interne dans une bulle d'hélium dont le centre de masse est peu profond. Elle est attirée par la surface libre et croît dans sa direction. Lorsque la pression dépasse l'équilibre, des contraintes se développent dans la matrice de tungstène et la relaxation passe soit par un déplacement de type « loop-punching » qui sera décrit dans le paragraphe IV.2.2.2 ou par une fracture de la surface provoquant l'évaporation de l'hélium contenu dans la bulle. Dans le cas des implantations à 300 eV, la formation des agrégats puis des bulles étendues est plus profonde sous la surface que pour les implantations à 200 eV. Aussi, les expulsions de bulles par la surface ne semblent pas pouvoir avoir lieu.

Dans cette simulation, la distribution en énergie des ions n'est pas considérée. Ces profils ne peuvent donc pas être assimilés directement à l'expérience puisqu'il a été vu dans le paragraphe III.3.2.2, sur l'influence du flux d'ions, que cette distribution pouvait influencer la répartition des ions sous la surface.

• Transport de l'hélium

Lorsque peu d'atomes d'hélium sont implantés, ils sont isolés et pas ou très peu d'agrégats sont formés. A cet instant, il est possible de tracer la fonction de distribution radiale (RDF He-W) des atomes d'hélium implantés par rapport à leurs voisins de tungstène, afin d'étudier le transport des atomes d'hélium seuls dans le tungstène. La courbe de la Figure IV-19 présente le résultat de ce calcul réalisé à l'aide du logiciel de visualisation VMD pour une faible fluence incidente, i.e. lorsque 100 atomes d'hélium sont injectés dans la boîte de simulation et 51 sont implantés dans le substrat (image b de la Figure IV-4).

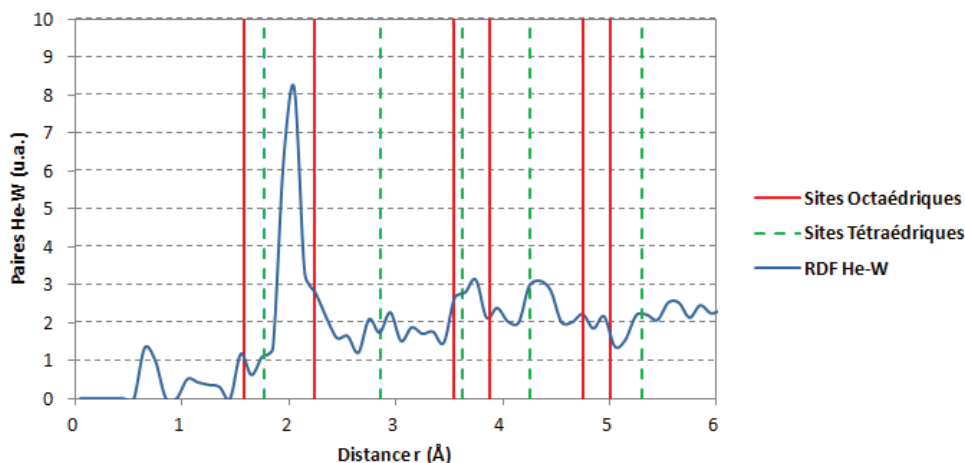


Figure IV-19 : Fonction de distribution radiale des paires He-W. Les lignes verticales pleines et en pointillés indiquent respectivement les distances He-W dans le cas d'insertion dans des sites octaédriques et tétraédriques de la maille BCC.

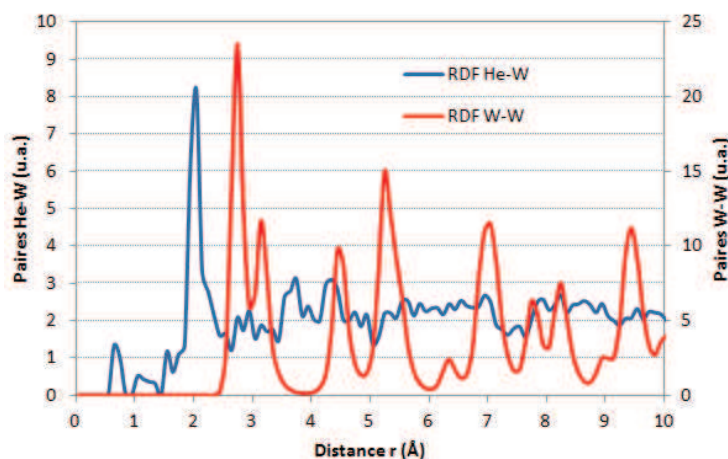


Figure IV-20 : Comparaison des RDF He-W et W-W.

La courbe de la Figure IV-19 indique que les atomes d'hélium se trouvent, aux incertitudes près liées à l'agitation thermique, dans les sites d'insertion de la maille cubique centrée. Le pic majoritaire à 2,05 Å correspond à une position intermédiaire entre deux sites interstitiels. La RDF mesurée correspond à une image instantanée de la simulation, sans relaxation de l'énergie des atomes, il est donc possible de trouver des atomes dans ce type de positions intermédiaires. Cela est par ailleurs mis en évidence par les pics aux distances inférieures à $\frac{a}{2}$ soit 1,6 Å, qui sont théoriquement instables pour des atomes en positions interstitielles car trop proche des atomes de tungstène. Il n'est pas possible de discerner les sites préférentiellement occupés. La comparaison de cette RDF (He-W) à celle des paires W-W est présentée dans la Figure IV-20. Ces deux courbes permettent de comparer les distances He-W aux distances W-W. Globalement, les distances entre atomes dans les paires He-W ne correspondent pas aux distances interatomiques des paires W-W. Cela confirme les positions interstitielles et non substitutionnelles des atomes d'hélium dans la maille du substrat cristallin. À une telle fluence, il a été observé que seuls quelques atomes de tungstène sont déplacés par des phénomènes de « Primary Knock-On » (Figure IV-6). Les atomes d'hélium incidents responsables de ces déplacements sont rétrodiffusés après l'impact avec la surface, et la probabilité de trouver l'un des atomes implantés dans la lacune formée est très faible. Les atomes en positions substitutionnelles sont donc inexistantes.

Deux trajectoires d'atomes d'hélium après leur implantation sont présentées dans la Figure IV-21. Dans le premier cas (a), l'atome considéré (en rouge foncé sur l'image) est implanté 8 picosecondes après le début de l'implantation à 87 Å sous la surface. Il diffuse seul dans le matériau puis s'agrège pour former un agrégat de 2 atomes 88 ps après le début de l'implantation. Sa mobilité décroît fortement dès lors qu'il s'agrège à un troisième atome (au temps $t = 414$ ps) puis il s'immobilise lorsque l'agrégat qu'il forme avec d'autres atomes comporte 6 atomes d'hélium.

Dans le second cas (b), l'atome est implanté 83 Å sous la surface. De la même manière que pour le premier atome observé, cet atome diffuse seul dans la maille puis s'agrège avec de nouveaux atomes implantés. Puis lorsque l'agrégat est composé de 6 atomes, celui-ci s'immobilise dans le réseau.

Une telle immobilisation d'agrégat a été rapportée dans la littérature. En effet plusieurs simulations d'implantation d'hélium dans du W réalisées par Henriksson et al. [31], Hammond et al. [179] et Hu et al. [183] à des énergies allant de 50 à 200 eV montrent que des agrégats comportant seulement 2 atomes voire des atomes d'hélium seuls sont susceptibles de former des paires de Frenkel immobiles dans le réseau devenant des pièges pour les atomes arrivants. Dans le cas présent, l'immobilisation des agrégats et leur diffusion n'ont pas fait l'objet d'une étude détaillée cependant, l'observation des trajectoires d'atomes seuls ou agrégés montre la diminution de la mobilité des agrégats globalement à partir de 5 à 6 atomes.

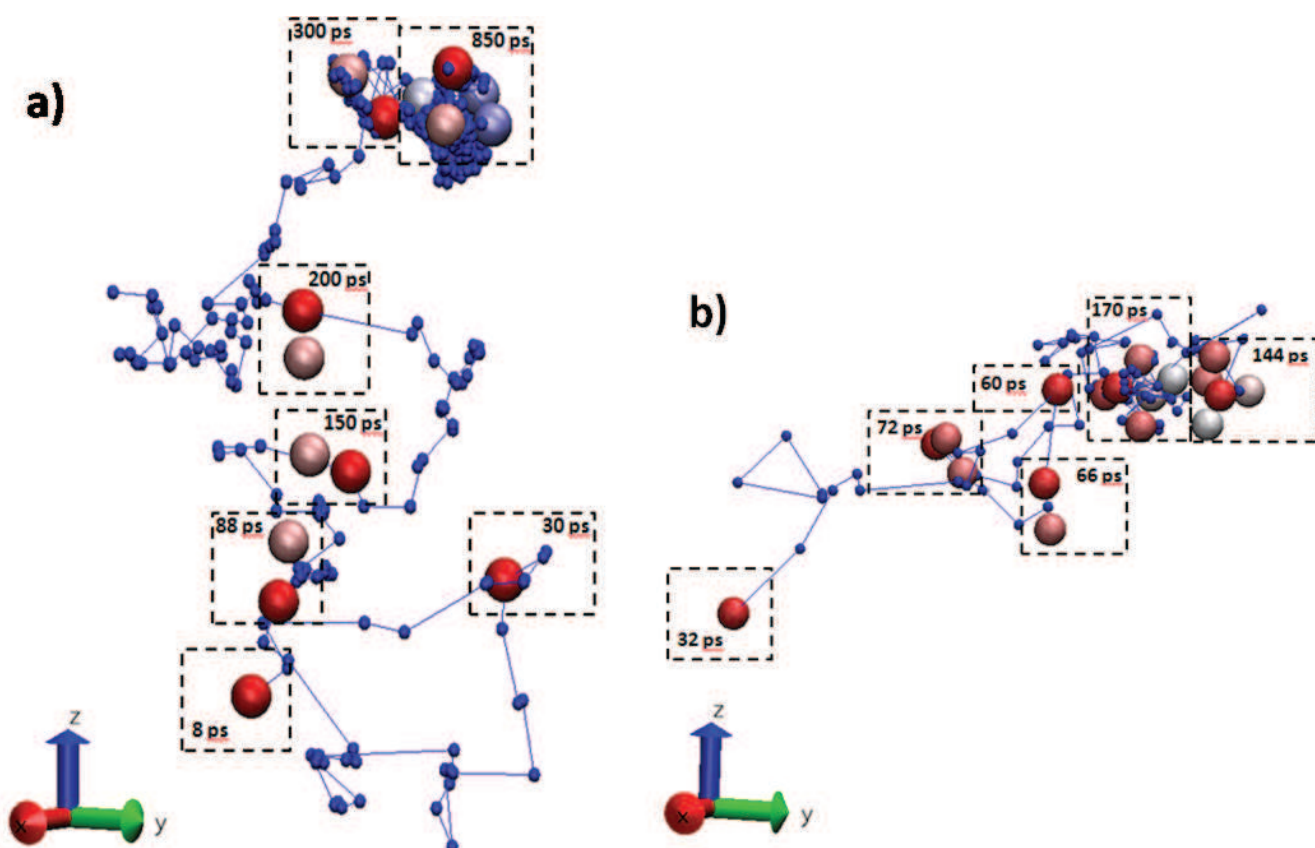


Figure IV-21 : Trajectoires de 2 atomes d'hélium au sein du réseau de tungstène en fonction du temps. L'atome d'hélium considéré est figuré par une sphère rouge foncée, les sphères éclaircies sont des atomes arrivés plus tard dans le substrat et s'agrégeant au premier atome. Les points bleus correspondent aux positions successives de l'atome d'hélium initial à des pas de temps régulier, i.e. toutes les 2 ps. Conditions : $E_{He} = 300$ eV et $T^\circ = 300$ K.

- **Agrégation**

Comme cela a été observé dans le paragraphe précédent, les atomes d'hélium se déplacent pour former des agrégats de mobilité de plus en plus réduite jusqu'à une taille de 6 atomes au-delà de laquelle, ils s'immobilisent. Ils continuent alors de grossir par capture de nouveaux atomes incidents jusqu'à former des bulles. La croissance de ces agrégats va conduire au déplacement des atomes de tungstène.

Etat des agrégats

Le graphe de la Figure IV-22 montre la RDF He-He calculée pour un agrégat situé dans la zone préférentielle d'accumulation des atomes implantés (zone B sur les profils présentés dans la Figure IV-18).

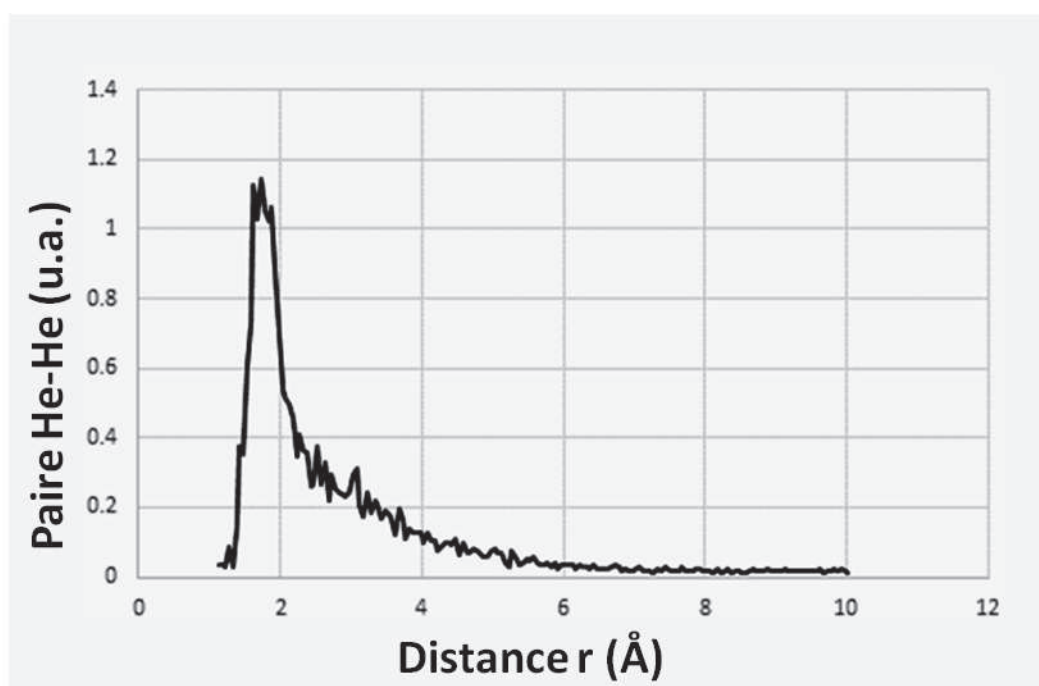


Figure IV-22 : RDF de l'hélium (He-He) réparti dans les agrégats de grande taille ($n_{\text{He}} \approx 50$). La RDF ne tend pas vers 1 dans ce cas car la normalisation de la fonction n'est pas effectuée sur la totalité des atomes d'hélium présents dans la boîte de simulation.

La distribution des distances interatomiques dans l'agrégat montre un seul pic, cela signifie qu'il n'est pas cristallisé. Des simulations d'atomes d'hélium seuls dans une boîte de simulation de 34^3 Å^3 , maintenue à une température de 4 K ont été réalisées en parallèle des simulations d'implantation. Elles ont montré qu'il était nécessaire d'atteindre un nombre de 10000 atomes pour permettre une compression de l'hélium permettant d'obtenir un premier voisin à une distance d'environ 1,65 à 1,75 Å, comme dans le cas des agrégats de la simulation présentée. Cette simulation annexe permet de déterminer la densité des atomes d'hélium dans les bulles formées dans le tungstène. Celle-ci équivaut environ à $0,254 \text{ He.Å}^{-3}$. Cette valeur peut être comparée au volume d'une lacune de tungstène. Dans un cristal BCC parfait, le volume occupé par un atome de tungstène peut être calculé de la manière suivante :

$$V_{\text{lacune}} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3 \quad (\text{IV.e10})$$

Où a correspond à la valeur du paramètre de maille. Ainsi, dans le cas du tungstène, le volume d'une lacune vaut environ $10,78 \text{ \AA}^3$. Et dans ce cas, il est possible d'estimer le nombre d'hélium par lacune de tungstène comme étant compris entre 2 et 3. Expérimentalement, Evans et al. [184] et Donnelly et al. [185] avaient déterminé les densités d'hélium du même ordre de grandeur dans des cavités formées par l'hélium dans du molybdène et dans de l'aluminium. Ce type de comparaison est également discuté plus tard dans le paragraphe IV.2.2.2 sur la formation des lacunes dans le tungstène.

Croissance des agrégats

Le nombre d'atomes d'hélium dans les agrégats est déterminé grâce à une routine FORTRAN. Le calcul est effectué à partir des distances minimales He-He déterminées grâce aux RDF calculées à l'instant t soit en moyenne $1,70 \text{ \AA}$.

Pour cette simulation, le nombre maximal d'atomes d'hélium contenu dans le plus gros agrégat est de 58 atomes. Plus tard dans la simulation, au moment de la coalescence de la bulle qui mène à la rupture du substrat, les distances He-He dans les agrégats augmentent et le calcul de $N_{\text{He}}/\text{Agrégat}$ n'est plus possible. Le Tableau IV-2 indique le nombre d'atomes incidents et implantés dans le substrat à des instants successifs jusqu'à la formation de l'agrégat de 58 atomes. Il indique le nombre d'atomes d'hélium que comporte l'agrégat de plus grande taille et le nombre d'agrégats comportant 6 et 7 atomes.

Tableau IV-2 : Nombre d'agrégats présents dans le réseau en fonction du nombre d'atomes d'hélium qu'ils comportent pour différents instants de la simulation. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.

Temps (ps)	N_{He} incidents	N_{He} implantés	n_{Agr} de 6 He	n_{Agr} de 7 He	Taille maximum
200	1000	450	1	3	20
400	2000	906	5	7	22
600	3000	1298	10	6	32
800	4000	1721	13	4	46
820	4100	1772	16	3	58

Ce tableau indique que le nombre d'agrégats comportant 6 atomes augmente au cours de l'implantation, il en va de même pour les agrégats de plus petite taille. En revanche le nombre d'agrégats de 7 atomes diminue à partir de 400 ps. Ce résultat est en accord avec l'observation précédente concernant la mobilité des agrégats de taille inférieure à 6 atomes d'hélium. Les agrégats interstitiels mobiles de deux ou trois atomes se rencontrent pour former des agrégats de cinq à six atomes qui restent mobiles mais, les agrégats de 7 atomes étant immobiles dans le réseau, ils piègent de nouveaux atomes incidents et grandissent, ils sont donc considérés comme des complexes He_nV_m . La densité des complexes He_nV_m augmentant, les agrégats mobiles de petites tailles ne captent plus d'atomes d'hélium seuls mais coalescent avec les complexes existant et le passage par la forme d'agrégat de 7 atomes n'a plus lieu, d'où la diminution du nombre de ce type d'agrégats.

L'augmentation de la taille de l'agrégat de taille maximum, considéré comme une bulle, dans le réseau peut se faire de plusieurs manières : par adjonction d'atomes d'hélium seuls ou par coalescence de plusieurs complexes He_nV_m avec n et/ou m supérieurs à 20. Comme illustré dans la Figure IV-10, où deux agrégats d'environ 20 et 30 atomes coalescent.

Ces observations permettent de mettre en évidence deux modes de croissance des agrégats et des bulles : un mode dynamique et un mode statique. C'est-à-dire que la formation des agrégats peut se faire lorsque deux objets composés d'hélium se déplacent au sein du substrat (de petits agrégats He_n avec n compris entre 1 et 6 atomes), se rencontrent et coalescent pour former un complexe He_nV_m , c'est le mode « dynamique ». En revanche les gros agrégats, i.e. $n > 7$, sont immobiles dans le réseau, leur croissance dépend donc de la proximité d'un atome ou d'un autre complexe He_nV_m large qui grandit également jusqu'au contact. Ces croissances sans mouvement menant à la coalescence constituent le mode « statique ».

2.2.2. Etude de l'évolution du substrat au cours de l'implantation

• Gonflement du substrat

Le gonflement du substrat est observable en déterminant son épaisseur au cours du temps, cette dernière est calculée en déterminant la valeur de la hauteur des atomes de la surface du tungstène. Le graphique de la Figure IV-23 montre l'évolution de cette épaisseur à 300 K pour un substrat qui ne subit pas de bombardement ionique et un substrat au cours de l'implantation durant les 50 premières picosecondes d'implantation i.e. pour 251 atomes d'hélium injectés et, dans le cas présent, 120 atomes implantés.

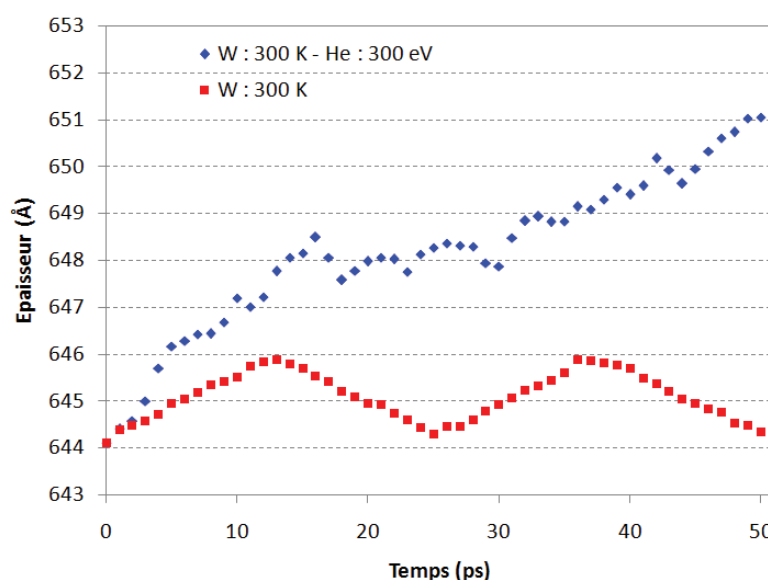


Figure IV-23 : Épaisseur du substrat de tungstène au cours du temps. Comparaison d'un substrat à 300 K et d'un substrat à 300 K bombardé avec des atomes d'hélium à 300 eV.

L'agitation thermique à 300 K implique une oscillation de ± 1 Å de l'épaisseur autour de 645 Å. En revanche, lors de l'implantation, le niveau de la surface croît continuellement, avec de petites oscillations de 5 ps et une vitesse de 1 à 2 Å / 10 ps.

L'évolution de l'épaisseur est tracée en fonction du temps et du nombre d'atomes envoyés vers la surface dans le graphe de la Figure IV-24. L'augmentation soudaine à 900 ps indique la rupture du substrat.

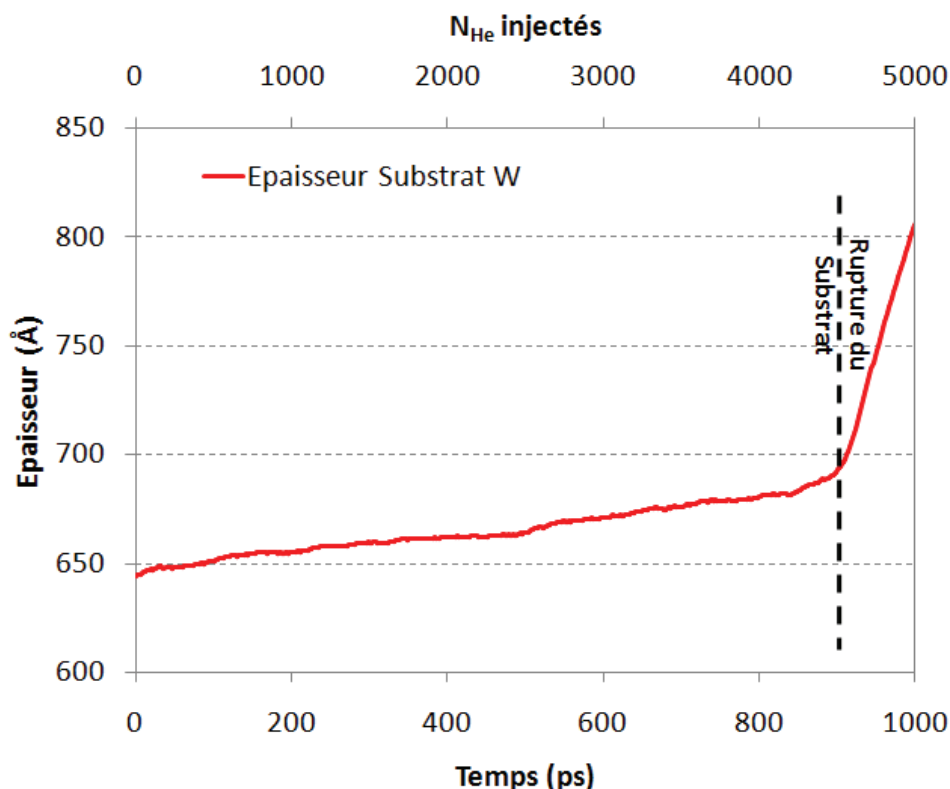


Figure IV-24 : Augmentation de l'épaisseur du substrat (30 Å / 4000 He envoyés) en fonction du temps, l'axe horizontal supérieur correspond au nombre d'atomes envoyés. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.

L'augmentation du volume du substrat peut être liée à deux phénomènes : l'augmentation du paramètre de maille ou le déplacement des atomes de tungstène du substrat formant des lacunes laissant ainsi plus d'espace pour l'hélium accumulé. La détermination des RDF du tungstène à plusieurs instants de la simulation avant la rupture, indique que le paramètre de maille ne varie pas, i.e. le premier voisin est à une distance constante. Dans le cas présent, le substrat reste donc globalement cristallisé mais des atomes se sont déplacés en surface. Les conditions aux limites latérales de la boîte de simulation étant périodiques et fixées au niveau du fond de la boîte, la seule possibilité de déplacement pour les atomes de tungstène est en direction de la surface ou vers les bulles d'hélium présentes dans le substrat.

L'augmentation du volume du substrat peut être évaluée à partir de la différence d'épaisseur entre l'état initial et l'état implanté ($V_{\text{implanté}} - V_{\text{initial}}$). Cette valeur correspond théoriquement au volume occupé par les agrégats et les bulles d'hélium.

Au cours de l'implantation, le volume occupé par l'hélium est calculé à partir du nombre d'hélium implanté et du rayon des atomes déterminé grâce à la RDF He-He des agrégats soit 1.70 Å (IV.2.2.1). Ce volume ne représente que 35 à 40% du volume de tungstène déplacé. Cela confirme que les atomes d'hélium ne sont pas organisés en une structure compacte mais indique également que la densité atomique de l'hélium dans certains agrégats et certaines bulles peut être inférieure à la valeur estimée grâce à la RDF globale des atomes d'hélium. Au cours de leur formation, les

agrégats exercent donc une pression sur les atomes de tungstène qui se déplacent afin de relaxer l'énergie accumulée, comme décrit par Sefta et al. [182], les volumes laissés par les atomes de tungstène sont toujours occupés par des atomes d'hélium et leur densité volumique diminue. Les déplacements sont discutés dans le paragraphe suivant.

- **Déplacements des atomes de W**

Les mouvements des atomes de tungstène sont considérés comme significatifs par rapport à l'agitation thermique lorsque la distance parcourue par un atome est supérieure à $a\sqrt{3}/2$ soit 2.74 Å. Il s'agit de la distance « idéale » pour laquelle un atome de tungstène est déplacé et remplace l'atome voisin le plus proche dans la direction 111 comme illustré dans la Figure IV-25. C'est la formation d'un « crowdion ».

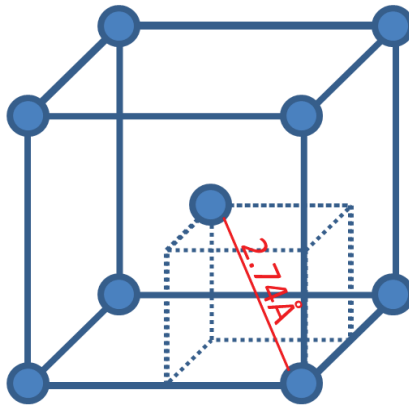


Figure IV-25 : Déplacement idéal d'un atome de tungstène dans le réseau pour former un « crowdion ».

C'est ce critère qui a été utilisé par Henriksson et al. [31] lors d'une étude de l'implantation d'hélium dans du tungstène entre 50 et 200 eV afin de déterminer l'occurrence des événements appelés « loop-punching » qui correspondent aux cascades de collisions dans la direction 111 qui mènent à la formation des lacunes V des complexes He_nV_m . Afin de repérer dans le réseau ces atomes déplacés, les coordonnées des atomes de tungstène entre deux instants de la simulation sont soustraites les unes aux autres afin de ne conserver que les positions des atomes déplacés. Un exemple de cette comparaison est présenté dans la Figure IV-26.

L'image a) de la Figure IV-26.a met en évidence les cascades de « crowdion », dont une est encadrée, observées lors de la visualisation de l'implantation (Figure IV-4). Cependant elle montre également qu'il existe des atomes déplacés seuls dans le réseau, dont quelques-uns sont encadrés. La seconde image (b) permet de corréler la position des atomes d'hélium en blanc avec les coordonnées des atomes de tungstène déplacés.

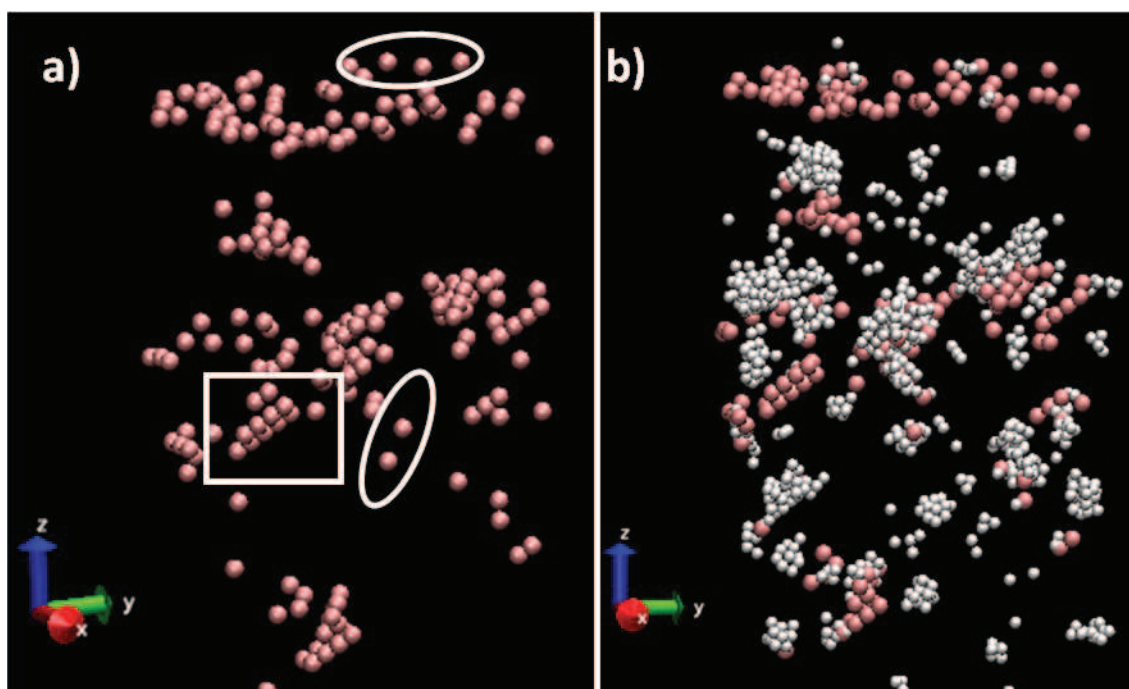


Figure IV-26 : a) Coordonnées des atomes de tungstène déplacés de 2.74 Å (sphères rouges). b) Ajout des positions des atomes d'hélium (sphères blanches) après l'injection de 2000 atomes dans la boîte de simulation. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.

Selon Li et al [175], deux raisons peuvent être invoquées pour justifier de la présence des atomes de tungstène seuls déplacés en surface :

- Les « Primary Knock-On » (PKA) consécutifs aux impacts avec les atomes d'hélium rétrodiffusés (identifiés et expliqués précédemment dans le paragraphe IV.2.1 et les Figure IV-6 et Figure IV-9),
- Ou les « Secondary Knock-On » (SKA), des cascades de déplacements selon la direction 111 déclenchés par des atomes d'hélium seuls s'implantant plus profondément dans la matrice que ceux qui forment des PKA. Ces atomes auront donc plus de difficulté à ressortir du substrat par la suite.

L'influence de la profondeur d'implantation de l'hélium sur l'énergie nécessaire pour générer un « Secondary Knock-On » avait également été étudiée par Li et al. Ils avaient ainsi déterminé que l'énergie seuil de génération d'un déplacement collectif d'atomes de tungstène dans la direction 111 croît linéairement avec la profondeur d'implantation. L'hélium de 300 eV implanté au niveau de la zone préférentielle d'implantation, soit entre 30 et 60 Å de profondeur et sous 19 à 38 monocouches de tungstène, ne peut pas transférer assez d'énergie ($> 30 \text{ eV}$) à un atome de tungstène pour être en mesure de former une cascade de collision (111). Les déplacements isolés proches de la surface ne correspondent donc qu'à des « Primary Knock-on » ou l'observation des déplacements des atomes lors du gonflement du substrat.

Donc pour cette implantation, les déplacements dans la direction 111 ne sont pas dus aux impacts des ions d'hélium et au transfert d'énergie associé (SKA), ils sont liés à la croissance des agrégats d'hélium. En effet, la proximité des agrégats d'hélium et des atomes déplacés indique que c'est l'accumulation des atomes d'hélium qui engendre le déplacement des atomes et donc la formation des complexes He_nV_m comportant des lacunes de tungstène. Les agrégats à l'origine des formations de cascades de « crowdion » sont systématiquement à une profondeur supérieure à la

cascade. Cela signifie que ces déplacements se font dans la direction de la surface i.e. la seule limite libre pour la relaxation de l'énergie dans la boîte de simulation. Il n'est pas possible de corréler la taille des agrégats à la formation d'une cascade de « crowdion ». Ainsi, un agrégat de 7 atomes d'hélium observé à une profondeur de 86 Å provoque une cascade de « crowdion », donc la formation d'un complexes He_7V (illustrée plus précisément dans la Figure IV-27.a) alors qu'une bulle composée de plusieurs dizaines d'atomes (environ 45 Å sous la surface) peut n'engendrer que quelques déplacements (Figure IV-27.b). Cette différence peut être due à plusieurs phénomènes :

- Les déplacements associés ne sont pas suffisamment importants pour être comptabilisés parmi les « crowdions », i.e. les formations d'agrégats engendrent des déplacements dans la direction 110 qui mène à la formation d'un seul SIA de tungstène dans une position octaédrique ($a\sqrt{2}/2 = 2.24 \text{ Å}$) ou dans la direction 120, un SIA en position tétraédrique ($a\sqrt{5}/4 = 1.77 \text{ Å}$).
- La réorganisation/recristallisation des atomes de tungstène est un phénomène transitoire rapide. Les atomes de tungstène sont remplacés dans des positions cristallographiques et leur déplacement n'est, par conséquent, pas pris en compte dans le calcul des déplacements entre les deux images analysées car ceux-ci sont antérieurs aux images considérées.
- Enfin, les bulles d'hélium peuvent constituer un volume dans lequel se relaxe l'énergie des déplacements de tungstène. Ainsi, l'interruption de l'organisation cristallographique dans la direction 111 au niveau d'une bulle stoppe la propagation de la cascade de « crowdion ». L'énergie est alors relaxée de manière isotrope par les atomes d'hélium. Ce type d'évènement, couplé à l'arrivée de nouveaux atomes d'hélium pourrait être responsable de phénomènes de « trap-mutation » car cela impliquerait une surpressurisation de la bulle et un nouveau déplacement de tungstène.

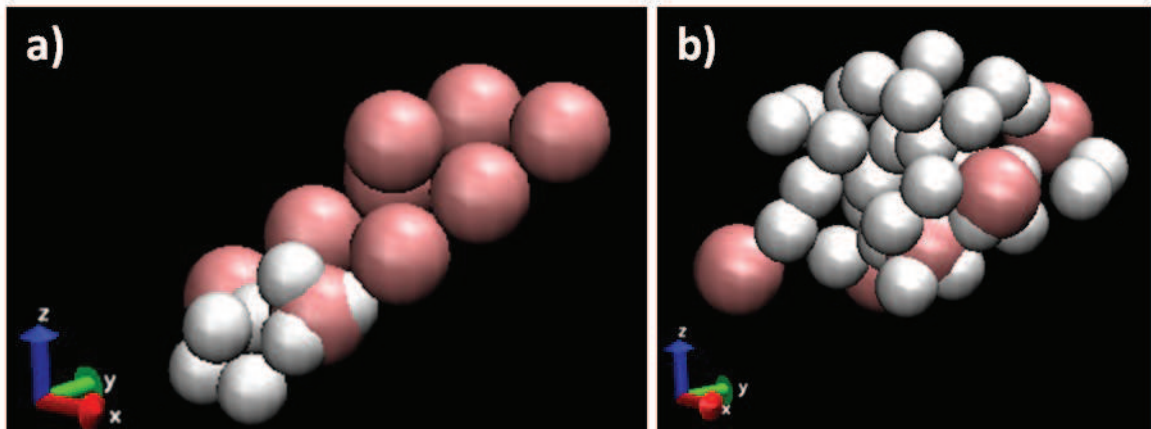


Figure IV-27 : a) Cascade de déplacement menant à la formation d'un « crowdion » à la suite de l'accumulation d'hélium sous la forme d'un agrégat de 6 atomes. b) Bulle composée de plusieurs dizaines d'atomes d'hélium non responsable d'une cascade de déplacements. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.

Ainsi, c'est l'augmentation du nombre d'hélium dans un agrégat, et donc de sa densité et sa pression, qui entraîne une relaxation de l'énergie dans le réseau cristallin via le déplacement de plusieurs atomes de tungstène selon la direction 111. Ce phénomène est appelé « Loop punching event » par Henriksson et al. [31].

Ils sont facilités lorsque les agrégats sont proches de la surface ou de « sinks » i.e. des « absorbeurs d'énergie » vers laquelle la relaxation est favorisée. Dans le cas présent, il s'agit des volumes dans lesquels s'interrompent les cascades de « crowdion ». Au début de la simulation, les conditions aux limites impliquent que les relaxations sont possibles uniquement au travers de la surface. Cependant, la formation d'espaces vides d'atomes de tungstène mais occupés par des atomes d'hélium accumulés au cours de l'implantation permet la relaxation directement dans ces bulles.

• Les lacunes de W

Les lacunes dans les simulations correspondent, comme illustré dans la Figure IV-7, aux volumes occupés par des atomes d'hélium qui sont vides d'atomes de tungstène. La détermination des positions de ces lacunes dans le réseau de la boîte de simulation n'est pas un problème trivial car il s'agit de chercher des coordonnées qui ne sont pas existantes dans le volume de la boîte de simulation. L'évaluation du déplacement des atomes de tungstène peut permettre dans une première approche de les localiser. Cependant, pour des fluences d'implantations élevées, l'augmentation du volume du substrat est associée à un déplacement global de tous ses atomes sur une épaisseur de plusieurs nanomètres. Dans ce cas il n'est pas possible de déterminer les coordonnées des lacunes dans le substrat en déterminant les déplacements individuels des atomes tout au long de la simulation.

Les potentiels d'interactions utilisés permettent la formation de petits objets tels que les paires de Frenkel ou des SIA [170]. Cependant, ces atomes déplacés se réorganisent dans des positions cristallographiques au cours de la simulation. Ce sont des phénomènes transitoires, comme les cascades de crowdions qui impliquent qu'une fois que l'énergie est relaxée, les atomes du substrat sont réorganisés. Ils n'induisent donc pas de modification importante des RDF W-W et ne peuvent pas être quantifiés de manière systématique par cet outil. De plus, le potentiel d'interaction utilisé pour les paires W-W propose une énergie de formation des dumbbells dans la direction 111 légèrement inférieure à celle des dumbbells dans la direction 100, ce qui est cohérent avec certains résultats de DFT [169,185]. Dans ce cas, la formation des crowdions est plus favorable que celle des dumbbells puisqu'elle se produit à la suite de l'apparition de la conformation d'un dumbbell dans la direction 111. Cela peut expliquer que seuls très peu de SIA isolés sont observés par rapport aux crowdions.

Il a été vu dans le paragraphe IV.2.1 que les agrégats d'hélium sont dans des zones ne comportant pas d'atomes de tungstène (Figure IV-7). Le volume des lacunes peut donc, en principe, être calculé de manière indirecte par la détermination du volume des complexes He_nV_m . En effet, l'observation de quelques uns de ces complexes peut permettre d'estimer la densité atomique dans les lacunes formées par accumulation d'hélium. Une estimation du volume des lacunes peut être donnée à partir du diamètre des espaces libres observés dans l'image Figure IV-7 par exemple. L'analyse de 3 complexes de taille différente a donné les résultats présentés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Etude des densités atomiques pour 3 agrégats. L'agrégat n°1 se trouve dans la zone A (décrite dans le paragraphe IV.2.2.1) et les agrégats 2 et 3 se trouvent dans la zone C. Ces agrégats font partis de ceux observés dans l'image e de la Figure IV-4. $E_{\text{He}}=300\text{eV}$ et $T^\circ=300\text{K}$.

N° de l'agrégat	Nombre d'atomes n_{He}	Volume libre $\text{\AA}^3$	Densité $n_{\text{He}} \cdot \text{\AA}^{-3}$	n_{He} / V avec $V_w = 10.8 \text{\AA}^3$	RDF He-He
1	28	128,4	0,22	2,35	1.80
2	8	9,1	0,87	9,47	1.75
3	6	18,1	0,33	3,57	1.70

Les agrégats n°1 et 3 présentent un nombre d'atomes par lacune (2 à 4) proche de celui estimé expérimentalement par Evans et al. [184] (cf paragraphe IV.2.2.1). L'agrégat n°2 est observé, quant à lui, juste avant qu'il ne provoque une cascade de collisions dans la direction 111. Cela signifie qu'il est « pressurisé ». Le nombre de lacune (environ 1) et d'atomes d'hélium qu'il comporte sont cohérents avec les estimations d'Abd El Keriem et al. [55] décrivant le phénomène de « trap-mutation » dans le tungstène, i.e. à partir de 10 atomes d'hélium dans une lacune, la formation d'une bilacune peut avoir lieu.

La densité atomique d'un agrégat à l'autre est variable alors que les distances des premiers voisins mesurées par les RDF He-He de chacun de ces agrégats sont relativement proches. Cela signifie que ce dernier paramètre, n'est pas forcément représentatif de la densité dans les agrégats comme supposé dans le paragraphe IV.2.2. Il ne pourra donc pas forcément expliquer la pressurisation des atomes d'hélium dans le réseau du tungstène.

Une approximation systématique du volume des lacunes en fonction du nombre d'atomes d'hélium dans les agrégats n'est valable que dans le cas d'une corrélation entre le nombre d'atomes d'hélium par agrégat et le nombre d'atomes de tungstène déplacés. Or cela n'est pas vérifié puisque la densité atomique des agrégats n'est pas identique dans tous les agrégats. Cette étude n'a pas pu être réalisée sur tous les agrégats et l'effet de la profondeur, qui peut potentiellement impacter la relaxation de l'énergie, puisque la seule limite libre est la surface, n'a pas été vu au cours de l'étude.

2.3. Bilan des comparaisons aux résultats expérimentaux

Les simulations ont montré un bon accord avec les tendances observées expérimentalement lors de l'accumulation de l'hélium, en montrant l'augmentation linéaire de la fluence implantée puis de sa limitation au moment de la rupture qui a pu être assimilée à la saturation. Les différences entre les valeurs obtenues avant la fluence incidente « critique » sont attribuées à la désorption de la fraction d'hélium non piégé (fraction des atomes d'hélium seuls ou des agrégats mobiles) qui n'est pas quantifié par NRA pour les échantillons implanté par plasma mais qui est calculée par les simulations qui correspondent à des mesures « in-situ ».

A partir de ces simulations, le nombre d'hélium comportant un agrégat qui s'immobilise dans le cristal en engendrant la formation d'une monolacune (ou d'une paire de Frenkel) a pu être déterminé comme étant de 7 atomes. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par Boisse et al. [187]. Via des simulations de DFT ainsi que de dynamique moléculaire en utilisant le même set de potentiels utilisés dans cette étude, ils ont montré que le self-trapping débutait dès lors qu'un agrégat atteignait la taille de 6 atomes d'hélium.

Les simulations réalisées au cours de cette étude mettent également en évidence la formation de complexes He_nV_m de grande taille, comportant des nombres importants d'atomes d'hélium et de lacunes de tungstène. Et, lorsque la saturation est considérée comme atteinte, une bulle d'hélium de quelques nanomètres cubes est observée.

Expérimentalement, ce type d'objets de grande taille n'a pas pu être observé. En effet, les caractérisations par PAS ont mis en évidence majoritairement la formation de monolacunes remplies d'hélium voire de lacunes vides de taille supérieure mais n'induisant qu'une très faible variation des paramètres S et W. Il est possible que la technique ne soit pas en mesure de détecter des objets saturés d'hélium si les positons ne peuvent pas s'y piéger. De plus, les résultats obtenus par TDS, corrélés aux résultats de PAS et comparés à la théorie, ont montré que la désorption d'hélium provenait le plus probablement de complexes He_nV_1 comportant entre 5 et 6 atomes au maximum.

L'interprétation des données de TDS sont réalisées en fonction des données de DB-PAS, i.e. pour les complexes He_nV_1 . Cependant selon Van Veen et al. [188], la température de dissociation d'un complexe HeV_1 est quasiment égale à celle de dissociation d'un complexe HeV_2 . Il est donc difficile d'estimer précisément le type de complexe lacunaire qui désorbe au cours du recuit du substrat à partir des données de TDS. En revanche, la diminution de la température de désorption de l'hélium avec l'augmentation de la fluence incidente (cf paragraphe III.3.2.1), est cohérente avec la simulation concernant l'augmentation de la taille des complexes He_nV_m avec la fluence.

La comparaison du profil d'implantation des positons dans le tungstène à 2 et 5 keV avec une image de la simulation avant la rupture du substrat est présentée dans la Figure IV-28.

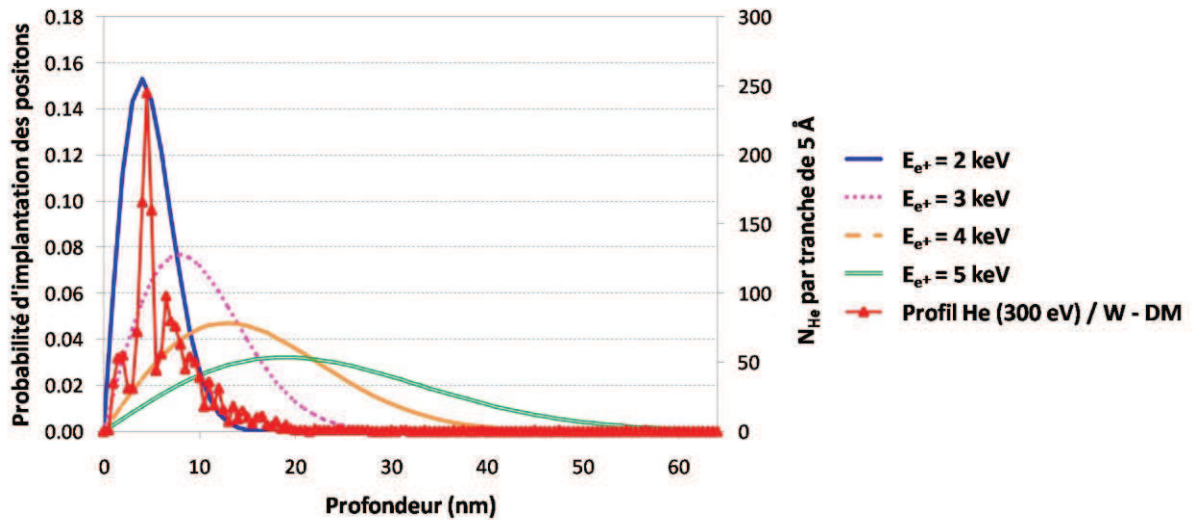


Figure IV-28 : Profil d'implantation des positons dans le tungstène en fonction de leur énergie cinétique et profil d'implantation de l'hélium dans le substrat calculé lors de la simulation. Conditions : $E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$ et $T^\circ = 300 \text{ K}$.

D'après ce graphe, l'énergie du faisceau de positons pertinente pour l'étude des implantations d'hélium à 300 eV est comprise entre 2 et 4 keV, par comparaison des profils en profondeur d'implantation des positons et ceux obtenus par simulation. C'est par ailleurs pour ces énergies que les variations majeures des caractéristiques S et W sont observées sur les échantillons présentés dans le chapitre III.3. Cependant la taille des lacunes majoritairement présentes estimée par DB-PAS est très inférieure à celle des bulles observées dans la simulation. Il est possible que le taux de remplissage intervient également dans leur détection, ce type de défauts existent mais ne sont simplement pas détectables car saturés d'hélium.

Du point de vue de la simulation, le traitement de la diffusion associé aux forts flux et aux conditions latérales périodiques peuvent éventuellement favoriser l'effet d'accumulation dans le substrat. Cependant, la simulation réalisée dans une boîte de simulation de surface doublée, comme évoqué précédemment, a montré, pour un même nombre d'atomes implantés des types d'agrégats équivalents, de plusieurs dizaines d'atomes et des lacunes étendues. Cette formation de gros objets He-lacunes ne semble donc pas liée aux dimensions de la boîte de simulation.

Finalement, une autre raison pour laquelle ces objets peuvent être disproportionnés par rapport à l'expérience est le choix des potentiels d'interaction. Ce jeu de potentiels est un des plus utilisés depuis qu'ils ont été publiés en 2013. Plusieurs données fournies par les auteurs, Juslin et al. [170], montrent que par comparaison aux valeurs de la DFT, l'énergie de migration de l'hélium est 4 fois

supérieure pour le potentiel W-He et l'énergie de formation de certains « dumbbells » ou paires de Frenkel est inférieure de quelques pourcents pour le potentiel W-W (0,5% pour les crowdions (111) et 12% pour les SIA en position octaédriques). Malgré une énergie de liaison des atomes d'hélium inférieure d'environ 20%, ces différences peuvent être à l'origine d'une accumulation exacerbée et la formation de complexes He_nV_m plus étendus que dans les expériences. Cependant, la comparaison des seuils de déplacements obtenus grâce au potentiel W-W et à certaines expériences de la littérature [24], indique que ceux-ci sont supérieurs d'un facteur 1,6. Cette dernière comparaison, va à l'encontre d'une formation de défauts accentuée lors des simulations et montre que des travaux restent à entreprendre pour ajuster les modélisations au plus près de l'expérience.

3. Influence des paramètres d'implantation

Comme pour les expériences présentées dans le chapitre III, les simulations sont réalisées pour observer l'influence des paramètres tels que l'énergie cinétique des atomes incidents et la température du substrat sur le comportement de l'hélium et du substrat au cours de l'implantation.

3.1. Influence de l'énergie des atomes d'hélium incidents

Afin de comparer aux différentes expériences, les taux d'implantation obtenus en DM pour différentes énergies d'implantation sont tracés en fonction du temps, donc de la fluence, dans la Figure IV-29.

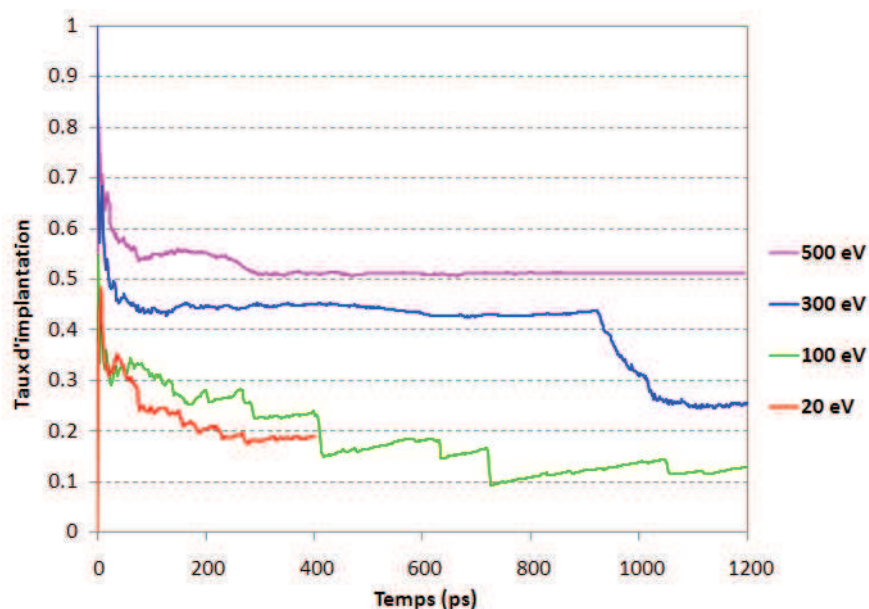


Figure IV-29 : Taux d'implantation de l'hélium dans le tungstène en fonction du temps, i.e. du nombre d'atomes incidents et de leur énergie cinétique à 300 K.

La première remarque concernant ces résultats est que le taux de rétention augmente avec l'énergie cinétique des atomes incidents. Cela avait été observé expérimentalement lors des

mesures NRA réalisées sur les échantillons implantés à 120, 320 et 520 eV. La comparaison des fluences implantées mesurées et calculées sont présentées dans le graphe de la Figure IV-30.

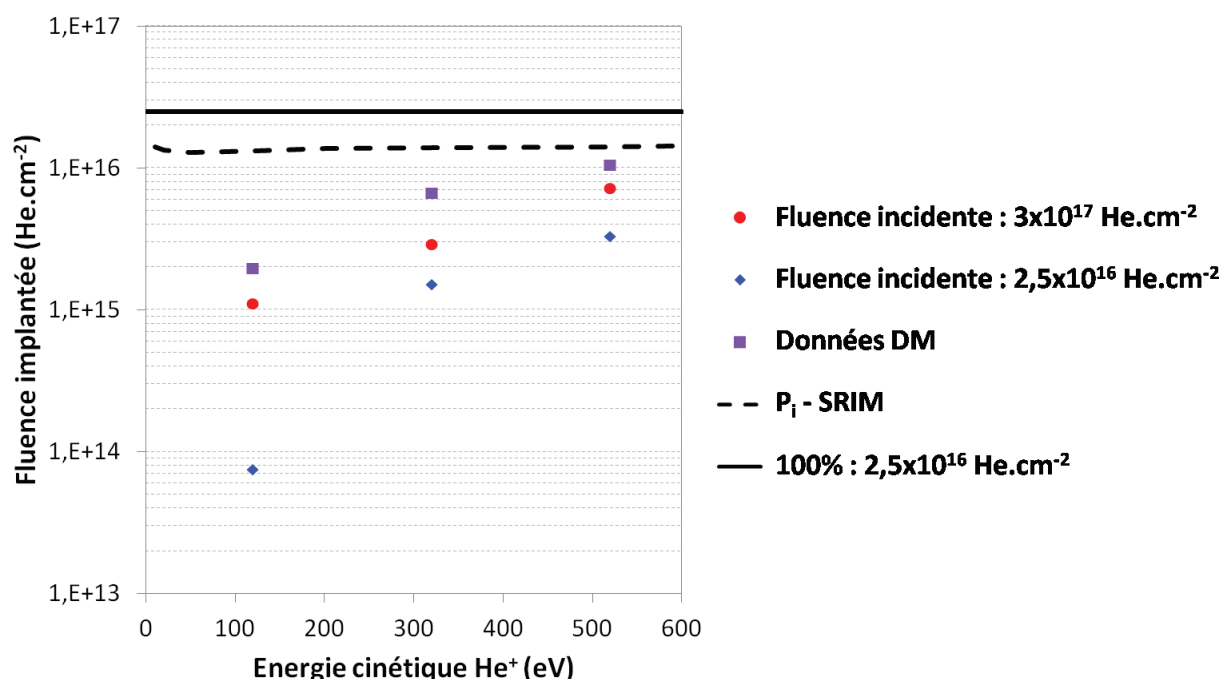


Figure IV-30 : Comparaison des fluences implantées mesurées expérimentalement et simulées à 300 K. Le graphe présente également les probabilités données par SRIM pour chacune des énergies (ligne en pointillés) et la ligne pleine correspond à 100% d'implantation pour une fluence incidente de $2,5 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$.

Les images des simulations montrent la répartition de l'hélium dans le substrat (Figure IV-31) pour les différentes énergies. Les répartitions d'hélium en profondeur sont tracés sur la Figure IV-32.

Les atomes incidents étant en mesure de pénétrer le réseau cristallin plus profondément (comme observé sur la Figure IV-31), la probabilité qu'ils ressortent du substrat diminue et la rétention est, par conséquent, de plus en plus importante. Deux comportements semblent tout de même se dessiner en fonction de l'énergie. Ainsi, pour 20 et 100 eV, de nombreuses chutes du taux de rétention sont observées tôt après le début de l'implantation (cf Figure IV-29) alors que pour 300 eV, cet évènement ne se produit qu'une seule fois et il n'est pas observé pour l'implantation réalisée à 500 eV.

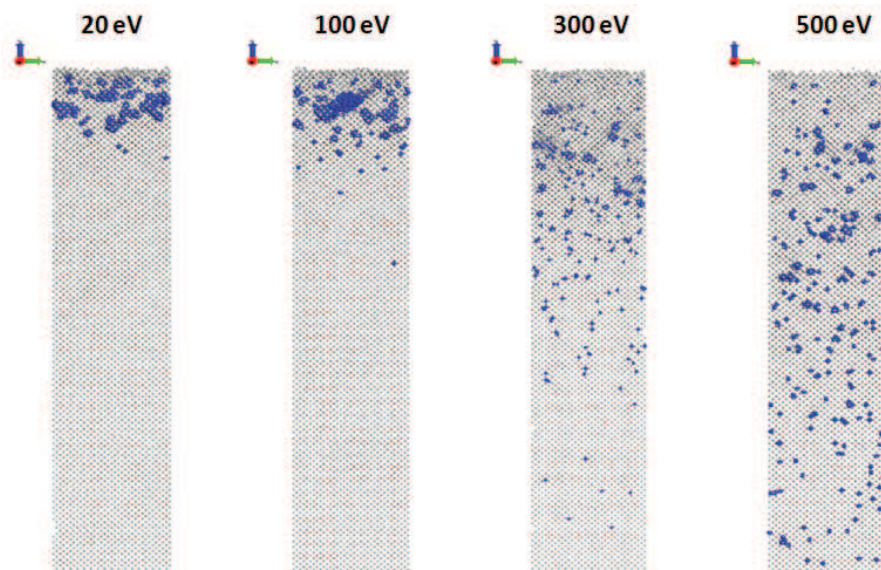


Figure IV-31 : Illustration de la répartition en profondeur des atomes d'hélium dans le substrat en fonction de l'énergie incidente pour un nombre égal d'atomes d'hélium implantés ($N_{\text{He}} = 377$) implantés à 300 K. Les images sont tronquées à environ 240 Å de profondeur.

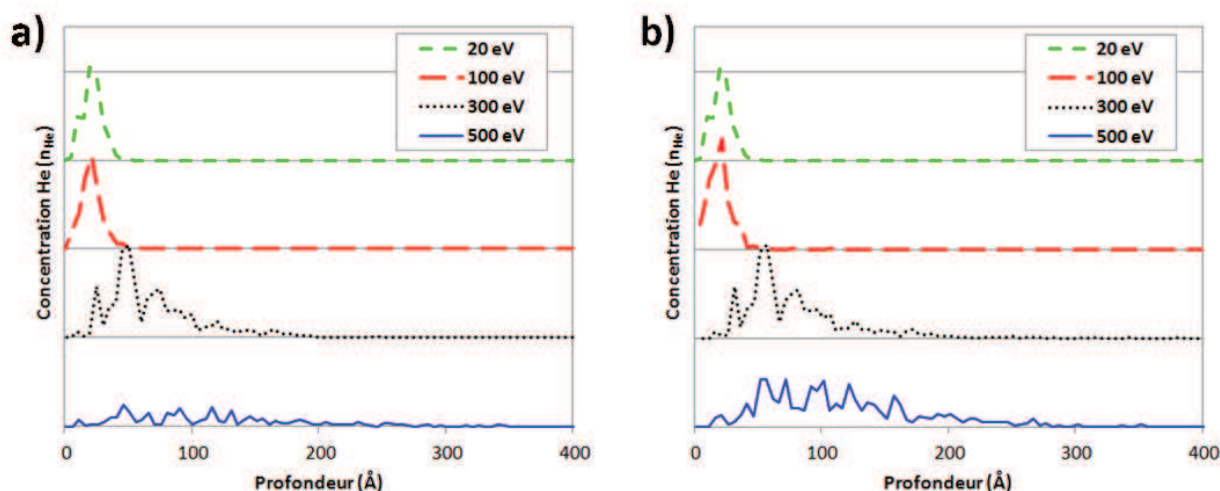


Figure IV-32 : Profils d'implantation en profondeur de l'hélium en fonction de l'énergie incidente. a) pour un nombre total d'atomes d'hélium implanté de 377 atomes pour chaque profil, qui correspond au nombre maximum implanté dans le substrat pour la simulation à 20 eV. b) pour un nombre total d'atomes d'hélium incident de 2000 atomes, soit 400 ps après le début de l'implantation à 300 K.

L'observation plus en détail des implantations à faible énergie indique que les chutes du taux de rétention surviennent lorsque des bulles proches de la surface se vident en libérant au travers d'un point de la surface leur contenu en hélium. Ce phénomène a été rapporté par Henriksson et al. et Li et al. [27,169] pour des simulations d'implantations réalisées avec des atomes ayant des énergies incidentes comprises entre 50 et 200 eV comme évoqué dans le paragraphe IV.2.2.1. Cependant dans les simulations présentées, l'hélium, dont l'énergie cinétique est de 300 eV, s'implante plus profondément que pour 100 et 200 eV, et les expulsions de bulles proches de la surface n'ont pas lieu. Les atomes implantés à cette énergie forment des agrégats qui coalescent à la profondeur

moyenne d'implantation pour former des complexes puis des bulles étendues. À cette énergie, le nombre d'atomes d'hélium implantés nécessaires pour entraîner la rupture du substrat est bien plus important que pour la rupture d'une bulle proche de la surface. Pour cette raison, la diminution brusque du taux d'implantation a lieu après une durée d'implantation plus importante. Enfin, l'implantation des atomes d'hélium à 500 eV, ne montre pas de phénomène de rupture car l'accumulation d'hélium à la profondeur moyenne d'implantation est probablement insuffisante pour provoquer la coalescence des agrégats et la rupture du substrat. En effet, la dispersion des atomes d'hélium dans le substrat est plus large, comme observé sur les profils d'implantation des graphes de la Figure IV-31. Dans ce cas, la fluence nécessaire pour atteindre la saturation du substrat est donc plus importante encore que pour 300 eV du fait de l'élargissement du profil en profondeur.

Les simulations à différentes énergies mettent en évidence plusieurs mécanismes pouvant expliquer les résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie d'annihilation des positons (PAS) et en spectrométrie de désorption (TDS).

A faible fluence et à 120 eV, les mesures de TDS mettent en évidence la diminution de la taille des agrégats lorsque l'énergie augmente et cependant la présence de complexes He_nV avec $n = 1$ à 2 , qui sont observables dans les images de la simulation (Figure IV-31) à une profondeur supérieure aux bulles présentes à 100 eV. Ces bulles ne sont pas observées par les mesures DB-PAS, l'énergie du faisceau de positons à partir de laquelle la détection est possible est probablement trop faible (inférieure à 2 keV) pour permettre d'engendrer une variation significative des paramètres S et W. Cependant, la diminution de la fraction de positronium réémis indique la présence de défauts dont la présence peut être corrélée avec des lacunes de tungstène formées lors de l'expulsion du contenu en hélium des bulles proches de la surface.

Aux plus hautes fluences et à 320 et 520 eV, les bulles sont détectés en PAS car elles sont dans une zone analysable par la technique PAS. La TDS indique, pour les faibles fluences, une diminution de la taille des agrégats et, à 520 eV, une distribution en taille plus étroite. C'est ce qui est observé sur les images de la Figure IV-31 à 300 et 500 eV.

3.2. Influence de la température du substrat lors de l'implantation

De la même manière que pour l'étude de l'influence de l'énergie d'implantation, l'influence de la température du substrat au cours de l'implantation est étudiée en réalisant des simulations aux températures équivalentes à celles fixées lors des expériences présentées dans le chapitre III. L'énergie incidente des atomes d'hélium pour ces implantations est de 300 eV et le paramètre de maille du substrat est adapté pour reproduire la dilatation du réseau cristallin lié à l'augmentation de la température et pour traiter correctement les déplacements sur les parois latérales de la boîte de simulation [159].

Les taux de rétention de l'hélium en fonction du temps et de la température du substrat sont présentés dans la Figure IV-33.

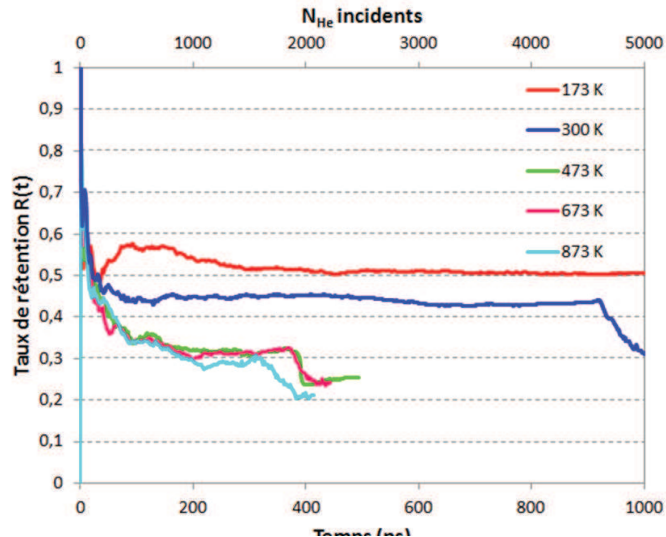


Figure IV-33 : Taux de rétention de l'hélium en fonction du temps au cours de l'implantation et de la température du substrat ($E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$).

Le taux de rétention augmente lorsque la température du substrat diminue. Ce résultat est en accord avec les mesures NRA sur des échantillons élaborés aux mêmes températures. La comparaison des résultats est montrée dans le graphe de la Figure IV-34.

Lorsque la température diminue, la fluence implantée dans le substrat augmente excepté pour l'expérience réalisée à -100°C (173 K) comme expliqué dans le paragraphe III.3.2.4. La remise à température ambiante des échantillons implantés à -100°C , qui n'est pas simulée à la fin de l'implantation lors des simulations, est probablement responsable de cette diminution de la fluence implantée. La simulation correspond, quant à elle, à une mesure in-situ de la fluence implantée. Cette comparaison de l'expérience avec la simulation, soutient l'hypothèse que l'hélium désorbe des échantillons implantés à -100°C lors de la remise à température ambiante.

Pour les températures supérieures à 273 K, les simulations et expériences présentent des évolutions similaires. La saturation apparaît de plus en plus tôt lorsque la température augmente, en effet, les chutes brusques du taux de rétention se produisent à des temps de simulations de plus en plus courts, i.e. à des fluences incidentes de plus en plus faibles (Figure IV-33). Les ruptures du substrat ont lieu pour des quantités d'hélium implantées plus faibles.

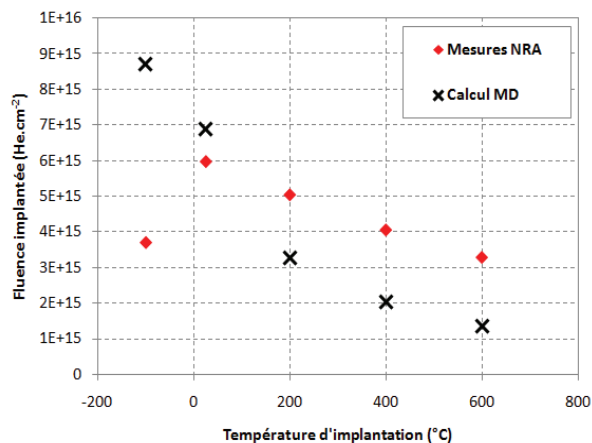


Figure IV-34 : Comparaison des fluences implantées mesurées expérimentalement et simulées ($E_{\text{He}} = 300 \text{ eV}$).

L'illustration de la Figure IV-35 et les profils de concentration d'hélium en profondeur présentés dans la Figure IV-36 montrent la répartition des atomes d'hélium au sein du substrat.

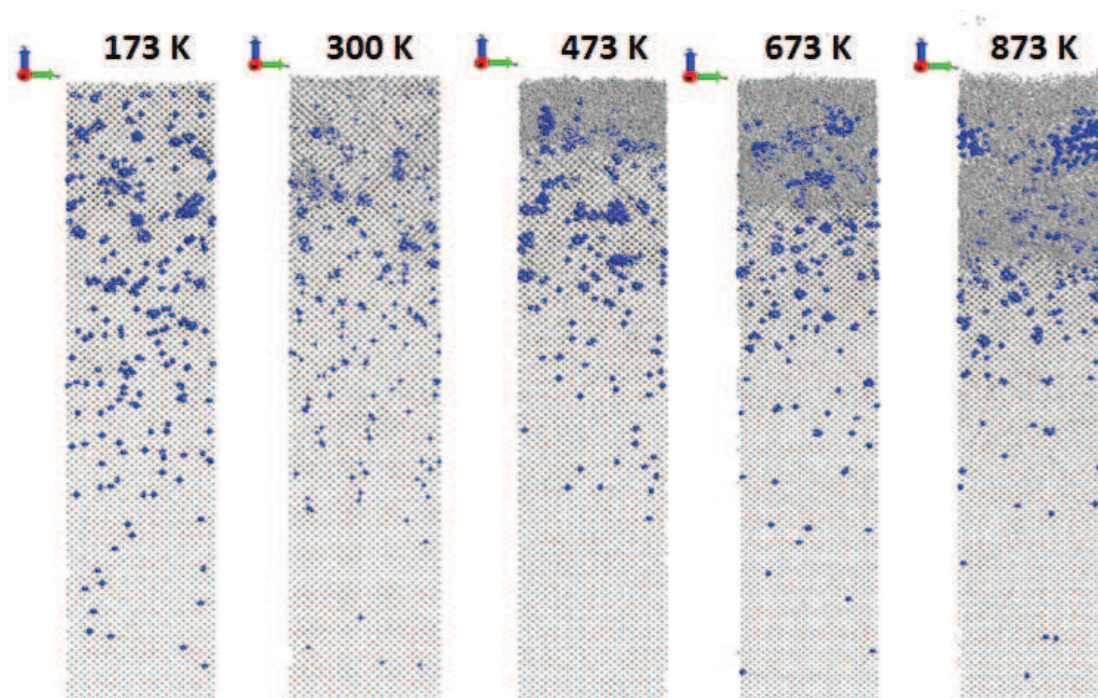


Figure IV-35 : Répartition de l'hélium dans le tungstène après l'implantation à 300 eV de 393 atomes d'hélium. Les images sont tronquées à 230 Å environ.

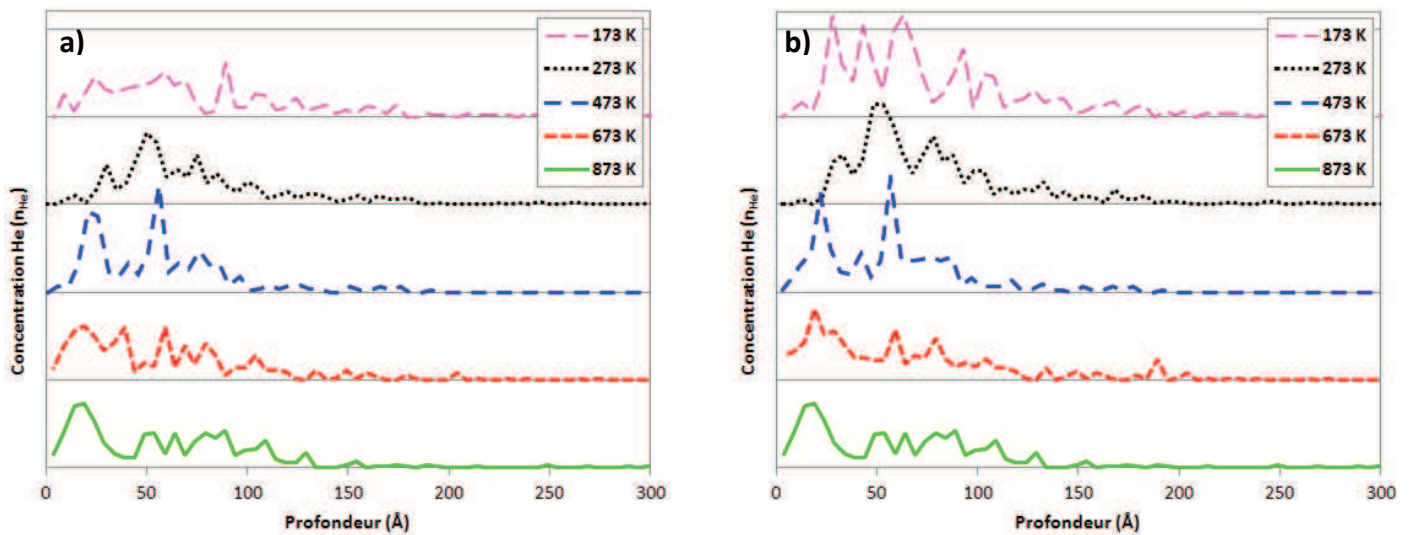


Figure IV-36 : Profils de concentration en profondeur de l'hélium dans le substrat de W lorsque 393 atomes sont implantés (a) et lorsque 1350 atomes sont envoyés (b) ($E_{He} = 300$ eV).

Lorsque la température augmente, la dispersion en profondeur des atomes d'hélium diminue, ils sont concentrés de plus en plus proches de la surface. Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de la mobilité des atomes d'hélium. La diffusion accrue des atomes augmente leur probabilité de rencontre et la formation des agrégats donc de pièges mais également leur probabilité de désorption.

L'agitation thermique couplée au bombardement de la surface induit un fort désordre parmi les atomes de tungstène. Ceci peut engendrer une probabilité moins importante que l'hélium ne diffuse vers la profondeur du substrat [189]. La couche d'atomes de tungstène désordonnés est de plus en plus épaisse alors que la température augmente. Une telle « amorphisation » du substrat semble surprenante à une température aussi faible par rapport à la température de fusion du tungstène. L'étude de l'effet de la valeur du temps de relaxation de l'énergie (τ) implémenté dans le thermostat ou l'effet du flux des ions d'hélium sur ce phénomène à la surface du substrat permettrait de déterminer plus précisément dans quelle mesure le bombardement ionique affecte la cristallinité du substrat.

Pour l'implantation réalisée à 473 K, la brusque diminution du taux de rétention correspond à une expulsion du contenu d'une bulle par la surface alors que pour les autres implantations montrant ces variations (300, 673 et 873 K) ces événements sont corrélés à des ruptures du substrat en deux parties comme observé dans le paragraphe IV.2.1. Cette différence n'est pas expliquée en l'état.

La comparaison de la taille des agrégats à la formation des défauts observée par la technique PAS à haute fluence (vue dans le chapitre III.3.2.4) semble contradictoire, i.e. les agrégats, pour une fluence implantée égale, sont globalement de plus en plus petits lorsque la température diminue alors que les lacunes identifiées en PAS sont de plus en plus larges (augmentation du volume libre). Cependant, pour une fluence élevée, la rupture des agrégats survient de plus en plus tard. Cela signifie que l'accumulation d'hélium, i.e. la formation des agrégats de grande taille, est favorisée dans un substrat lorsque sa température diminue. Les lacunes correspondant aux agrégats formés à haute température sont également de plus en plus proches de la surface, et de moins en moins détectables par la technique DB-PAS. De plus, la probabilité de rupture d'un agrégat est plus importante à haute température mais également la probabilité de recombinaison des SIA de tungstène avec les lacunes du réseau puisque leur migration est également facilitée. Ceci limite encore la probabilité de détection de défauts en PAS.

4. Conclusion

Les résultats des simulations de dynamique moléculaire mettent en évidence certains mécanismes microscopiques ayant lieu lors de l'implantation d'hélium dans le tungstène.

L'étude des positions des atomes permet d'estimer les taux d'implantation et de rétrodiffusion en fonction des conditions (fluence incidente, énergie cinétique des atomes d'hélium et température du substrat) afin de les comparer à ceux obtenus avec le logiciel SRIM. Ces statistiques montrent l'importance de la prise en compte du phénomène d'accumulation de l'hélium dans le réseau cristallin dans les calculs des probabilités d'implantation.

Les mécanismes microscopiques mis en évidence lors de l'implantation de l'hélium s'enchaînent selon la séquence suivante : (1) une fraction des atomes d'hélium est implantée dans le substrat, (2) les atomes diffusent dans les sites interstitiels de la maille BCC et forment des agrégats avec d'autres atomes implantés. La taille des agrégats, i.e. le nombre d'atomes d'hélium qu'ils contiennent détermine leur mobilité. (3) Les agrégats devenus immobiles dans le réseau piègent les nouveaux atomes d'hélium incidents et le phénomène de « self-trapping » a lieu, i.e. les atomes de tungstène sont « éjectés » de leur site cristallographique et forment des lacunes, d'où la formation de complexes He_nV_m (avec $m = 1$). (4) L'accumulation de l'hélium dans les complexes se poursuit et le phénomène ne correspond plus au « self-trapping » mais à la « trap-mutation » ($m > 1$) pour former des bulles d'hélium dans le réseau avec des mouvements collectifs des atomes de tungstène selon la direction 111 préférentiellement. (5) Les bulles coalescent finalement pour former une seule large bulle qui, engendre la rupture du substrat ou l'explosion de bulles si ces

dernières sont proches de la surface. Le taux de rétention de l'hélium à cet instant chute et la saturation du nombre d'atomes d'hélium implanté est considérée comme atteinte.

Les déplacements d'atomes de tungstène se font vers les « relaxeurs d'énergie », i.e. dans ce cas, la surface puisqu'il s'agit de la seule condition libre du système simulé puis, lorsque des bulles sont formées dans le réseau : vers les volumes contenant de l'hélium où la propagation des crowdions dans la direction 111 est interrompue. Les bulles d'hélium relaxent l'énergie des cascades de collisions de manière isotrope dans la matrice du substrat, cela peut mener au phénomène de « trap-mutation », mais ce phénomène n'a pas été clairement mis en évidence. Un gonflement du substrat et la formation d'îlots à la surface sont induits par l'agrégation des atomes d'hélium et les déplacements des atomes de tungstène. Ces derniers sont à des positions cristallographiques. La relaxation de l'énergie mise en place et les potentiels d'interaction utilisés permettent la réorganisation des atomes sous leur forme cristalline.

L'étude de l'influence de l'énergie cinétique des ions incidents et de la température met en évidence principalement l'effet de la répartition en profondeur des ions dans le cristal et les phénomènes associés à cette caractéristique. La relaxation de l'énergie accumulée dans le substrat de tungstène vers la surface est facilitée lorsque les agrégats se forment à proximité de cette dernière. Ainsi, dans le cas de l'énergie cinétique faible, les coalescences d'agrégats proches de la surface sont minoritaires vis-à-vis des phénomènes d'expulsion de ces bulles. A plus haute énergie en revanche, les interactions avec la surface sont moins importantes et les relaxations de l'énergie se font préférentiellement au travers de la coalescence de complexes et de la formation de bulles (lacunes étendues remplies d'hélium) à une profondeur à laquelle se forme la majorité des agrégats. Ceci mène à la formation d'une large bulle et à la rupture du substrat modélisé. Il en va de même lorsque la température augmente, la mobilité accrue des atomes d'hélium et de tungstène, favorise la formation d'agrégats à proximité de la surface. C'est également cet effet de la répartition des agrégats dans le substrat qui engendre l'évolution de la rétention de l'hélium au sein du substrat. Les pièges formés (agrégats et bulles) proches de la surface empêchent la pénétration en profondeur des atomes incidents, réduit leur zone d'implantation et limite ainsi leur accumulation.

Les comparaisons des résultats des simulations avec les résultats obtenus expérimentalement permettent d'expliquer plusieurs phénomènes observés. L'évolution de la rétention en fonction de la fluence incidente, de l'énergie cinétique des atomes ainsi que de la température sont en très bon accord avec les expériences. De plus les mécanismes d'agrégations et de déplacements des atomes de tungstène menant à la rupture du substrat modélisé permettent d'expliquer en partie le phénomène de saturation de la quantité d'hélium implanté.

Cependant certaines caractéristiques du substrat après l'implantation divergent d'une approche à l'autre. Ainsi la taille des lacunes ainsi que celle des agrégats modélisés sont très supérieures à celles caractérisées expérimentalement. Cela peut être lié aux potentiels d'interactions, adaptés pour permettre la formation de paires de Frenkel, facilitant les déplacements et la formation des SIA et limitant la migration de l'hélium, mais qui peuvent exacerber le phénomène d'accumulation.

Conclusion générale

Le travail de cette thèse s'inscrit parmi les études visant au développement de réacteurs de fusion thermonucléaire tel qu'ITER, actuellement en construction à Cadarache dans le sud de la France. De manière plus spécifique, elle s'intéresse au matériau choisi pour les parois du divertor : le tungstène. Exposé à des conditions extrêmes au cours de son utilisation dans le réacteur, ce métal devra résister à de hautes températures et des flux de particules élevés (bombardement neutronique et ionique). La connaissance de l'évolution des propriétés du matériau dans ces conditions sévères de fonctionnement permettrait d'anticiper la durée d'exploitation d'une pièce en tungstène dans un tel dispositif. Les études fondamentales de l'interaction du plasma de fusion, ou d'un de ses éléments, avec la surface des composants des parois du réacteur participent à cette estimation.

Dans ce cadre, les expériences réalisées au cours de cette étude, tentent de collecter des données sur l'évolution de la microstructure du tungstène, et plus particulièrement sur la formation des défauts lacunaires, lors de l'accumulation de l'hélium (un des produits de la réaction de fusion du deutérium et du tritium) dans la maille cristalline.

L'état de l'art concernant le point précis qu'est l'implantation de l'hélium met en exergue trois paramètres majeurs influençant la formation de défauts lacunaires et l'apparition de structures spécifiques à la surface du matériau telles que bulles, trous ou filaments nanostructurés de tungstène appelés « Fuzz ». Ces paramètres sont la fluence de l'hélium, son énergie cinétique incidente et la température du métal.

Afin de participer à l'établissement d'un catalogue de données fondamentales permettant de comprendre l'évolution de la microstructure de la surface du tungstène sous implantation, cette étude met en place des expériences visant à observer et comprendre la formation des défauts lacunaires lors de l'insertion de l'hélium. Les gammes de paramètres choisies ($E_i < 500$ eV et $T^\circ < 1000$ K) permettent l'observation des premières étapes de la génération des lacunes et les conditions sont contrôlées afin que seule l'accumulation de l'hélium en soit responsable. Ces expériences apportent des informations sur les phénomènes mis en jeu et les mécanismes menant à ces modifications de la surface du métal.

La démarche méthodologique adoptée pour cette étude couple les expériences et les modélisations d'implantation d'hélium afin d'obtenir des données sur plusieurs échelles.

Pour réaliser les expériences, la technique de l'implantation par plasma a été choisie et la première étape de ce travail a consisté dans le développement d'une source plasma permettant d'obtenir les conditions requises, i.e. les faibles énergies et faibles flux d'ions. Par la suite les implantations sont réalisées sur des substrats de tungstène polycristallin et trois techniques de caractérisation des échantillons sont utilisées principalement pour constater l'évolution de la structure des surfaces. La spectroscopie de l'élargissement Doppler de la raie d'annihilation des positons (DB-PAS) permet de caractériser les défauts lacunaires formés au cours de l'implantation. L'analyse par réaction nucléaire (NRA) permet de quantifier l'hélium piégé au sein de la matrice cristalline et la spectrométrie de thermodésorption, de déterminer les interactions de l'hélium avec les défauts formés.

Des simulations de dynamique moléculaire sont réalisées dans des conditions similaires aux expériences (excepté pour les flux d'ions) afin d'observer les mécanismes élémentaires mis en jeu dans des substrats de tungstène monocristallin (100). Les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux.

Les implantations réalisées par plasma permettent d'atteindre des énergies cinétiques des ions faibles en comparaison des techniques utilisant des faisceaux d'ions. La spécificité du réacteur PIMAT, constitué d'une source plasma ICP-RF et d'une chambre de diffusion, est d'obtenir des flux d'ions faibles par rapport à un réacteur TCP-RF utilisé lors d'une étude préliminaire, dans lesquels les échantillons sont introduits directement dans le plasma. Dans le réacteur développé pour cette étude, les échantillons ne se situent pas dans la source mais plutôt dans la zone de diffusion du plasma.

La caractérisation du plasma d'hélium a mis en évidence l'influence des paramètres expérimentaux sur le mode de couplage du plasma (inductif ou capacitif) et les régimes de la décharge capacitive (α ou γ). Ces différentes formes du plasma ICP-RF sont chacune observées dans des gammes de pression et de puissance spécifiques. La géométrie de l'antenne joue également un rôle sur le mode de couplage car, dans les gammes explorées, seule la forme capacitive a été observée avec l'antenne comportant 1 tour, alors que le mode de couplage inductif a pu être mis en évidence grâce à l'antenne comportant 4 tours.

Sur ces bases, l'étude du plasma a tout d'abord permis de déterminer la gamme de flux d'ions He^+ de l'ordre de 10^{11} à $10^{15} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pouvant être atteints à la surface des échantillons. Ces flux faibles permettent de réaliser des implantations avec des fluences incidentes faibles contrôlées, en régulant la pression du gaz et la puissance appliquée à l'antenne dont la géométrie est préalablement adaptée.

L'influence des régimes et des modes de couplage de la décharge sur la distribution en énergie des ions (IED) est également mise en évidence. Ainsi, 3 formes d'IED sont observées :

- A très faible pression et puissance, en régime dit « alpha », l'IED est très large et comporte plusieurs populations d'ions et l'énergie varie de $\pm 75 \text{ eV}$ (pour une polarisation $V_B = -300 \text{ V}$). La probabilité que les ions subissent des collisions dans la gaine étant pratiquement nulle, plusieurs hypothèses sont formulées pour expliquer les raisons d'un tel élargissement : l'étendue de la zone d'ionisation très large dans ce type de régime de la décharge ou la sensibilité des ions hélium au champ radiofréquence.
- En régime « gamma » de la décharge capacitive, l'IED est plus piquée sur l'énergie ($V_P - V_B$) théoriquement obtenue pour chacun des ions subissant la chute de potentiel dans la gaine plasma.
- Enfin en mode inductif, à haute pression, l'IED redevient large et son maximum est déplacé vers les faibles valeurs. Les libres parcours moyen des ions deviennent inférieurs à la largeur de la gaine plasma et les collisions inélastiques et élastiques (à 50 et 100 μbar) que subissent les ions les empêchent d'atteindre la surface avec une énergie maximale.

Ces caractéristiques des IED obtenues pour les formes du plasma permettant chacune d'accéder à une gamme de flux intéressante pour l'étude montrent que dans la plupart des cas, la distribution en énergie des ions est piquée sur $V_P - V_B$ excepté à très bas flux, ce qui induit de prendre des précautions quant à l'interprétation des résultats obtenus dans ces conditions. Finalement, les mesures du transfert d'énergie à la surface montrent que, globalement, l'énergie déposée par les ions mesurée à la surface au cours de l'implantation est cohérente avec les estimations prenant en compte la polarisation du porte-échantillon, le potentiel plasma, l'énergie d'ionisation et le flux des ions hélium. Les conditions d'implantation sont donc choisies pour qu'aucune autre contribution énergétique que les ions n'existe à la surface.

Les modifications induites à la surface du tungstène dans ces conditions expérimentales étant peu étendues, il a été montré la nécessité de caractériser l'état initial de chaque échantillon avant l'implantation. La préparation consistant en un polissage et un recuit des échantillons de

tungstène polycristallins à 1600 °C durant une heure permet d'obtenir des caractéristiques d'annihilation des positons correspondant à une matrice cristalline ne comportant pas de lacune. La présence d'un oxyde natif est mise en évidence mais ne semble pas influencer sur les modifications liées à l'implantation de l'hélium et plus particulièrement sur le taux de piégeage des positons évalué grâce à la mesure de la fraction de positronium réémis par la surface.

Les implantations sont réalisées dans la gamme de conditions envisagées pour l'observation des premières étapes de la formation des défauts : les fluences incidentes sont comprises entre 10^{14} et 10^{17} He.cm⁻², les énergies cinétiques des ions comprises entre 120 et 520 eV et les températures de surface des échantillons de -100 à 600 °C.

L'étude de la fluence réalisée (pour $E_{\text{He}^+} = 320$ eV et $T^\circ = 25$ °C) à la fluence implantée augmente linéairement et dépend de l'état initial des échantillons puis atteint un palier lorsque la fluence incidente dépasse 2×10^{16} He.cm⁻². Sur cette gamme de fluences incidentes, les paramètres d'annihilation des positons sont caractéristiques de la présence de lacunes emplies d'hélium. Les caractérisations de TDS confirment ces résultats indiquant un remplissage de monolacunes de plus en plus important. Pour des fluences incidentes supérieures à 2×10^{16} He.cm⁻², une quantité maximale d'hélium implantée est déterminée de l'ordre de 5×10^{15} He.cm⁻². Ce phénomène de saturation, s'accompagne d'un changement des paramètres d'annihilation indiquant la formation de lacunes de taille supérieure à la monolacune. Les analyses indiquent que les complexes He_nV peuvent se remplir jusqu'à atteindre une quantité limite à partir de laquelle des défauts lacunaires de plus grande taille sont formés (He_nV_m), probablement par le phénomène de « trap-mutation ». Ces défauts formés à proximité de la surface peuvent être à l'origine de la limitation de l'accumulation en empêchant la pénétration des nouveaux atomes incidents. La saturation dans ces conditions correspond donc au seuil de remplissage des monolacunes de tungstène par l'hélium avant la formation de défauts plus gros.

L'étude de l'incidence du flux permet d'observer en parallèle l'effet du régime du plasma capacitif (α ou γ) et de l'IED. Cette série d'expériences a montré qu'au cours de l'accumulation de l'hélium, les défauts formés sont tous de type He_nV malgré une différence de deux ordres de grandeur pour les flux testés. Cependant, n s'étend sur une large gamme de valeurs à haut flux alors que le nombre de type de complexe He_nV est plus restreint à bas flux. Cela est probablement lié aux interactions He-He dans la matrice, exacerbées à haut flux et menant à la croissance simultanée de défauts de différentes sortes.

L'étude de l'effet de l'énergie a mis en exergue son influence sur la profondeur d'implantation des ions en montrant des défauts répartis différemment dans les substrats et une taille des complexes He_nV de plus en plus homogène avec l'augmentation de l'énergie incidente.

Enfin, l'augmentation de la température a montré l'influence de la mobilité des ions dans la matrice sur leur désorption et la formation de complexes He_nV de moins en moins remplis, limitant le nombre de défauts lacunaires formés et leur taille.

La seconde approche pour étudier l'implantation d'hélium dans le tungstène présentée dans le dernier chapitre est la simulation par dynamique moléculaire. Les implantations sont modélisées dans les conditions d'énergies et de températures similaires aux expériences effectuées dans le réacteur PIMAT. Elles ont confirmé les tendances concernant les taux d'implantation observés expérimentalement. Pour une fluence incidente équivalente à celle identifiée expérimentalement à 300 eV et 300 K, soit 2×10^{16} He.cm⁻², une rupture du substrat modélisé a été constatée marquant la limite de la quantité d'hélium implanté à environ 7×10^{15} He.cm⁻², proche de celle obtenue expérimentalement. Les différences entre les valeurs de la rétention mesurée expérimentalement et obtenue par simulation permettent d'expliquer l'influence de l'état

initial du substrat sur l'accumulation et le piégeage de l'hélium dans la matrice et de la désorption au cours du temps de l'hélium non piégé.

Les mécanismes élémentaires observés au cours des simulations sont les suivants : L'agrégation des atomes d'hélium implantés jusqu'à une limite de 7 atomes pour laquelle, les agrégats interstitiels s'immobilisent dans le réseau, probablement par le phénomène de « self-trapping » en formant un complexe de type He_nV . La lacune de ce complexe est formée lorsque la densité dans l'agrégat devient très importante et une relaxation de l'énergie s'opère par le déplacement d'un atome de tungstène de son site cristallographique. Ce type de déplacement se fait préférentiellement selon la direction (111), ce qui entraîne, lorsque celui-ci a lieu à une profondeur suffisante sous la surface, des cascades de déplacements selon cette direction appelées « cascades de crowdion » ou « loop-punching ». À la suite de la formation de ce défaut, l'accumulation se poursuit dans ces lacunes et provoque d'autres déplacements menant à la formation de complexes de types He_nV_m avec $m > 1$. Il s'agit donc le plus probablement de phénomène de « trap-mutation ». Les complexes grossissent jusqu'à former des bulles dont la croissance, dans le cas des simulations, mènent à des ruptures du substrat en deux parties ou à l'expulsion de leur contenu en hélium en fonction de la profondeur sous la surface à laquelle elles sont formées.

L'analogie est effectuée avec les tendances observées expérimentalement en fonction des différents paramètres : la fluence incidente, l'énergie cinétique des ions et la température de la surface du substrat. Elle permet d'appuyer les hypothèses effectuées concernant l'influence de la migration et la répartition en profondeur de l'hélium implanté et des défauts formés sur le phénomène de saturation et les taux de remplissage des complexes He_nV . Cependant, quelques points concernant la taille des objets He-Lacunes formés, bien plus volumineux dans la simulation que ceux observés expérimentalement, restent à approfondir en réalisant de nouvelles simulation éventuellement. En effet, cette différence semble surtout liée aux potentiels d'interaction utilisés, qui ont tendances à limiter la migration de l'hélium et à favoriser son accumulation dans la matrice du tungstène, ce qui mène ainsi à une surestimation de la taille des objets formés.

Les études menées au cours de cette thèse ont permis de collecter des informations sur les phénomènes liés à l'accumulation de l'hélium dans la matrice du tungstène et plus particulièrement sur la formation des défauts lacunaires menant à une limitation de la rétention.

Il reste néanmoins à poursuivre les investigations plus en détail. Ainsi, des implantations supplémentaires dans la gamme de fluences incidentes comprises entre 2×10^{16} et $3 \times 10^{17} \text{He.cm}^{-2}$ et au-delà permettraient d'observer plus finement en DB-PAS la transition entre les formations de lacunes remplies et de lacunes étendues. Les observations par MEB et AFM n'ayant pu être approfondies, celles-ci devraient être poursuivies pour les échantillons implantés à haute fluence et également à faible énergie afin d'observer les éventuelles modifications de la morphologie de la surface à la suite de ruptures de bulles. Des caractérisations par Microscopie Electronique en Transmission (TEM), qui ont déjà prouvé leur efficacité lors d'études similaires malgré les difficultés de préparation liées aux propriétés du tungstène, pourraient également être mises en place. Aussi, compléter l'analyse des échantillons implantés à différentes températures par des caractérisations de TDS permettrait d'appuyer ou d'infirmer l'hypothèse sur la dispersion en taille des complexes He_nV en fonction de leur répartition dans le substrat.

L'effet de plusieurs caractéristiques des substrats n'ont pu être étudié au cours de cette étude. Ainsi, la complémentarité des approches pour effectuer les implantations (expériences et simulations) ainsi que des techniques de caractérisation utilisées pourrait être employée pour déterminer l'influence de l'orientation cristalline en complétant les analyses par des caractérisations de micro-diffraction des rayons X (μDRX) ou l'utilisation de substrats monocristallins de différentes orientations. Des simulations de l'implantation à proximité de la

surface ou de joints de grains modélisés permettraient de comparer l'effet du type d'interface sur les déplacements des atomes de tungstène et la formation des bulles dans ces zones.

Des simulations de la conservation d'un substrat implanté à faible fluence permettraient éventuellement d'observer la désorption de l'hélium mobile ayant lieu après l'implantation.

Enfin, les distributions en énergie des ions d'hélium obtenues dans la source ICP-RF pourraient être implémentées dans les codes de simulation afin d'accroître la similitude des conditions d'implantation modélisées et expérimentales.

Bibliographie

- [1] J. Weisse, “Fusion thermonucléaire,” *Tech. l'ingénieur Phys. nucléaire*, vol. TIB200DUO, no. bn3013, pp. 1–21, 2000.
- [2] A. W. Kleyn, W. Koppers, and N. Lopes Cardozo, “Plasma-surface interaction in ITER,” *Vacuum*, vol. 80, no. 10, pp. 1098–1106, 2006.
- [3] M. Greenwald, “Density limits in toroidal plasmas,” *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 44, no. 8, pp. R27–R53, 2002.
- [4] Iter Expert Group, “Chapter 1: Overview and summary,” *Nucl. Fusion*, vol. 39, no. 12, pp. 2137–2172, 1999.
- [5] ITER Organization, “The ITER Story,” 2015. [Online]. Available: <http://www.iter.org>. [Accessed: 04-May-2015].
- [6] Agence ITER France, “Le chantier ITER,” 2015. [Online]. Available: <http://www.itercad.org/chantier>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [7] M. R. Gilbert and J.-C. Sublet, “Neutron-induced transmutation effects in W and W-alloys in a fusion environment,” *Nucl. Fusion*, vol. 51, no. 4, p. 043005, 2011.
- [8] R. Behrisch, V. Khripunov, R. T. Santoro, and J. M. Yesil, “Transmutation of plasma facing materials by the neutron flux in a DT fusion reactor,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 258–263, pp. 686–693, 1998.
- [9] 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, and A. Kukushkin, “Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 390–391, no. 1, pp. 1–9, 2009.
- [10] G. Federici, J. N. Brooks, D. P. Coster, G. Janeschitz, a. Ukushkin, a. Loarte, H. D. Pacher, J. Stober, and C. H. Wu, “Assessment of erosion and tritium codeposition in ITER-FEAT,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 290–293, pp. 260–265, 2001.
- [11] V. Barabash, G. Federici, R. Matera, A. R. Raffray, and I. Home Teams, “Armour Materials for the ITER Plasma Facing Components,” *Phys. Scr.*, vol. T81, no. 1, p. 74, 1999.
- [12] G. Federici, C. H. Skinner, J. N. Brooks, J. P. Coad, C. Grisolia, A. A. Haasz, A. Hassanein, V. Philipps, C. S. Pitcher, J. Roth, W. R. Wampler, and D. G. Whyte, “Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors,” *Nucl. Fusion*, vol. 41, no. 12R, pp. 1967–2137, 2001.
- [13] J. Roth, E. Tsitrone, T. Loarer, V. Philipps, S. Brezinsek, A. Loarte, G. F. Counsell, R. P. Doerner, K. Schmid, O. V. Ogorodnikova, and R. A. Causey, “Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures,” *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 50, no. 10, p. 103001, 2008.

- [14] S. Brezinsek, T. Loarer, V. Philipps, H. G. Esser, S. Grünhagen, R. Smith, R. Felton, J. Banks, P. Belo, A. Boboc, J. Bucalossi, M. Clever, J. W. Coenen, I. Coffey, S. Devaux, D. Douai, M. Freisinger, D. Frigione, M. Groth, A. Huber, J. Hobirk, S. Jachmich, S. Knipe, K. Krieger, U. Kruezi, S. Marsen, G. F. Matthews, A. G. Meigs, F. Nave, I. Nunes, R. Neu, J. Roth, M. F. Stamp, S. Vartanian, and U. Samm, “Fuel retention studies with the ITER-Like Wall in JET,” *Nucl. Fusion*, vol. 53, p. 083023, 2013.
- [15] G. F. Matthews, JET EFDA Contributors, and ASDEX-Upgrade Team, “Plasma operation with an all metal first-wall: Comparison of an ITER-like wall with a carbon wall in JET,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 438, no. SUPPL, pp. S2–S10, 2013.
- [16] CEA IRFM, “The WEST Project,” 2015. [Online]. Available: <http://west.cea.fr>. [Accessed: 15-Oct-2015].
- [17] A. Anders, “From plasma immersion ion implantation to deposition: A historical perspective on principles and trends,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 3–12, 2002.
- [18] C. Sarra-Bournet, “Design et réalisation d’un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux,” Université Laval, 2007.
- [19] R. Wittmann, “Miniaturization Problems in CMOS Technology: Investigation of Doping Profiles and Reliability,” Technischen Universität Wien Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2007.
- [20] M. Schussler, “Tungsten,” *Van Nostrand’s Sci. Encycl.*, p. 1, 2005.
- [21] J. C. Groen, “Tungsten,” *Encycl. Earth Sci.*, pp. 639–644, 1998.
- [22] Midwest Tungsten Service, “Tungsten,” 2015. [Online]. Available: <http://www.tungsten.com/materials/tungsten/>. [Accessed: 11-May-2015].
- [23] Q. Xu, T. Yoshiie, and H. C. Huang, “Molecular dynamics simulation of vacancy diffusion in tungsten induced by irradiation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 206, pp. 123–126, 2003.
- [24] F. Maury, M. Biget, P. Vадja, A. Lucasson, and P. Lucasson, “Frenkel pair creation and stage I recovery in W crystals irradiated near threshold,” *Radiat. Eff.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 53–65, 1978.
- [25] C. Erginsoy, G. H. Vineyard, and A. Englert, “Dynamics of Radiation Damage in a Body-Centered Cubic Lattice,” *Phys. Rev.*, vol. 133, no. 2A, p. 595, 1964.
- [26] ASTM E521-9, “Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charge-Particle Irradiation,” in *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1996, p. 1.
- [27] C. E. Klabunde and R. R. Coltman, “Fission neutron damage rates and efficiencies in several metals,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 108–109, pp. 183–193, 1982.
- [28] C. S. Becquart, C. Domain, U. Sarkar, A. De Backer, and M. Hou, “Microstructural evolution of irradiated tungsten: Ab initio parameterisation of an OKMC model,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 403, no. 1–3, pp. 75–88, 2010.

- [29] D. Nishijima, M. Y. Ye, N. Ohno, and S. Takamura, “Formation mechanism of bubbles and holes on tungsten surface with low-energy and high-flux helium plasma irradiation in NAGDIS-II,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, no. 1–3 PART B, pp. 1029–1033, 2004.
- [30] H. Ullmaier, “Review Paper the Influence of Helium on the Bulk Properties of Fusion Reactor,” *Nucl. Fusion*, vol. 24, no. 8, p. 1039, 1984.
- [31] K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, and J. Keinonen, “Molecular dynamics simulations of helium cluster formation in tungsten,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 244, no. 2, pp. 377–391, 2006.
- [32] C. C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J. L. Bocquet, and A. Barbu, “Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 68–74, 2005.
- [33] P. E. Lhuillier, “Etude du comportement de l’hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène,” Université d’Orléans, 2010.
- [34] P. M. G. Nambissan and P. Sen, “Positron annihilation studies on alpha irradiated tungsten,” *Solid State Commun.*, vol. 71, no. 12, pp. 1165–1167, 1989.
- [35] T. Ahlgren, K. Heinola, N. Juslin, and A. Kuronen, “Bond-order potential for point and extended defect simulations in tungsten,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 3, p. 033516, 2010.
- [36] D. Nishijima, M. Y. Ye, N. Ohno, and S. Takamura, “Incident ion energy dependence of bubble formation on tungsten surface with low energy and high flux helium plasma irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 313–316, no. SUPPL., pp. 97–101, 2003.
- [37] J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiott, *Range Concepts and Heavy Ion Ranges*, vol. 33, no. 14. Kobenhavn: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 1963.
- [38] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, “The Stopping and Range of Ions in Matter,” in *Treatise on Heavy-Ion Science*, D. A. Bromley, Ed. New York: Springer US, 1985, pp. 93–129.
- [39] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, “SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter,” 2008. [Online]. Available: <http://www.srim.org>. [Accessed: 10-Aug-2015].
- [40] R. Smith, *Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces: Theory, Simulation and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [41] G. S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [42] M. T. Robinson and M. Torrens, “Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 9, no. 12, pp. 5008–5024, 1974.
- [43] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, “A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets,” *Nucl. Instruments Methods*, vol. 174, no. 1–2, pp. 257–269, 1980.

- [44] M. T. Robinson, "Computer simulation studies of high-energy collision cascades," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 67, no. 1–4, pp. 396–400, 1992.
- [45] M. T. Robinson, "The reflection of low energy helium atoms from tungsten surfaces," *J. Nucl. Mater.*, vol. 103–104, pp. 525–530, 1981.
- [46] P. Haussalo, K. Nordlund, and J. Keinonen, "Stopping of 5–100 keV helium in tantalum, niobium, tungsten, and AISI 316L steel," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 111, no. 1–2, pp. 1–6, 1996.
- [47] A. S. Soltan, R. Vassen, and P. Jung, "Migration and immobilization of hydrogen and helium in gold and tungsten at low temperatures," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. July, pp. 793–797, 1991.
- [48] P. E. Lhuillier, T. Belhabib, P. Desgardin, B. Courtois, T. Sauvage, M. F. Barthe, A. L. Thomann, P. Brault, and Y. Tessier, "Helium retention and early stages of helium-vacancy complexes formation in low energy helium-implanted tungsten," *J. Nucl. Mater.*, vol. 433, no. 1–3, pp. 305–313, 2013.
- [49] J. Amano and D. N. Seidman, "Diffusivity of ^3He atoms in perfect tungsten crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 4, pp. 983–992, 1984.
- [50] R. S. Barnes, G. B. Redding, and A. H. Cottrell, "The observation of vacancy sources in metals," *Philosophical Magazine*, vol. 3, no. 25, pp. 97–99, 1958.
- [51] S. T. Picraux and F. L. Vook, "Ion beam studies of H and He in metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 53, pp. 246–251, 1974.
- [52] S. L. Sass and B. L. Eyre, "Diffraction from void and bubble arrays in irradiated molybdenum," *Philos. Mag.*, vol. 27, no. 6, pp. 1447–1453, 1973.
- [53] D. J. Mazey, B. L. Eyre, J. H. Evans, S. K. Erents, and G. M. McCracken, "A transmission electron microscopy study of molybdenum irradiated with helium ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 64, pp. 145–156, 1977.
- [54] L. M. Caspers, R. H. J. Pastenau, A. Van Veen, and W. F. W. M. Van Heugten, "Vacancies to Divacancies by Helium Trapping in Molybdenum," *Phys. Status Solidi*, vol. 46, pp. 541–546, 1978.
- [55] M. S. Abd El Keriem, D. P. Van Der Werf, and F. Pleiter, "Trap mutation in He-doped ion-implanted tungsten," *Hyperfine Interact.*, vol. 79, pp. 787–791, 1993.
- [56] E. V Kornelsen and A. A. Van Gorkum, "A study of bubble nucleation in tungsten using thermal desorption spectrometry: clusters of 2 to 100 helium atoms," *J. Nucl. Mater.*, vol. 92, pp. 79–88, 1980.
- [57] G. J. Van Der Kolk, A. Van Veen, L. M. Caspers, and J. T. M. de Hosson, "Binding of helium to metallic impurities in tungsten : experiments and computer simulations," *J. Nucl. Mater.*, vol. 127, pp. 56–66, 1985.

- [58] G. J. Thomas, W. A. Swansiger, and M. I. Baskes, “Low-temperature helium release in nickel,” *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 11, pp. 6942–6947, 1979.
- [59] A. Wagner and D. Seidman, “Range Profiles of 300- and 475-eV 4He⁺ Ions and the Diffusivity of 4He in Tungsten,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 8, pp. 515–518, 1979.
- [60] W. D. Wilson, C. L. Bisson, and M. I. Baskes, “Self-trapping of helium in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 24, no. 10, pp. 5616–5624, 1981.
- [61] M. Miyamoto, D. Nishijima, M. J. Baldwin, R. P. Doerner, Y. Ueda, K. Yasunaga, N. Yoshida, and K. Ono, “Microscopic damage of tungsten exposed to deuterium-helium mixture plasma in PISCES and its impacts on retention property,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 415, no. 1 SUPPL, pp. S657–S660, 2011.
- [62] D. Nishijima, T. Sugimoto, H. Iwakiri, M. Y. Ye, N. Ohno, N. Yoshida, and S. Takamura, “Characteristic changes of deuterium retention on tungsten surfaces due to low-energy helium plasma pre-exposure,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 337–339, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 927–931, 2005.
- [63] S. B. Gilliam, S. M. Gidcumb, N. R. Parikh, D. G. Forsythe, B. K. Patnaik, J. D. Hunn, L. L. Snead, and G. P. Lamaze, “Retention and surface blistering of helium irradiated tungsten as a first wall material,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 347, no. 3, pp. 289–297, 2005.
- [64] M. J. Baldwin and R. P. Doerner, “Helium induced nanoscopic morphology on tungsten under fusion relevant plasma conditions,” *Nucl. Fusion*, vol. 48, no. 3, p. 035001, 2008.
- [65] Y. V. Martynenko and M. Y. Nagel, “Model of fuzz formation on a tungsten surface,” *Plasma-Surface Interact.*, vol. 38, no. 12, pp. 996–999, 2012.
- [66] Y. Ueda, H. Y. Peng, H. T. Lee, N. Ohno, S. Kajita, N. Yoshida, R. Doerner, G. De Temmerman, V. Alimov, and G. Wright, “Helium effects on tungsten surface morphology and deuterium retention,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3 SUPPL.1, pp. S267–S272, 2013.
- [67] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno, N. Yoshida, and T. Saeki, “Formation process of tungsten nanostructure by the exposure to helium plasma under fusion relevant plasma conditions,” *Nucl. Fusion*, vol. 49, no. 9, p. 095005, 2009.
- [68] P. K. Chu, S. Qin, C. Chan, N. W. Cheung, and L. A. Larson, “Plasma immersion ion implantation - A fledgling technique for semiconductor processing,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 17, no. 6–7, pp. 207–280, 1996.
- [69] S. W. Nagy, W. J. Savola, and E. Pollack, “Measurement of the Total Cross Section for Symmetric Charge Exchange in Helium from 400-2000 eV,” *Phys. Rev.*, vol. 177, no. 1, pp. 71–76, 1969.
- [70] R. Hegerberg, T. Stefansson, and M. T. Elford, “Measurement of the symmetric charge-exchange cross section in helium and argon in the impact energy range 1-10 keV,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. 133–147, 1978.
- [71] A. Boileau, M. G. von Hellermann, L. D. Horton, J. Spence, and H. P. Summers, “The deduction of low-Z ion temperature and densities in the JET tokamak using charge exchange recombination spectroscopy,” *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 31, no. 5, pp. 779–804, 1989.

- [72] S. Chapman and T. G. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [73] A. D. Kuypers and H. J. Hopman, "Measurement of ion energy distributions at the powered rf electrode in a variable magnetic field," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 3, pp. 1229–1240, 1990.
- [74] J. W. Coburn and E. Kay, "Positive-ion bombardment of substrates in rf diode glow discharge sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 1972, pp. 4965–4971, 1972.
- [75] I. Pérès and M. J. Kushner, "Spatial distributions of power and ion densities in RF excited remote plasma reactors," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 499–509, 1999.
- [76] S. H. Seo, J. I. Hong, K. H. Bai, and H. Y. Chang, "On the heating mode transition in high-frequency inductively coupled argon discharge," *Phys. Plasmas*, vol. 6, pp. 614–618, 1999.
- [77] M. Abdel-Rahman, V. Schulz-von der Gathen, and T. Gans, "Transition phenomena in a radio-frequency inductively coupled plasma," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 1678–1683, 2007.
- [78] D. O'Connell, K. Niemi, M. Zaka-ul-Islam, and T. Gans, "Space and phase resolved optical emission in mode transitions of radio-frequency inductively coupled plasmas," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 162, p. 012011, 2009.
- [79] I. Odobina and M. Kando, "Discontinuous transitions between alpha and gamma regimes of rf capacitive discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 517–522, 1996.
- [80] S. Y. Moon, J. K. Rhee, D. B. Kim, and W. Choe, "Alpha, Gama, and Normal, Abnormal Glow Discharge Modes in Radio-Frequency Capacitively Coupled Discharges At Atmospheric Pressure," *Phys. Plasmas*, vol. 13, p. 33502, 2006.
- [81] V. A. Godyak, R. B. Piejak, and B. M. Alexandrovich, "Measurements of electron energy distribution in low-pressure RF discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 36–58, 1992.
- [82] Y. Yamamura and H. Tawara, "Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 62, no. 2, pp. 149–253, 1996.
- [83] H. D. Hagstrum, "Effect of Monolayer Adsorption on the Ejection of Electrons from Metals by Ions," *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 6, p. 1516, 1956.
- [84] G. Kowarik, M. Brunmayr, and F. Aumayr, "Electron emission from tungsten induced by slow, fusion-relevant ions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, no. 16, pp. 2634–2637, 2009.
- [85] P. A. Chatterton, J. A. Rees, W. L. Wu, and K. Al-Assadi, "A self-compensating (13.56 MHz) plasma," *Vacuum*, vol. 42, no. 7, pp. 489–493, 1991.
- [86] M. B. Hopkins and W. G. Graham, "Langmuir probe technique for plasma parameter measurement in a medium density discharge," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 57, pp. 2210–2217, 1986.

- [87] B. M. Annaratone, M. W. Allen, and J. E. Allen, "Ion currents to cylindrical Langmuir probes in RF plasmas," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 3, pp. 417–424, 1992.
- [88] B. Chapman, *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*. New York: John Wiley-Interscience, 1980.
- [89] D. Bohm, "Chapter 3," in *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*, A. Guthrie and R. K. Wakerling, Eds. New York: McGraw-Hill, 1949, p. 77.
- [90] K.-U. Riemann, "The Bohm criterion and sheath formation," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 4, pp. 493–518, 1991.
- [91] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, vol. XXXIII, no. 2. New York: John Wiley, 2005.
- [92] J. D. Johnson and J. T. Holmes, "Edge effect correction for small planar Langmuir probes," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, pp. 2628–2631, 1990.
- [93] D. Lee and N. Hershkowitz, "Ion collection by planar Langmuir probes: Sheridan's model and its verification," *Phys. Plasmas*, vol. 14, no. 3, p. 033507, 2007.
- [94] T. E. Sheridan, "How big is a small Langmuir probe?," *Phys. Plasmas*, vol. 7, no. 7, pp. 3084–3088, 2000.
- [95] C. Böhm and J. Perrin, "Retarding-field analyzer for measurements of ion energy distributions and secondary electron emission coefficients in low-pressure radio frequency discharges," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, no. 1, pp. 31–44, 1993.
- [96] P. A. Cormier, "Étude des transferts d'énergie lors d'interactions plasma/surface," Université d'Orléans, 2012.
- [97] P.-A. Cormier, M. Stahl, A.-L. Thomann, R. Dussart, M. Wolter, N. Semmar, J. Mathias, and H. Kersten, "On the measurement of energy fluxes in plasmas using a calorimetric probe and a thermopile sensor," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 46, p. 465201, 2010.
- [98] Vatell, "Vatell." [Online]. Available: www.vatell.com/articles.htm. [Accessed: 10-Apr-2014].
- [99] A. L. Thomann, N. Semmar, R. Dussart, J. Mathias, and V. Lang, "Diagnostic system for plasma/surface energy transfer characterization," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, pp. 1–6, 2006.
- [100] R. Piejak, V. Godyak, B. Alexandrovich, and N. Tishchenko, "Surface temperature and thermal balance of probes immersed in high density plasma," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 7, no. 4, pp. 590–598, 1998.
- [101] B. G. Dickins, "The effect of accommodation on heat conduction through gases," *Proc. R. Soc. London Ser. A*, vol. 143, pp. 517–540, 1934.
- [102] E. Clementi and D. L. Raimondi, "Atomic Screening Constants from SCF Functions," *J. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 11, pp. 2686–2689, 1963.

- [103] M. A. Sobolewski, J. K. Olthoff, and Y. C. Wang, “Ion energy distributions and sheath voltages in a radio-frequency-biased, inductively coupled, high-density plasma reactor,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 1999, pp. 3966–3975, 1999.
- [104] Y. Okamoto and H. Tamagawa, “Energy Dispersion of Positive Ions Effused from an RF Plasma,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 29, pp. 187–191, 1970.
- [105] H. Kersten, D. Rohde, J. Berndt, H. Deutsch, and R. Hippler, “Investigations on the Energy Influx At Plasma Surface Processes by means of a simple thermal probe,” *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 585–591, 2000.
- [106] H. Kersten, E. Stoffels, W. W. Stoffels, M. Otte, C. Csambal, H. Deutsch, and R. Hippler, “Energy influx from an rf plasma to a substrate during plasma processing,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 8, pp. 3637–3645, 2000.
- [107] H. F. Winters and D. Horne, “Energy transfer to a tungsten lattice by ion bombardment,” *Phys. Rev. B*, vol. 10, pp. 55–63, 1974.
- [108] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G. M. W. Kroesen, and R. Hippler, “The energy balance at substrate surfaces during plasma processing,” *Vacuum*, vol. 63, no. 3, pp. 385–431, 2001.
- [109] C. Paturaud, G. Farges, M. C. Sainte Catherine, and J. Machet, “Influence of particle energies on the properties of magnetron sputtered tungsten films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 1257–1261, 1998.
- [110] P. A. Cormier, A. L. Thomann, V. Dolique, A. Balhamri, R. Dussart, N. Semmar, T. Lecas, P. Brault, R. Snyders, and S. Konstantinidis, “IR emission from the target during plasma magnetron sputter deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 44–49, 2013.
- [111] P. A. M. Dirac, “The Quantum Theory of the Electron,” *Proc. R. Soc. London Ser. A1*, vol. 43, pp. 491–494, 1928.
- [112] C. D. Anderson, “The positive electron,” *Phys. Rev.*, vol. 43, pp. 491–494, 1933.
- [113] E. Bellotti, M. Corti, E. Fiorini, C. Liguori, A. Pullia, A. Sarracino, P. Sverzellati, and L. Zanotti, “A new experimental limit on electron stability,” *Phys. Lett. B*, vol. 124, no. 5, pp. 435–438, 1983.
- [114] P. J. Schultz and K. G. Lynn, “Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. 701–779, 1988.
- [115] R. Paulin, “Implantation of fast positrons in solids,” in *Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” on positrons in solids*, 1983, pp. 565–580.
- [116] P. Kubica and A. T. Stewart, “Thermalization of Positrons and Positronium,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 34, no. 14, pp. 852–855, 1975.
- [117] A. P. Mills, “Positronium Formation at Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 41, no. 26, pp. 1828–1831, 1978.

- [118] S. Townrow and P. G. Coleman, “Measuring the three-photon self-annihilation fraction of positronium in and above thin films: A tool for determining film morphology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 10, p. 103908, 2013.
- [119] R. Paulin, R. Ripon, and W. Brandt, “Diffusion constant and surface states of positrons in metals,” *Appl. Phys. A*, vol. 4, pp. 343–347, 1974.
- [120] A. F. Makhov, “The penetration of electrons into solids. 1. The intensity of an electron beam, transverse paths of electrons,” *Sov. Physics-Solid State*, vol. 2, no. 9, pp. 1934–1941, 1961.
- [121] A. F. Makhov, “The penetration of electrons into solids. 2. The distribution of electrons in depth,” *Sov. Physics-Solid State*, vol. 2, no. 9, pp. 1942–1944, 1961.
- [122] A. F. Makhov, “The penetration of electrons into solids. 3. The absorption of the energy of an electron beam,” *Sov. Physics-Solid State*, vol. 2, no. 9, pp. 1945–1951, 1961.
- [123] E. Soininen, J. Mäkinen, D. Beyer, and P. Hautojärvi, “High-temperature positron diffusion in Si, GaAs, and Ge,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 20, pp. 13104–13118, 1992.
- [124] J. A. Baker, N. B. Chilton, K. O. Jensen, A. B. Walker, and P. G. Coleman, “Material dependence of positron implantation depths,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 23, pp. 2962–2964, 1991.
- [125] Positron Systems Inc, “Induced Positron Analysis,” 2009. [Online]. Available: <http://www.positronsystems.com/psi/technology/ipa.php>. [Accessed: 20-Sep-2013].
- [126] P. Desgardin, L. Liskay, M. F. Barthe, L. Henry, J. Briaud, M. Saillard, L. Lepolotec, C. Corbel, G. Blondiaux, A. Colder, P. Marie, and M. Levalois, “Slow Positron Beam Facility in Orléans,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 365–365, pp. 523–525, 2001.
- [127] T. Belhabib, “Comportement thermique des défauts lacunaires induits par l’hélium et les gaz de fission dans le dioxyde d’uranium,” Université d’Orléans, 2012.
- [128] M. Sidibe, “Etude du comportement du tungstène sous irradiation : applications aux réacteurs de fusion,” Université d’Orléans, 2014.
- [129] A. Debelle, M. F. Barthe, and T. Sauvage, “First temperature stage evolution of irradiation-induced defects in tungsten studied by positron annihilation spectroscopy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 376, no. 2, pp. 216–221, 2008.
- [130] M. Hakala, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, “Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 13, pp. 7621–7627, 1998.
- [131] V. Sabelová, V. Kršjak, J. Kuriplach, Y. Dai, and V. Slugeň, “Coincidence Doppler broadening study of Eurofer 97 irradiated in spallation environment,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 458, pp. 350–354, 2015.
- [132] A. Van Veen, H. Schut, M. Clement, J. M. M. de Nijs, A. Kruseman, and M. R. Ijpma, “VEPFIT applied to depth profiling problems,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 85, pp. 216–224, 1995.

- [133] J. Lahtinen, A. Vehanen, H. Huomo, J. Mäkinen, P. Huttunen, K. Rytsölä, M. Bentzon, and P. Hautojärvi, “High-intensity variable-energy positron beam for surface and near-surface studies,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*1, vol. 17, pp. 73–80, 1986.
- [134] F. Pászti, “Microanalysis of He using charged particle accelerators,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 66, pp. 83–106, 1992.
- [135] G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot, and M. F. Barthe, “Accurate automated non-resonant NRA depth profiling: Application to the low ^3He concentration detection in UO_2 and SiC ,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 258, no. 2, pp. 471–478, 2007.
- [136] T. Sauvage, H. Erramli, S. Guilbert, L. Vincent, M. F. Barthe, P. Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J. P. Piron, F. Labohm, and A. Van Veen, “Profile measurements of helium implanted in UO_2 sintered pellets by using the $^3\text{He}(\text{d}, \alpha)^1\text{H}$ nuclear reaction analysis technique,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 327, no. 2–3, pp. 159–164, 2004.
- [137] A. Michel, “Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d’uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles,” Université de Caen, 2011.
- [138] P. Garcia, E. Gilabert, G. Martin, G. Carlot, C. Sabathier, T. Sauvage, P. Desgardin, and M.-F. Barthe, “Helium behaviour in UO_2 through low fluence ion implantation studies,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 327, pp. 113–116, 2014.
- [139] CENBG Gradignan, “Analyse élémentaire et isotopique des Gaz Rares stables.” [Online]. Available: <http://www.cenbg.in2p3.fr>. [Accessed: 27-Jul-2015].
- [140] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester: Wiley & Sons, 2003.
- [141] C. J. Powell, a. Jablonski, S. Tanuma, and D. R. Penn, “Effects of elastic and inelastic electron scattering on quantitative surface analyses by AES and XPS,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 68, pp. 605–616, 1994.
- [142] R. J. Colton and J. W. Rabalais, “Electronic Structure of Tungsten and Some of Its Borides, Carbides, Nitrides, and Oxides by X-Ray Electron Spectroscopy,” *Inorg. Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 236–238, 1976.
- [143] R. Benoit, “Spectroscopie en photoémission ESCA.” [Online]. Available: www.icmn.cnrs-orleans.fr/Spectroscopie-en-photoemission. [Accessed: 20-May-2015].
- [144] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement,” *Tech. l’ingénieur - Mes.*, 2013.
- [145] F. Warmont and M. Vayer, “Microscope à force atomique environnemental.” [Online]. Available: <http://www.icmn.cnrs-orleans.fr/Microscope-a-force-atomique>. [Accessed: 27-May-2015].

- [146] A. S. Audion, J. F. Labbé, and collaboration extérieure de la C. E. d'Intelligence S. (CEIS), "Panorama mondial 2011 du marché du tungstène," 2011.
- [147] I. K. Mac Kenzie, "Positron Solid-State Physics," in *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" on positrons in solids*, 1983, p. 196.
- [148] A. P. Mills and L. Pfeiffer, "Velocity spectrum of positronium thermally desorbed from an Al (111) surface," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 1, pp. 53–57, 1985.
- [149] K. Lynn, "Observation of the Amorphous-to-Crystalline Surface Transition in Al-Al_xO_y Using Slow Positrons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 44, no. 20, pp. 1330–1333, 1980.
- [150] A. Vehanen, J. Makinen, P. Hautojärvi, H. Huomo, J. Lahtinen, R. M. Nieminen, and S. Valkealahti, "Near-surface defect profiling with slow positrons: Argon-sputtered Al(110)," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 11, pp. 7561–7563, 1985.
- [151] H. T. Lee, A. A. Haasz, J. W. Davis, and R. G. Macaulay-Newcombe, "Hydrogen and helium trapping in tungsten under single and sequential irradiations," *J. Nucl. Mater.*, vol. 360, no. 2, pp. 196–207, 2007.
- [152] P. E. Lhuillier, T. Belhabib, P. Desgardin, B. Courtois, T. Sauvage, M. F. Barthe, A. L. Thomann, P. Brault, and Y. Tessier, "Trapping and release of helium in tungsten," *J. Nucl. Mater.*, vol. 416, no. 1–2, pp. 13–17, 2011.
- [153] H. de Waard, F. Pleiter, L. Niesen, and D. W. Hafemeister, "The influence of helium decorated vacancy clusters on the hyperfine interaction of impurities in metals," *Hyperfine Interact.*, vol. 10, pp. 643–650, 1981.
- [154] P. Jena and B. K. Rao, "Positron annihilation in helium- and krypton-decorated microvoids in fcc metals," *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 9, pp. 5634–5641, 1985.
- [155] C. N. Taylor, M. Shimada, B. J. Merrill, D. W. Akers, and Y. Hatano, "Development of positron annihilation spectroscopy for investigating deuterium decorated voids in neutron-irradiated tungsten," *J. Nucl. Mater.*, vol. 463, pp. 1009–1012, 2015.
- [156] E. V Kornelsen and A. A. Van Gorkum, "Enhanced penetration of low energy (25 eV–5000 eV) helium along the (100) channel in tungsten," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 170, pp. 161–170, 1980.
- [157] H. T. Lee, A. A. Haasz, J. W. Davis, R. G. Macaulay-Newcombe, D. G. Whyte, and G. M. Wright, "Hydrogen and helium trapping in tungsten under simultaneous irradiations," *J. Nucl. Mater.*, vol. 363–365, no. 1–3, pp. 898–903, 2007.
- [158] K. Erents and G. Carter, "Investigations into the mechanism of trapping of inert gas ions in polycrystalline tungsten," *Vacuum*, vol. 17, no. 4, pp. 215–218, 1967.
- [159] B. N. Dutta and B. Dayal, "Lattice Constants and Thermal Expansion of Palladium and Tungsten up to 878 °C by X-Ray Method," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 3, pp. 2253–2259, 1963.
- [160] S. V. Naidu, A. Sen Gupta, and P. Sen, "Defect Studies in alpha-irradiated and deformed niobium by positron annihilation," *Solid State Commun.*, vol. 55, no. 1, pp. 27–29, 1985.

- [161] P. M. G. Nambissan and P. Sen, “Positron annihilation studies on alpha-irradiated tantalum,” *Phys. Lett. A*, vol. 137, no. 3, pp. 149–151, 1989.
- [162] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. E. Schaefer, and A. Seeger, “High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals,” *Philos. Mag. A*, vol. 40, no. 5, pp. 701–728, 1979.
- [163] J. de Vries, A. Van Veen, A. P. de Lima, and W. Lourens, *Proceedings of the Seventh International Conference on Positron Annihilation*. Singapore: World Scientific Publ. Co., 1985.
- [164] S. V. Naidu, A. Sen Gupta, R. Roy, and P. Sen, “Isochronal annealing study of neutron induced defects in single and poly crystals of molybdenum,” *Phys. Lett. A*, vol. 101, no. 9, pp. 512–513, 1984.
- [165] S. Iyyakkunnel, L. Marot, B. Eren, R. Steiner, L. Moser, D. Mathys, M. Düggelin, P. Chapon, and E. Meyer, “Morphological Changes of Tungsten Surfaces by Low-Flux Helium Plasma Treatment and Helium Incorporation via Magnetron Sputtering,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 11609–16, 2014.
- [166] L. Verlet, “Computer ‘Experiments’ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 159, no. 1, pp. 98–103, 1967.
- [167] D. B. Graves and P. Brault, “Molecular dynamics for low temperature plasma–surface interaction studies,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 19, p. 194011, 2009.
- [168] S. Plimpton, “Lammps Sandia,” 1995. [Online]. Available: www.lammps.sandia.gov. [Accessed: 06-Feb-2014].
- [169] Q. Hou, M. Hou, L. Bardotti, B. Prével, P. Mélinon, and A. Perez, “Deposition of Aun clusters on Au(111) surfaces. I-Atomic-scale modeling,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, pp. 2825–2834, 2000.
- [170] N. Juslin and B. D. Wirth, “Interatomic potentials for simulation of He bubble formation in W,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 432, no. 1–3, pp. 61–66, 2013.
- [171] D. E. Beck, “A new interatomic potential function for helium,” *Molecular Physics*, vol. 14, no. 4, pp. 311–315, 1968.
- [172] K. Morishita, R. Sugano, B. D. Wirth, and T. Diaz de la Rubia, “Thermal stability of helium–vacancy clusters in iron,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 202, pp. 76–81, 2003.
- [173] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.
- [174] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “VMD: Visual molecular dynamics,” *J. Mol. Graph.*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996.

- [175] M. Li, J. Cui, J. Wang, and Q. Hou, “Radiation damage of tungsten surfaces by low energy helium atom bombardment-A molecular dynamics study,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 433, no. 1–3, pp. 17–22, 2013.
- [176] M. Li, J. Cui, J. Wang, and Q. Hou, “Molecular dynamics simulations of cumulative helium bombardments on tungsten surfaces,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 337, pp. 45–54, 2014.
- [177] S. J. Zenobia and G. L. Kulcinski, “Formation and retention of surface pores in helium-implanted nano-grain tungsten for fusion reactor first-wall materials and divertor plates,” *Phys. Scr.*, vol. T138, p. 014049, 2009.
- [178] F. Sefta, K. D. Hammond, N. Juslin, and B. D. Wirth, “Tungsten surface evolution by helium bubble nucleation, growth and rupture,” *Nucl. Fusion*, vol. 53, no. 7, p. 073015, 2013.
- [179] K. D. Hammond and B. D. Wirth, “Crystal orientation effects on helium ion depth distributions and adatom formation processes in plasma-facing tungsten,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 14, p. 143301, 2014.
- [180] N. Ohno, Y. Hirahata, M. Yamagiwa, S. Kajita, M. Takagi, N. Yoshida, R. Yoshihara, T. Tokunaga, and M. Tokitani, “Influence of crystal orientation on damages of tungsten exposed to helium plasma,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 438, no. SUPPL, pp. 1–4, 2013.
- [181] M. Li, J. Cui, J. Wang, and Q. Hou, “Effect of cumulative helium bombardments on the surface and structural properties of tungsten,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 352, pp. 92–95, 2015.
- [182] F. Sefta, N. Juslin, and B. D. Wirth, “Helium bubble bursting in tungsten,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 24, p. 243518, 2013.
- [183] L. Hu, K. D. Hammond, B. D. Wirth, and D. Maroudas, “Dynamics of small mobile helium clusters near tungsten surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 626, pp. L21–L25, 2014.
- [184] J. H. Evans, A. Van Veen, and L. M. Caspers, “Formation of helium platelets in molybdenum,” *Nature*, vol. 291, pp. 310–312, 1981.
- [185] S. E. Donnelly, J. C. Rife, J. M. Gilles, and A. A. Lucas, “Optical measurements of the density of helium in small bubbles in aluminium films,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 93–94, pp. 767–772, 1980.
- [186] P. M. Derlet, D. Nguyen-Manh, and S. L. Dudarev, “Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 5, p. 054107, 2007.
- [187] J. Boisse, A. De Backer, C. Domain, and C. S. Becquart, “Modeling of the self trapping of helium and the trap mutation in tungsten using DFT and empirical potentials based on DFT,” *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 20, pp. 2374–2386, 2014.
- [188] A. Van Veen, J. H. Evans, W. T. M. Buters, and L. M. Caspers, “Precipitation in low energy helium irradiated molybdenum,” *Radiat. Eff.*, vol. 78, no. 1–4, pp. 53–66, 1983.

- [189] M. Li, J. Wang, and Q. Hou, “Molecular dynamics studies of temperature effects on low energy helium bombardments on tungsten surfaces,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 423, no. 1–3, pp. 22–27, 2012.

Lucile Pentecoste

Etude de la formation de défauts lacunaires dans un cristal de tungstène par accumulation d'hélium

Le tungstène sera soumis à des conditions extrêmes de température et de bombardement de particules en tant que paroi des cibles du divertor dans le réacteur de fusion nucléaire ITER. De hauts flux d'ions légers impacteront la surface du tungstène et sont susceptibles de générer des défauts dans le cristal.

Cette étude vise à étudier les premières étapes de la formation des défauts lacunaires dans le cristal de tungstène soumis à un faible flux d'ions de faible énergie afin de comprendre le rôle de l'accumulation de l'hélium, un des produits de la réaction de fusion du deutérium et du tritium.

Pour cette étude, une source plasma ICP-RF a été développée et qualifiée afin de réaliser des implantations d'hélium dans des conditions parfaitement contrôlées. Les implantations d'hélium ont été réalisées pour plusieurs conditions de fluence, d'énergie et de température, sur des échantillons de tungstène polycristallins. La spectroscopie d'annihilation des positons a été utilisée pour caractériser les défauts lacunaires, les analyses par réactions nucléaires, pour quantifier l'hélium implanté et la spectrométrie de thermodésorption pour caractériser les interactions de l'hélium dans le cristal. Les résultats montrent que pour une énergie de 320 eV à température ambiante, une fluence incidente limite est atteinte à partir de laquelle une saturation de l'hélium implanté apparaît et la formation de lacunes de grande taille débute. L'étude de l'influence de l'énergie et de la température montre l'importance de la répartition de l'hélium en profondeur et de sa mobilité dans le cristal sur la taille et la diversité des défauts formés.

Les implantations sont simulées par dynamique moléculaire. Les résultats obtenus par l'approche numérique sont comparés aux résultats expérimentaux afin de mieux comprendre les mécanismes élémentaires mis en jeu.

Mots clés : Tungstène, Implantation, Défauts lacunaires, DB-PAS, NRA, TDS, Dynamique moléculaire

Study of the vacancy-type defects formation in tungsten crystal from helium accumulation

Tungsten will be exposed to severe plasma conditions such as high temperature and high particle bombardment as a target of the divertor in the nuclear fusion reactor ITER. High fluxes of light ions will impact its surface and can generate defects in the crystal.

This study means to observe the first steps of the vacancy-type defects formation in the tungsten crystal subject to low ion flux of low kinetic energy in order to understand the influence of the accumulation of helium, one of the nuclear reaction products.

For the experiments, an ICP-RF plasma source was developed and characterized to perform helium implantations under perfectly controlled conditions. Helium implantations were performed under various conditions of fluence, energy and substrate temperature on polycrystalline tungsten samples. Positron annihilation spectroscopy was used to characterized vacancy-type defects, nuclear reaction analysis to quantify implanted helium and thermal desorption spectrometry to characterised the interactions of helium in the crystal. Results show that, for a kinetic energy of 320 eV and at room temperature, a saturation of the helium implanted quantity is reached for a limit incident fluence and that large vacancy defects starts to form. Study of the kinetic energy and the surface temperature influences show the importance of the depth distribution and the mobility of the helium in the crystal on the size and the diversity of the generated defects. Implantations are performed by molecular dynamic simulations. Results obtained by the numerical approach are compared to experimental ones in order to get a better understanding of the atomic scale mechanisms.

Keywords : Tungsten, Implantation, Vacancy-type defects, DB-PAS, NRA, TDS, Molecular dynamics



GREMI, Université d'Orléans
14 rue d'Issoudun, B.P. 6744
45067 Orléans Cedex 2

