



**HAL**  
open science

# Etude du comportement de l'hydrogène dans des matériaux amorphes hydrogénés de type a-C:H et a-SiC:H devant faire face au plasma des réacteurs à fusion

Gauzelin Barbier

► **To cite this version:**

Gauzelin Barbier. Etude du comportement de l'hydrogène dans des matériaux amorphes hydrogénés de type a-C:H et a-SiC:H devant faire face au plasma des réacteurs à fusion. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1997. Français. NNT: . tel-00745085

**HAL Id: tel-00745085**

**<https://theses.hal.science/tel-00745085>**

Submitted on 24 Oct 2012

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

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

# THESE

présentée

devant l'Université Claude Bernard Lyon-1

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT

(arrêté du 30.3.1992)

par

BARBIER Gauzelin

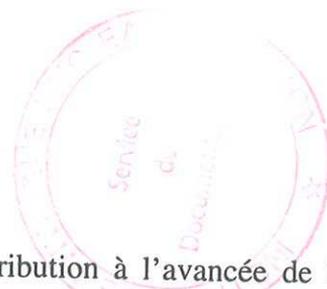
Etude du comportement de l'hydrogène dans des matériaux amorphes hydrogénés de type  $a\text{-C:H}$  et  $a\text{-SiC:H}$  devant faire face au plasma des réacteurs à fusion.

Soutenue le 10 avril 1997  
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	J.	Remilieux	Président
	M.	P.	Trocellier	Rapporteur
	M.	C.C.	Ross	Rapporteur
	Mme	M.	Charbonnier	
	M.	E.	Gauthier	
	M.	A.	Chevarier	
	Mme	N.	Millard-Pinard	



# Remerciements



Visiteur, toi qui va te plonger ou survoler ma modeste contribution à l'avancée de la science, sache que cette thèse est le fruit d'un travail pluridisciplinaire, effectué au sein de deux laboratoires dans le cadre d'une collaboration France-Québec. Alors, la liste des remerciements pourra te paraître longue. C'est que j'en ai croisé des scientifiques, des physiciens nucléaires, des physiciens des matériaux, des chimistes, etc. Des petits, des grands, des barbus, des imberbes, des chercheurs fous, des vieux sages...

Il y a eu ceux de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, mon premier laboratoire d'accueil. Et tout d'abord, **Alain Chevarier**, professeur à l'Université Lyon I et directeur de ma thèse. En plus de m'avoir accueilli dans son groupe, je lui suis gré de m'avoir permis de participer très tôt à une collaboration internationale et de m'avoir laissé une grande liberté pour la réalisation de cette thèse.

De **Henri Jaffrezic**, ingénieur de recherche au CNRS, je retiendrai la grande disponibilité et l'esprit scientifique. L'apport de *Jaffre*, notre « homme à tout faire » a été particulièrement important dans la partie modélisation de ce travail.

Les implantations de lithium ont été effectuées par le biennommé **Plantier, André** de son prénom et ingénieur au CNRS. Son travail est toujours remarquablement effectué et il s'offre toujours le luxe de faire les bonnes remarques.

**Alain Gardon**, technicien à l'Université Lyon I, a réussi le tour de force de dompter la « machine ». Grâce à lui, j'ai pu obtenir les faisceaux et les énergies que je voulais à l'accélérateur 4 MV de l'IPNL. Chaque profil (ERD, RBS, NRA) de ce travail est marqué de sa contribution.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à de nombreux membres du laboratoire et du groupe, qui m'ont accompagné durant les trois années de cette thèse et qui à différents niveaux ont contribué à ce travail. **Noëlle Chevarier**, professeur à l'Université Lyon I a été l'instigatrice de la collaboration France-Québec. J'ai apprécié le professionnalisme et la disponibilité de **Abdenacer Benyagoub**. **Jean Claude Duclot** est notre bricoleur maison. Quand ça va pas, on parle des Cévennes, alors tout est pour le mieux dans le meilleur des mondes. **Zvonimir Vidovic**, c'est mon pote, mais ça ne fait pas bien de le dire, même si maintenant il est docteur. **Flavien Brossard, Gaëlle Carlot, Philippe Martin et Rabia Somatri**, m'ont apporté à un moment ou à un autre leurs aides et/ou leurs bonnes humeurs.

*Je me souviens...*

Traversons maintenant l'océan et allons faire un petit tour du côté de Varennes (Canada ! Québec). Ils ont été nombreux à l'INRS-Energie et Matériaux à avoir dû supporter le maudit français. Il est vrai qu'en retour j'ai eu à supporter -et sans me plaindre- l'Hiver, les *maringouins*, le sirop d'érable, Céline Dion etc.

Il y a eu d'abord **Guy Ross**, professeur à l'INRS-Energie et Matériaux. Il aurait pu être chef d'une secte et s'identifier au nouveau Messie. Mais comme il est avant tout désintéressé et ultra-compétent scientifiquement, il a préféré mettre ses talents au service de la science et de ses étudiants. Il a guidé mon travail avec grand intérêt et son soutien a été sans faille.

**François Schiettekatte** était *pas pire non plus*. Il a été mon premier contact au Québec (normal, c'est lui qui venait me chercher à Mirabel). Il a été, avec sa petite famille, mon moteur d'intégration à la Belle Province et à l'INRS. En bref, c'est un type sympa, généreux, bonhomme et

qui en plus de ça est très fort non seulement en physique mais aussi en informatique (ALEGRIA ça vous dit quelque chose ?).

*Ça n'aurait pas de bon sens* de ne pas glisser un petit mot sur **Ali El Khakani**. Côté Québec, il a fidèlement secondé Guy dans la collaboration. Il a été l'expert dans la déposition des couches minces. Malgré ses multiples activités de recherche, il a aussi su me prodiguer la bonne parole et m'éclairer de ses conseils avertis.

Ce travail a aussi été axé sur le phénomène de fusion. Bien que de taille relativement modeste, le tokamak de Varennes (TdeV) est une machine très compliquée, qui contribue fortement à l'avancée de la recherche sur la fusion nucléaire contrôlée. Ceci est dû au remarquable travail fourni par l'équipe du CCFM (Centre Canadien de Fusion Magnétique). A mon niveau, je retiendrai la compétence d'**Yves Drolet**, grâce à qui j'ai pu exposer des échantillons au niveau du plasma.

Il y a eu aussi toute la *gang* de l'INRS. **Jacques Pelletier**, le technicien multitâches du groupe, **Georges Veilleux** le spécialiste de l'XPS, et tous les étudiants qui savaient si bien diffuser la bonne humeur du chef : **Daniel Bourgoin**, **Luc Leblanc**, **Annick Poirier** et **Stéphane Turgeon**.

Revenons maintenant en France, en faisant une petite halte au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), ou grâce à **Gérard Panczer**, maître de conférence à l'Université Lyon I, j'ai pu effectuer les analyses Raman sur mes couches minces.

Retour à l'IPNL, et plus précisément dans l'amphithéâtre. Je me rappelle d'un jury pluridisciplinaire. Pourtant, sans renier à sa nécessaire multicompetence, il a été harmonieux et efficace.

Ceci est tout à l'honneur de son président, **Joseph Remillieux**, professeur à l'Université Lyon I, dont la présence m'a été très flatteuse.

**Guy Ross** et **Patrick Trocellier**, ont été les deux rapporteurs de ce travail. Pour le premier, on se reportera à ce qui a été précédemment écrit. De Patrick Trocellier, ingénieur du CEA, j'ai apprécié la bonne humeur et les discussions fructueuses que nous avons pu avoir lors de nos différentes rencontres.

L'aspect chimie de mon travail de thèse a été corrigé par Madame **Marlène Charbonnier**, professeur de Chimie à l'Université Lyon I. Je lui suis gré de bien avoir voulu participer au jury.

Je suis reconnaissant à **Eric Gauthier**, ingénieur du CEA, qui a pu dévier sa trajectoire JET (Culham, Angleterre)-Tore Supra (Cadarache) sur Lyon et à **Nathalie Millard Pinard**, maître de conférence à l'Université Lyon I, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Puisque l'argent est « le nerf de la guerre » et donc de la recherche, je tiendrai à souligner que ce travail a été financé en grande partie par la collaboration **France-Québec** et par la **Région Rhône-Alpes**.

En apothéose, je voudrais apporter ma reconnaissance à **Sandrine**, à **ma famille**, **mes amis**, qui hors du contexte scientifique, m'ont apporté leurs soutiens et ont su accepter mes horaires bizarres, mon éloignement géographique, etc.

A tous, scientifiques et non-scientifiques, personnes physiques et organismes, je voudrais dire un grand merci.

# Résumé

Les matériaux faisant face au plasma des réacteurs à fusion expérimentaux (tokamaks) sont soumis à de multiples contraintes (irradiation, fortes températures). L'érosion (par pulvérisation ou érosion chimique) ainsi que le recyclage de l'hydrogène de ces matériaux affectent la qualité du plasma et par là même la qualité du fonctionnement des tokamaks.

Dans un premier temps, nous détaillerons les multiples interactions entre les matériaux (ou parois) et le plasma. Nous verrons que ces interactions et les effets qui en découlent sont, en grande partie, liées à la nature chimique et physique du matériau des parois.

Afin d'améliorer les performances, nous avons sélectionné deux matériaux amorphes hydrogénés a-C:H et a-SiC:H pour leur utilisation comme matériau devant faire face au plasma. Dans le but de limiter le refroidissement du plasma, ces matériaux ont été implantés en lithium puis irradiés en deutérium pour étudier le recyclage de l'hydrogène.

Les résultats obtenus montrent deux possibilités d'amélioration du cycle utile du tokamak ; l'implantation de lithium et l'utilisation d'un substrat a-SiC:H améliorant la fixation de l'hydrogène.

Afin de compléter l'approche expérimentale, nous avons étudié la désorption thermique de ces matériaux. Les courbes de désorption indiquent que la fixation de l'hydrogène est nettement plus efficace dans a-SiC:H que dans a-C:H. L'ensemble des études sur échantillons a été confirmé par une expérience en conditions réelles en exposant des matériaux des deux types au tokamak de Varennes (Canada). Une modélisation du comportement de l'hydrogène sous ces différentes contraintes a été esquissée.



# Abstract

Plasma facing components of controlled fusion test devices (tokamaks) are submitted to several constraints (irradiation, high temperatures). The erosion (physical sputtering and chemical erosion) and the hydrogen recycling (retention and desorption) of these materials influence many plasma parameters and thus affect drastically the tokamak running.

Firstly, we will describe the different plasma-material interactions. It will be pointed out, how erosion and hydrogen recycling are strongly related to both chemical and physical properties of the material.

In order to reduce these interactions, we have selected two amorphous hydrogenated materials (a-C:H and a-SiC:H), which are known for their good thermal and chemical qualities. Some samples have been then implanted with lithium ions at different fluences.

Our materials have been then irradiated with deuterium ions at low energy. From our results, it is shown that both the lithium implantation and the use of an a-SiC:H substrate can be beneficial in enhancing the hydrogen retention. These results were completed with thermal desorption studies of these materials. It was evidenced that the hydrogen fixation was more efficient in a-SiC:H than in a-C:H substrate.

Results in good agreement with those described above have been obtained by exposing a-C:H and a-SiC:H samples to the scrape off layer of the tokamak of Varennes (TdeV, Canada).

A modelisation of hydrogen diffusion under irradiation has been also proposed.



# Sommaire

## Introduction :

La fusion thermonucléaire par confinement magnétique .....p. 1

## Chapitre 1 :

À la recherche de nouveaux matériaux .....p. 6

### Première Partie

Les interactions plasma-parois dans les tokamaks

- I- Introduction
- II- Les interactions plasma-parois
- III- Le matériau idéal
- IV- Les matériaux utilisés

### Deuxième Partie

Étude de nouveaux matériaux

- I- Les matériaux étudiés a-C:H et a-SiC:H
- II- Élaboration des matériaux
- III- Caractérisations des matériaux

Références

## Chapitre 2 :

Étude du comportement de l'hydrogène dans des échantillons de type a-C:H et a-SiC:H soumis à irradiation .....p. 28

- I- Introduction
- II- Étude de la désorption induite par faisceau d'ions hélium
- III- Étude de la désorption après irradiation de deutérium
- IV- Étude de la désorption après exposition au plasma de TdeV
- V- Modification de la structure du a-C:H sous irradiation

Références

### Chapitre 3 :

Étude de la désorption thermique dans a-C:H et a-SiC:H .....p. 56

- I- But de cette étude
- II- Dispositif expérimental
- III- Détermination des espèces désorbées
- IV- Résultats expérimentaux
- V- Conclusion

Références

### Chapitre 4 :

Modélisation de la diffusion de l'hydrogène et discussion .....p. 75

- I- Introduction
- II- Théorie de la diffusion
- III- Résolution de l'équation de Fick
- IV- Application au cas de a-C:H et a-SiC:H
- V- Conclusion

Références

**Conclusion** .....p. 92

**Annexes** .....p. 95

#### A- Les méthodes nucléaires d'analyse

A-1 La rétrodiffusion élastique coulombienne (RBS)

A-2 L'analyse par détection des ions de recul avec filtre électromagnétique (ERD *ExB*)

A-3 L'analyse par réactions nucléaires (NRA)

#### B- La spectroscopie Raman

#### C- TRIM

#### D- Notions de pulvérisation et érosion

#### E- Quelques tokamaks

Références

## 2- Nature de ces interactions

Lors d'une décharge plasma, les effets énumérés ci-dessus entrent tous plus ou moins en jeu. Le déconfinement du plasma (ou tout du moins, de certaines de ses particules) le fait interagir avec la paroi du réacteur. Ces interactions seront appelées interactions plasma-paroi.

La maîtrise de l'énergie par fusion thermonucléaire nécessite que température et temps de confinement soient substantiellement augmentés. Ceci impose une meilleure compréhension de la nature et des effets des interactions plasma-paroi. Or, ces effets sont nombreux et complexes. En effet, chaque décharge plasma est régie par une quasi-infinité de paramètres et est donc très difficilement reproductible.

Lors du fonctionnement des tokamaks, les champs électromagnétiques mis en œuvre sont intenses. Il a donc fallu mettre au point des méthodes d'analyses innovantes permettant de mesurer l'état du plasma, ses éventuelles instabilités et par là même, ses interactions avec les parois. Parmi les nombreuses *techniques de diagnostic des plasmas* mises en place, nous pouvons citer l'analyse spectrographique de la lumière émise dans les décharges (qui permet de mesurer la composition et le degré de pureté du plasma), la photographie du plasma (qui permet de mettre en évidence les instabilités du plasma), les sondes magnétiques (qui mesurent l'intensité du champ magnétique). Toutefois, ces techniques ne permettent de mesurer que globalement les effets des interactions plasma-paroi. L'efficacité de tel ou tel matériau ne peut être prouvée que si il recouvre l'ensemble (ou tout du moins la plus grande partie) des parois du tokamak.

Les tests préliminaires, et donc opérables à moins grande échelle, portant sur l'utilisation de nouveaux matériaux, résultent principalement de l'analyse corrélée de deux types d'expériences :

- analyse d'échantillons exposés au plasma des tokamaks. Pour ce faire, des stations de surface sont aménagées, et permettent par le biais de sas à vide d'introduire des échantillons au niveau des parois ou des limiteurs. Les différentes analyses permettent de déterminer les changements de structure et composition chimique induites par l'exposition au plasma.

- analyse d'expériences de simulation (bombardement par le deutérium, chauffage de matériaux). Ces expériences sont réalisables en laboratoire et permettent d'isoler en partie les ombreuses interactions.

De ces analyses, il résulte que les dégradations causées aux parois peuvent être de différentes natures :

- pulvérisation (ou *sputtering* ou encore érosion physique) : Lorsqu'un noyau du plasma entre en collision avec la paroi, donc avec un atome de celle-ci, ce dernier peut être éjecté. Cette érosion peut devenir particulièrement importante lors de collisions en chaîne, chaque atome arraché entre lui-même en collision avec un autre atome de la paroi.

- érosion chimique : les ions du plasma, et principalement les ions hydrogène et deutérium (présents en tant qu'impuretés dans le plasma) sont piégés par la paroi et forment des composés chimiques avec les atomes de la paroi (et notamment avec le carbone). Les composés ainsi formés désorbent, et se retrouvent dans le plasma. L'érosion chimique peut être particulièrement cruciale lors de la formation de composés volatils de type  $C_xH_y$  ou

- de plus, le bombardement par les ions combiné aux hautes températures des parois (températures supérieures à 1200 °C) peut produire une érosion importante de la paroi sous forme de carbone monoatomique. Cette érosion, appelée sublimation facilitée par le rayonnement (*Radiation Enhanced Sublimation*), peut être considérée, en ce qui concerne les parois graphitiques comme étant le processus majeur de dégradation à haute température [Philipps 91].

Les taux d'érosion des matériaux soumis aux décharges plasma sont difficilement quantifiables. Typiquement, l'érosion d'une paroi en graphite du JET est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  pour 200 décharges. Une méthode de calcul des taux de pulvérisation sous irradiation est présentée en Annexe D. Ses résultats, lorsqu'ils sont comparés aux résultats expérimentaux, permettent de quantifier l'érosion chimique. Dans la Deuxième Partie de ce Chapitre, afin de justifier l'étude du a-C:H et a-SiC:H, nous comparerons les taux d'érosion sous faisceaux d'irradiation de certains matériaux..

### 3- Conséquences de ces interactions

Cette érosion de la paroi, regrettable en elle même du fait qu'elle impose certains travaux de maintenance, est d'autant plus dommageable qu'elle affecte terriblement la qualité (température, densité, confinement) du plasma. En effet, les particules (atomes, molécules) arrachées à la paroi vont être piégées par le champ magnétique et de ce fait, injectées dans le plasma. La présence de ces particules, que nous qualifierons d'*impuretés*, aura comme effets principaux :

- *la dilution du plasma* : rappelons tout d'abord, qu'un plasma est un mélange d'ions d'électrons portés à haute température. La charge globale du plasma est nulle. Un atome de tungstène (parfois utilisé comme matériau constituant des parois), ayant perdu  $x$  électrons (donc  $x$  fois ionisé), correspond donc à ,densité électronique constante, au remplacement de  $x$  ions de deutérium ou de tritium.
- *une perte d'énergie par rayonnement* : les noyaux et atomes présents dans le plasma, du fait de leur rayonnement de freinage (proportionnel à  $Z^2$ ,  $Z$  étant le numéro atomique du noyau) ou de transitions électroniques (d'énergie proportionnelle à  $Z^3$ ) augmentent le taux d'énergie rayonnée. Cette énergie, dissipée sous forme de chaleur, est donc perdue par le plasma et contribue à le refroidir. Ce phénomène sera donc particulièrement critique pour les noyaux lourds, et échauffera notablement la paroi, qui par conséquent sera dégradée (par sublimation ou désorption).
- *une perte d'énergie par conduction* : lorsqu'une particule entre en contact avec la paroi, elle peut soit être rediffusée sous l'effet d'un choc élastique au cours duquel elle perd une partie de son énergie cinétique, soit être absorbée par la paroi. Si une particule absorbée est, pour quelque raison que ce soit, désorbée et piégée par le champ magnétique, elle retournera dans le plasma avec une énergie quasi-nulle et contribuera donc à refroidir le plasma.
- *une perte du contrôle de la densité du plasma* : dû essentiellement au recyclage des ions légers. Les ions légers arrivant sur la paroi sont piégés par celle-ci. Ceci est particulièrement crucial pour l'hydrogène et ses isotopes qui, compte-tenu de leurs faibles dimensions, possèdent une forte diffusivité dans les matériaux. La paroi pourra alors absorber une quantité importante d'ions jusqu'à saturation, point à partir duquel, le matériau commence à désorber les impuretés. En résumé, la paroi peut alors se comporter soit comme

une pompe à hydrogène, soit comme une source importante de gaz. Dès lors, il devient particulièrement difficile de contrôler les paramètres du plasma tels que sa densité, sa charge effective moyenne, etc. A plusieurs reprises, et sur des tokamaks divers, il a été constaté que seulement 10% des gaz ont été introduits lors de la mise en route, les 90% restant provenaient des gaz désorbés par la paroi. L'utilisation de décharges de conditionnement (avec de l'hélium) entre les décharges de fonctionnement (D-D ou D-T), combinée à un judicieux pompage permet toutefois de désorber et d'éliminer nombre d'atomes les moins fortement liés de la paroi.

- *une activation des parois* : avec des plasmas de type D-D, ce phénomène peut être négligé. Cependant, les quelques expériences menées avec des plasmas D-T ont dû être « cruellement » limitées pour des raisons de sécurité. Lors des expériences « historiques » menées sur le JET en novembre 1991 (expériences ayant produit de l'énergie de fusion), le pourcentage de tritium dans le mélange réactif D-T a été limité à seulement 10 % afin d'éviter une activation des parois du tokamak [Bertolini 93]. Le taux d'émission de neutrons avait alors été de l'ordre de  $6 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ . Cette activation de la paroi résulte à la fois du piégeage du tritium radioactif et de l'interaction entre les neutrons produits par les réactions de fusion avec certains constituants chimiques de la paroi.

Notons enfin, que l'érosion des parois amène dans le plasma de nombreux éléments à haut numéro atomique. Or, à énergie égale, si ceux-ci sont déconfinés et entrent en contact avec la paroi, ils causeront une érosion (par pulvérisation) beaucoup plus importante que les noyaux légers (tels que l'hydrogène).

### III- Le matériau idéal

D'après ce qui précède, on peut déjà se donner une idée des principales qualités que devrait avoir idéalement un matériau devant faire face au plasma (*Plasma Facing Material, PFM*) :

- un numéro atomique faible (limitation de la dilution du plasma et des pertes d'énergie par radiation).
- des taux d'érosion faibles. Afin de prévenir l'érosion chimique, il faut éviter qu'en cas de réactivité chimique entre les atomes de la paroi et ceux du plasma, les molécules susceptibles d'être formées soient volatiles. Enfin, il faut un taux de pulvérisation du matériau minimal bien que celui-ci soit, ce qui peut paraître antinomique, constitué d'éléments les plus légers possible.
- une forte capacité à pomper les atomes d'impuretés durant les décharges tokamak : Tout atome d'impureté (oxygène, métal) se trouvant dans le plasma durant les décharges de fonctionnement (plasma D-T) devrait pouvoir être absorbé par la paroi afin d'être éliminé du plasma.
- un taux de recyclage de l'hydrogène et de ses isotopes le plus faible possible afin de pouvoir contrôler au mieux la densité du plasma. Idéalement, le matériau ne devrait pas piéger du tout l'hydrogène. Comme cela apparaît difficilement réalisable, il faudrait qu'une fois saturé en hydrogène, le matériau ne le relâche pas dans le plasma.

- la capacité de se régénérer durant les décharges, afin de faire face à la dégradation de la paroi. En d'autres termes, il faudrait que les atomes redéposés par le plasma sur la paroi puisse former des liaisons stables avec les atomes de surface de celle ci.
- la capacité à subir sans dégradations les conditions extrêmes imposées par le plasma à certaines occasions (disruptions) : résistance aux chocs thermiques et à la sublimation.
- avoir un point de fusion élevé.
- avoir un taux d'activation neutronique faible : on ne doit en effet pas oublier qu'à terme, les plasma deutérium-tritium seront utilisés industriellement pour la production d'énergie. Il ne faudrait pas que le fort flux de neutrons énergétiques produit puisse activer la paroi.
- ... et pouvoir être produit de façon rapide, peu coûteuse et sans risque.

## IV- Les matériaux utilisés

### 1- Les parois métalliques

La paroi des premières générations de tokamaks (du modèle T soviétique des années 1960 au tokamak du début des années 80) était constituée d'acier inoxydable, titane ou Inconel [Dylla 80]. Ces alliages métalliques malgré deux bonnes propriétés (résistance à l'abrasion et aux chocs thermiques) avaient toutefois de nombreux défauts. Le principal était lié au numéro atomique important des atomes les constituant. Même en quantité infime dans le plasma, ces atomes créaient une dilution et des pertes énergétiques par radiation beaucoup trop importantes [Drawin 79]. Certains progrès furent apportés grâce à l'utilisation de déflecteurs, ou grâce au dégazage initial de la paroi lors de décharges préliminaires au fonctionnement (plasma de faible énergie et souvent constitué à partir d'hélium).

### 2- Les parois graphitiques

Les recherches se portèrent alors vers des parois graphitiques. Le carbone, outre un faible numéro atomique, possède une très bonne conductibilité thermique, conductibilité nécessaire à l'utilisation de chauffage auxiliaire de type ondes radiofréquences [Winter 89]. Toutefois, la porosité du graphite entraînait un important phénomène d'absorption des particules du plasma. Ces particules ne formant pas de liaisons stables avec les éléments de la paroi, étaient donc libres de diffuser dans le matériau. Sous l'effet de la température, elles formaient des composés gazeux qui étaient relâchés dans le plasma (érosion chimique). C'est ainsi que l'oxygène piégé désorbait en quantité importante sous forme d'eau ou d'oxyde de carbone [Samm 89], et que l'hydrogène se retrouvait dans le plasma sous forme gazeuse [Wilson 87] ou sous forme de composés  $C_xH_y$  [Roth 86]. De plus, ces revêtements de carbone relâchaient facilement l'hydrogène piégé lorsqu'ils étaient soumis à un bombardement de particules [Waelbroeck 89, Wilson 87].

### 3- La carbonisation et la boration

La technique de carbonisation fut initialement développée sur le tokamak allemand TEXTOR [Winter 87, Besocke 87] puis adoptée avec succès par d'autres équipes [Cayton 87]. Lors de la carbonisation, les parois sont recouvertes de fines couches (quelques centaines de nanomètres) de carbone amorphe hydrogéné, a-C:H (autrement dit, carbone adamantin) ou deutéré, a-C:D. La technique de carbonisation a l'avantage de pouvoir s'effectuer à l'intérieur même du tokamak lors de décharges luminescentes de méthane. Le principal intérêt du nouveau matériau ainsi formé était lié à son haut degré de régénérescence durant les décharges de fonctionnement des tokamaks. Au cours de ces décharges, les atomes de carbone, hydrogène, oxygène et autres impuretés sont redéposés sur les parois. Des analyses montrèrent que le carbone et l'hydrogène déposés reformaient une couche de a-C:H. De ce fait, la paroi se régénérait partiellement, et les impuretés du plasma recouvertes d'une fine couche de a-C:H étaient piégées et donc supprimées du plasma [Winter 87]. De plus, l'utilisation combinée de paroi de type a-C:H et de décharges luminescentes d'hélium permirent de procéder à un meilleur contrôle du recyclage de l'hydrogène. Depuis lors, différentes méthodes de dépôt de carbone amorphe ont été testées, montrant que la qualité (vis à vis de la porosité et de la diffusion d'hydrogène) de ces dépôts pouvait varier dans des proportions assez importantes, suivant la densité, la concentration en hydrogène ou encore le type des liaisons chimiques [Wild 87]. Toutefois, de nombreuses études jugèrent que si les améliorations étaient sensibles, elles n'étaient pas encore suffisantes. Notamment, les parois étaient toujours beaucoup trop érodées à la fois physiquement et chimiquement, et le piégeage de l'oxygène n'était pas suffisant. De plus, sous l'effet de l'irradiation et/ou de la température le a-C:H pouvait désorber une partie importante de son hydrogène.

En 1989, les chercheurs de TEXTOR introduisirent du bore dans la couche de carbone amorphe hydrogéné. La couche a-C/B:H ainsi formée (procédé de boration) permit alors de réduire le rejet de composés oxygénés dans le plasma [Winter et al. 89, Von Seggern 90]. Simultanément, les chercheurs du JET obtinrent les mêmes résultats en procédant à la béryllisation des parois (a-C/Be:H) [Dietz 89, Sartori 90]. Il fut alors montré que le bore et le béryllium avaient tous deux un effet *getter* (i.e. de piégeage par formation de liaisons B-O et Be-O) sur l'oxygène. De même que pour la carbonisation, différentes méthodes de dépôt de ces couches amorphes de bore et béryllium ont été développées. La structure et la composition chimique de ces matériaux peuvent alors être très variables [Walsh 91, Boucher 92].

### 4- Les recherches actuelles

De nos jours, l'utilisation des matériaux de type a-C/B:H ou a-C/Be:H est dominante. Toutefois, et pour différentes raisons, les parties de certaines parois sont encore constituées de graphite, acier ou carbone amorphe. Cependant, l'emploi des techniques de carbonisation, boration et béryllisation a permis d'accroître considérablement les temps de décharge, en aidant au contrôle des interactions plasma-paroi. Cependant, cette utilisation de nouveaux matériaux (carbone, bore, béryllium) combinée à de nouveaux procédés de mise en œuvre (carbonisation, boration) n'a permis de réduire que dans des proportions trop peu importantes les interactions et leurs effets. Ces progrès, tout aussi importants soient-ils, ne sont pas encore suffisants, notamment en ce qui concerne :

- le recyclage de l'hydrogène (encore beaucoup trop important)
- l'érosion chimique et physique (pulvérisation et désorption de composés de type  $C_xH_y$  dans les matériaux à base de carbone)
- l'activation neutronique (les neutrons énergétiques produits dans le plasma du futur réacteur ITER activeront fortement les parois, ce qui posera de nombreux problèmes de sécurité)
- la toxicité du béryllium (imposant certaines contraintes aux cycles de maintenance).

Actuellement, les recherches sur les matériaux ont pour but de mieux comprendre les mécanismes des différentes interactions, afin, soit d'améliorer ceux utilisés actuellement, soit d'en proposer de nouveaux. En ce qui concerne les matériaux ayant fait une apparition récente dans le domaine des *Plasma Facing Materials*, nous pouvons citer par exemple, le nitrure de bore [Buzhinskij 90], le carbure de bore [Davis 90, Scherzer 92], le graphite boré [Franzen 92, Scherzer 92], le silicium amorphe hydrogéné et le carbure de silicium amorphe hydrogéné [von Seggern 95]. La siliconisation (formation d'une couche a-Si:H sur les parois) de TEXTOR a permis d'améliorer la qualité des décharges plasma. Comparativement aux décharges effectuées après boration, le taux d'oxygène dans le plasma était moindre, et le taux de confinement de l'énergie supérieur après siliconisation [Samm 95]. Enfin, dernièrement, des groupes de chercheurs se sont remis à étudier certains métaux (tungstène [Naujoks 95, Franzen 96], molybdène [Wada 96]) ou alliages métalliques (carbure de titane [Saint Jacques 92]). Malgré leurs défauts (liés aux importantes pertes énergétiques par radiation), l'application de ces métaux pourrait s'avérer déterminante. En effet, ces métaux sont difficilement érodés (érosion physique et chimique) par les ions légers. De plus, ils sont rapidement ionisés en quittant la paroi ce qui les amène à se redéposer rapidement sans vraiment entrer dans le plasma.

## Chapitre 1 - Deuxième Partie

### Étude de nouveaux matériaux

#### I- Les matériaux étudiés a-C:H et a-SiC:H

Nous avons décidé d'utiliser deux matériaux de base apparaissant au vu de recherches antérieures, comme particulièrement intéressants et étant susceptibles de recouvrir à terme les parois des tokamaks. Il s'agit pour tous deux de matériaux amorphes hydrogénés à faible numéro atomique : a-C:H et a-SiC:H. Dans cette deuxième partie du premier Chapitre, nous expliciterons les raisons qui nous ont amenés à étudier ces matériaux. Nous décrirons par la suite de quelle façon ils ont été élaborés.

##### 1- taux de pulvérisation

Les deux matériaux étudiés doivent correspondre aux exigences définies précédemment. Une de ces principales exigences est liée au taux de pulvérisation. Le matériau doit être peu érodé, aussi bien physiquement que chimiquement.

Deux types de pulvérisation lors des décharges tokamak doivent essentiellement être prises en compte :

- la pulvérisation « simple ». Elle est causée par les ions initialement présents dans le plasma. Les ions hydrogène (ou isotopes) énergétiques du centre du plasma peuvent à la suite d'un échange de charge traverser les lignes de champ sans être déviés et entrer en interaction avec la paroi. Les ions oxygène, présents en tant qu'impuretés, peuvent, suivant leur état d'ionisation, être accélérés vers la paroi par un potentiel de gaine correspondant à trois fois la température électronique du plasma.

- l'autopulvérisation : Les atomes arrachés à la paroi sont ionisés et acquièrent ainsi une certaine énergie en revenant vers la paroi. Ces ions peuvent causer une érosion importante.

Il est très difficile de quantifier ces deux types de pulvérisation. L'énergie des ions entrant en contact avec la paroi a une distribution maxwellienne. Dépendant de la nature de l'ion, de son ionisation, de la température électronique du plasma, etc., cette distribution peut être centrée autour d'un grand nombre de valeurs. Nous avons regroupé sur la figure 1-1, les taux de pulvérisation théoriques et expérimentaux produits par l'oxygène et le deutérium de 1 keV dans divers matériaux. Le choix de cette énergie a été fait en fonction du nombre de données expérimentales présentes dans la littérature. La figure 1-2 montre les taux d'autopulvérisation théoriques de ces mêmes matériaux. En tenant compte du fait, qu'une fois arraché de la paroi, l'atome est rapidement ionisé puis redéposé sur la paroi sans avoir eu le temps d'acquérir une énergie importante, la pulvérisation pour une énergie de 100 eV a été aussi considérée.

Le taux de pulvérisation théorique d'un ion incident d'énergie  $E_0$  a été calculé avec la formule :

$$Y(E_0, \alpha = 0^\circ) = Q s_n(\epsilon) \left( 1 - \left( \frac{E_{th}}{E_0} \right)^{2/3} \right) \left( 1 - \frac{E_{th}}{E_0} \right)^2 \quad (I)$$

remarquait en 1992 que l'injection de lithium dans le plasma améliorait les décharges tokamak (confinement de l'énergie, température du plasma). Lors de ces décharges, le plasma pouvait atteindre des températures record de l'ordre de 30 keV. Le taux de carbone (provenant des parois) dans le plasma était, en effet, singulièrement diminué. Il était supposé que la redéposition par le plasma du lithium sur la paroi empêchait le carbone d'être pulvérisé [Snipes 92]. Plus récemment encore, différentes équipes montraient que l'incorporation de lithium dans du graphite dans les tokamaks québécois TdeV [Terreault 95] et japonais JIPP T-IIU [Sugai 95], ou dans du a-C:H [Thiele 95] réduisait notablement la désorption de molécules de type CO<sub>x</sub>. De plus, l'équipe de B. Terreault remarquait que la présence de lithium réduisait de façon appréciable le recyclage du deutérium. Le lithium, sous forme de pastilles métalliques est en effet susceptible de fixer l'hydrogène à la température ordinaire [Pascal 66].

Implanté dans du a-C:H à basse énergie, le lithium par la formation de liaisons Li-H en surface du matériau pourrait réduire le recyclage de l'hydrogène en :

- fixant et donc retenant l'hydrogène déjà incorporé dans le matériau,
- évitant toute incorporation d'hydrogène (ou deutérium) supplémentaire, dès lors que la surface du matériau est saturée en hydrogène,
- créant une barrière de diffusion pour l'hydrogène.

Nous avons donc implanté dans certains matériaux a-C:H du lithium à basse énergie (8 keV) et différentes doses ( $4-10 \times 10^{16}$  Li/cm<sup>2</sup>) afin de mettre en évidence une éventuelle réduction du recyclage de l'hydrogène dans ces matériaux.

### 3- Étude de a-SiC:H

Notre choix du a-SiC:H a été dicté par différentes raisons. En effet, bien que peu de recherches aient à ce jour été effectuées sur le SiC, un rapport de 1988 du Département de l'Énergie (États-Unis) le considérait prometteur quant à ses applications dans la fusion [Holdren 88]. En effet, son activation neutronique est faible [Hopkins 74, Rovner 76]. Cette qualité négligeable aujourd'hui (les tokamaks fonctionnant généralement avec des plasmas D-D), sera de première importance pour la génération future de tokamaks (et, notamment dans le projet ITER) où l'utilisation de plasma D-T conduira à la production d'un nombre important de neutrons susceptibles d'activer les parois.

De plus, des études plus récentes sur des SiC (en fibres composites) ont montré les très bonnes qualités à la fois thermiques et mécaniques que pourrait avoir ce matériau utilisé comme revêtement des parois des tokamaks [Snead 95]. Enfin, des matériaux de type Si:H testés sur TEXTOR ont montré que grâce au piégeage de l'oxygène par le silicium, les qualités du plasma pouvaient être améliorées [Samm 95].

Certains matériaux a-SiC:H ont été implantés en lithium dans les mêmes conditions que pour a-C:H. Cette implantation en lithium avait pour but de montrer si la présence de lithium pouvait accroître les propriétés des a-SiC:H.

## II- Élaboration de ces matériaux

### 1- Méthodes de dépôt

#### 1-a Introduction

Les matériaux utilisés ont été élaborés par le groupe « Plasma et Matériaux » de l'INRS-Énergie et Matériaux. Ce sont tous des matériaux produits dans des réacteurs standards utilisés dans l'industrie de la micro-électronique, et sur lesquels des recherches caractéristiques ont été effectuées. En effet, outre leur application réelle (a-C:H) ou potentielle (a-SiC:H) en fusion, leurs propriétés présentent certains intérêts quant à leurs applications comme composants photovoltaïques [Jean 92] ou optoélectroniques [El Khakani 93] pour les a-SiC:H, et comme revêtement protecteur des verres organiques de lunettes [Usine 92], des films magnétiques des cassettes [Weimin 91] ou de prothèses médicales [Catherine 91]. Les dépôts a-C:H et a-SiC:H ont été obtenus par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Nous avons décidé d'utiliser cette méthode car de précédentes études ont montré la très grande similarité (composition chimique, comportement de l'hydrogène) des matériaux a-C:H ainsi formés avec ceux obtenus par carbonisation [Winter 87]. Nous pensions qu'un dépôt de carbure de silicium amorphe, tel que celui que nous nous proposons d'étudier, pouvait être obtenu par un procédé semblable à celui de la carbonisation et de la boration à l'intérieur même des tokamaks. Ceci a depuis été confirmé par les premiers tests de *siliconisation* des parois du tokamak allemand TEXTOR. Ces matériaux ont donc la double propriété d'être saturés en hydrogène (ce qui a pour conséquence de réduire le recyclage de l'hydrogène) et d'avoir un haut degré de régénérescence (ou capacité à piéger les impuretés du plasma).

Parallèlement, nous avons fait quelques études sur des carbures de silicium amorphes déposés par ablation laser (notés SiC-AL), et dont la concentration en hydrogène est faible (6 %, comparativement à 30 % pour a-SiC:H). La comparaison des résultats obtenus sur les deux types de SiC nous renseignera sur le rôle que joue l'hydrogène (initialement incorporé dans les couches a-SiC:H) dans le comportement de ces matériaux soumis à certains traitements.

#### 2-b Élaboration de a-SiC:H et a-C:H

##### α) cas du a-SiC:H

Les couches a-SiC:H sont déposées sur des plaquettes de silicium orientées (100). Le dépôt se fait dans un réacteur commercial permettant d'obtenir des couches a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>H [Jean 92].

Un mélange gazeux de silane (SiH<sub>4</sub>) et de méthane (CH<sub>4</sub>) de haute pureté est introduit dans le réacteur. Une cathode, alimentée par un générateur fournissant une puissance RF de 0,3 W.cm<sup>-2</sup> à une fréquence de 100 kHz, provoque grâce à des décharges de type capacitif, la décomposition du gaz sous forme d'un plasma (froid). Les atomes du plasma sont sous l'effet du flux d'argon (gaz porteur) projetés sur l'anode sur laquelle sont fixés les substrats de

silicium. Cette anode est animée d'un mouvement de rotation constant permettant ainsi d'obtenir une excellente homogénéité du dépôt.

Le couplage de la puissance à la cathode se fait via un circuit d'accord qui permet d'assurer un transfert d'énergie optimal entre le générateur RF et le plasma avec un minimum de pertes. La composition du film est contrôlée en faisant varier les proportions des gaz réactifs. Afin d'obtenir la stoechiométrie  $\text{Si/C} = 1$ , le rapport des pressions partielles  $\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{CH}_4)$  était fixé à 0,3. Le flux total des gaz réactifs était de 163 sccm (standard cubic centimeter per minute) et celui de l'argon de 1000 sccm. Le système est pompé par une pompe mécanique assistée d'une pompe bi-rotor synchrone. Lors du dépôt, la pression totale est de 200 mTorr et la température est maintenue à 250 °C.

### β) cas du a-C:H

Les conditions de dépôt (sur des substrats de silicium) des films a-C:H sont sensiblement les mêmes que celles des films a-SiC:H. Les seuls paramètres qui changent sont la composition du gaz réactif constitué seulement de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et la température d'opération, maintenue à 300 °C.

## 2-c Élaboration de SiC-AL

Ces couches de carbure de silicium ont été déposées par Ablation Laser sur des substrats de silicium (100). Un faisceau laser (laser excimer Krypton/Fluor) focalisé sur une cible de carbure de silicium provoque son ablation et la formation d'une plume lumineuse (plasma constitué d'atomes, neutres, ions, agrégats, etc.) qui se propage perpendiculairement à la cible. L'obtention d'un film SiC-AL est réalisée en recueillant les espèces ablatées sur un substrat placé perpendiculairement à la cible (mécanismes de nucléation et de croissance).

Lors du dépôt du matériau, la pression totale dans l'enceinte est maintenue à  $10^{-7}$  Torr. Le laser fournit une énergie de 160 mJ, avec une durée d'impulsion de 12 nsec et un taux de répétition de 20 Hz. La température du substrat est maintenue à 300 °C afin d'assurer une meilleure adhérence du dépôt [El Khakani 95].

## 2- L'implantation de lithium

Les implantations sur les différents matériaux ont été effectuées sur le Séparateur d'Isotopes de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Les différents paramètres de ces implantations sont les suivants :

Dose :  $\Phi =$  de 4 à  $20 \times 10^{16}$  Li.cm<sup>-2</sup>

Énergie :  $E = 8$  keV

Densité de courant : approximativement 5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Pression résiduelle d'implantation : approximativement  $2 \times 10^{-6}$  Torr

## Chapitre 2

### Étude du comportement de l'hydrogène dans des échantillons de type a-C:H et a-SiC:H soumis à irradiation

#### I- Introduction

#### II- Étude de la désorption d'hydrogène induite par faisceaux d'ions hélium

- 1- Cas de a-C:H
- 2- Cas de a-SiC:H

#### III- Étude de la désorption après irradiation de deutérium

- 1- Méthodes expérimentales
- 2- Cas du a-C:H
- 3- Cas du a-SiC:H
- 4- Discussion

#### IV- Étude de la désorption d'hydrogène après exposition au plasma de TdeV

- 1- Introduction
- 2- Cas du a-C:H
- 3- Cas du a-SiC:H
- 4- Discussion

#### V- Modification de la structure du a-C:H sous irradiation

- 1- Introduction
- 2- Structure comparative des matériaux à base de carbone
- 3- Étude Raman du a-C:H

#### VI- Conclusion

#### Références

## I- Introduction

Le recyclage de l'hydrogène (et de ses isotopes) sur les parois internes des tokamaks est, comme on l'a vu au chapitre 1, une conséquence importante des interactions plasma-paroi. La qualité des décharges des tokamaks peut être affectée par ce recyclage.

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement de l'hydrogène dans des matériaux a-C:H et a-SiC:H soumis à différents traitements. La désorption d'hydrogène induite par le faisceau d'analyse ( $^4\text{He}$  de 2,5 MeV) sera suivie. Sa faible amplitude permettra cependant de préciser certains aspects du comportement de l'hydrogène dans ces matériaux. Nous étudierons ensuite le comportement de l'hydrogène dans des échantillons soumis à irradiation par le deutérium. L'analyse différenciée des deux isotopes de l'hydrogène,  $^1\text{H}$  (initialement présent dans le matériau) et  $^2\text{H}$  (introduit par bombardement ionique du matériau) permettra de caractériser le recyclage de l'hydrogène. Pour finir, nous présenterons l'analyse de différents échantillons exposés au plasma du Tokamak de Varennes (TdeV), et donc exposés à différentes conditions simultanées (irradiation par le deutérium, l'oxygène, ..., hautes températures).

## II- Étude de la désorption d'hydrogène induite par faisceaux d'ions hélium-4 de 2,5 MeV

Le problème de la désorption d'hydrogène induite par faisceaux d'ions a été largement étudié. Les ions incidents du faisceau d'analyse peuvent en effet induire une certaine déplétion de l'hydrogène tout au long de leurs parcours dans le matériau. Cette déplétion doit être prise en compte dans la mesure où elle peut évidemment fausser les mesures d'hydrogène [Ross 92, Konishi 96].

La désorption est notamment fonction de la nature du matériau étudié. Moins l'hydrogène dans le matériau sera lié, plus il sera susceptible de désorber [Thomas 81]. De même plus l'énergie transférée par le faisceau d'analyse aux atomes du matériau sera grande, plus la désorption sera importante. La masse de l'ion incident et son énergie seront donc aussi des paramètres cruciaux.

Certains auteurs ont de plus montré que l'intensité du faisceau et la qualité du vide de l'enceinte d'analyse pouvaient aussi avoir de l'influence [Bugeat 79].

La majorité de nos analyses de l'hydrogène ont été effectuées par ERD *ExB* (cf. Annexe A-2) avec des faisceaux  $^4\text{He}$  de 2,5 MeV. Toutefois, il s'est parfois avéré que, sur le même échantillon, des analyses effectuées à des moments différents aient pu donner lieu ou pas à de la désorption d'hydrogène. A notre connaissance, le seul paramètre ayant changé entre ces différentes analyses est la dimension de la tâche du faisceau d'analyse sur l'échantillon, pouvant varier entre un et quatre millimètres carrés.

### 1- Cas du a-C:H

La figure 2-1 représente la quantité d'hydrogène mesurée en fonction du nombre de particules incidentes  $^4\text{He}$  de 2,5 MeV dans des échantillons de type a-C:H implantés ou non en lithium. Cet hydrogène a été mesuré sur toute la profondeur du dépôt, l'épaisseur étant constante à 10% près. Notons préalablement, que du fait de l'épaisseur légèrement variable des couches, les quantités d'hydrogène mesurées dans chaque cas sont sensiblement différentes. On remarque d'une part que dans a-C:H (non-implanté), le faisceau n'induit (pour les doses engagées) aucune désorption. Cette désorption apparaît pour certaines doses d'implantation de lithium. Il semblerait qu'à partir d'un certain nombre de défauts créés dans le volume par l'implantation, la désorption soit facilitée dans a-C:H. Cette dose seuil serait comprise entre 4 et  $10 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$ . La déplétion d'hydrogène, consécutive à cette désorption est perceptible sur toute la profondeur de l'échantillon (400 nm) alors que le parcours maximal du lithium est de 200 nm.

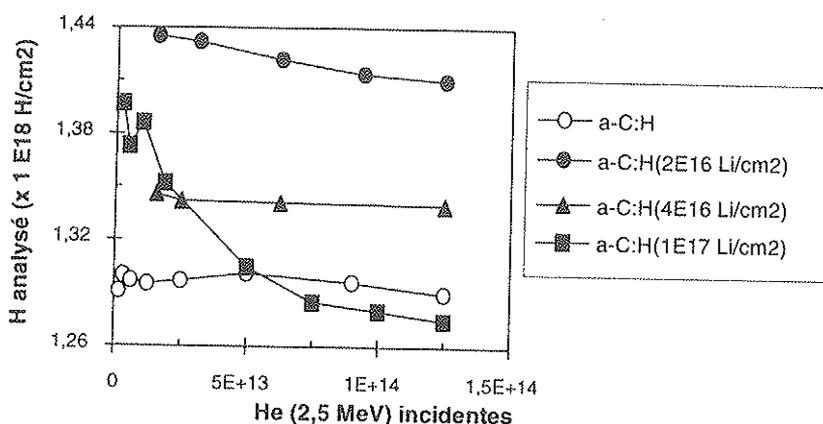


figure 2-1 : désorption induite par faisceau d'ions dans a-C:H implanté avec différentes doses de lithium de 8 keV

La figure 2-2 représente les spectres de désorption dans a-C:H implanté en lithium puis irradié en deutérium ( $1 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 1,2 puis 3,3 keV). La désorption est plus prononcée que lors de la seule implantation en lithium. Comme noté précédemment, la désorption est effective sur toute la profondeur du matériau et donc dépasse largement la profondeur affectée par l'implantation (de lithium ou deutérium). Pour le cas le plus prononcé ( $4 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$ ), la quantité totale d'hydrogène désorbé est de plus de 10 % de la quantité totale d'hydrogène présente dans la cible. Il est remarquable que dans le cas de cet échantillon, après implantation de lithium la désorption n'était pas perceptible aux doses engagées. Après implantation de deutérium cette désorption est effective.

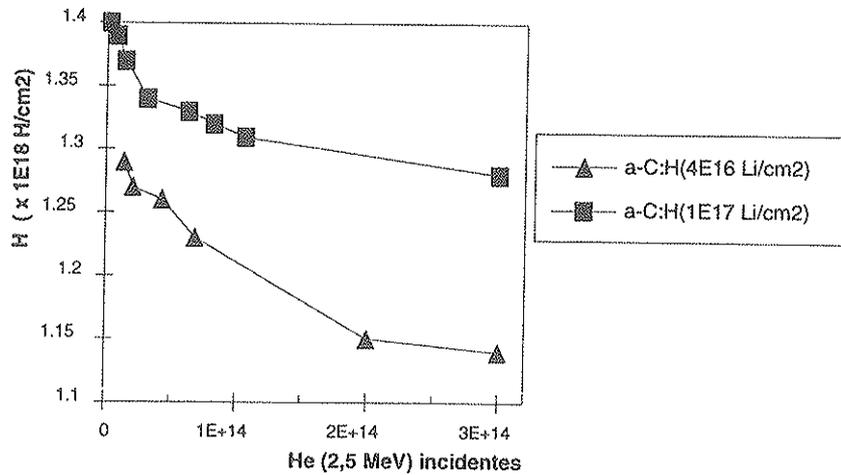


figure 2-2 : désorption induite par faisceau d'ions dans a-C:H implanté avec différentes doses de lithium de 8 keV et irradié en deutérium ( $1 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 1,2 et 3,3 keV)

## 2- Cas du a-SiC:H

La figure 2-3 représente les spectres de désorption induite par faisceaux d'ions d'analyse dans du a-SiC:H. On note dans les deux cas (cible non-implantée et implantée en lithium), une désorption d'hydrogène pour de très faibles doses ( $< 1 \times 10^{13} \text{ He}$  incidents). Il pourrait s'agir d'hydrogène de contamination (eau adsorbée) à la surface de l'échantillon puisque cette désorption cesse rapidement. L'implantation de lithium (pour une dose de  $1 \times 10^{17} \text{ Li}/\text{cm}^2$ ) semble engendrer une très légère désorption d'hydrogène, beaucoup moins importante que dans le cas de a-C:H.

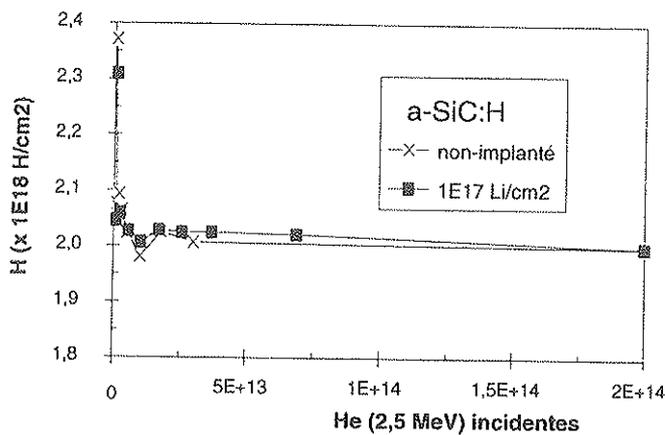


figure 2-3 : spectres de désorption induite par faisceau d'ions dans a-SiC:H implanté ou non en lithium

## 3- Conclusion

Cette étude de désorption induite par faisceaux d'ions d'analyse met en évidence plusieurs éléments intéressants. Les échantillons a-C:H et a-SiC:H ne désorbent pas, pour les doses engagées, sous faisceau d'analyse. Cependant, l'implantation préalable de lithium ou le bombardement par le deutérium engendrent une désorption d'hydrogène sous faisceau

d'analyse. Il semblerait donc que l'implantation (ou l'irradiation) soit responsable de la création d'un certain nombre de défauts propices à la désorption de l'hydrogène. Cette désorption affecte (dans le cas de a-C:H) l'ensemble du matériau et dépasse largement en profondeur les parcours projetés des ions (lithium et deutérium) introduits. Enfin, la désorption est plus importante dans a-C:H implanté (ou irradié) que dans a-SiC:H implanté (ou bombardé). Ce dernier point peut être expliqué par le fait que dans a-SiC:H, les forces de liaisons de l'hydrogène sont plus importantes que dans a-C:H. D'autre part, certains auteurs ont remarqué que dans a-C:H, il existait une proportion non-négligeable d'hydrogène non-lié. Cette proportion est toutefois difficilement chiffrable car dépendante des conditions exactes de dépôt des échantillons [Sofield 82, Vouagner 91]

D'un point de vue pratique, les spectres de l'hydrogène seront acquis avec une dose maximale de  $1,0 \times 10^{14}$  He (soit 16  $\mu\text{C}$ ). En cas de désorption sous faisceau particulièrement importante (cas des cibles a-C:H fortement irradiées), les spectres obtenus pour  $1,0 \times 10^{14}$  ions seront extrapolés à une dose de  $5,0 \times 10^{13}$  ions. Dans ces conditions, la différence entre l'hydrogène mesuré et l'hydrogène réellement présent dans la cible est estimée à moins de 5 %. Soulignons enfin, que la dose d'irradiation par l'hélium  $^4\text{He}$  due au faisceau d'analyse est de l'ordre de  $3 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (cas de  $1 \times 10^{14}$  He incidents), soit de 10 à 100 fois moins que l'irradiation causée par les faisceaux d'implantation de lithium ou deutérium.

### III- Étude de la désorption d'hydrogène après bombardement par le deutérium

#### 1- Méthodes expérimentales

Les parois et limiteurs des tokamaks sont soumises lors des décharges plasma à un flux élevé de deutérium. En effet, ces ions légers diffusent aisément de façon anormale et entrent en interaction avec les matériaux. Ces derniers sont alors érodés physiquement (pulvérisation) et chimiquement (dégagement de  $\text{C}_x\text{H}_y$ ). De même, on assiste à un important recyclage de l'hydrogène. En implantant à basse énergie du deutérium dans des matériaux de type a-C:H et a-SiC:H, nous avons voulu comprendre comment s'opérait ce recyclage, et comment il pouvait être limité.

Pour chaque type d'échantillon, l'étude de la désorption d'hydrogène après irradiation par le deutérium est développée en deux parties. La première partie présente les profils d'hydrogène et de deutérium après irradiation par le deutérium à 1,2 keV à des doses variables. Dans la deuxième partie, les résultats présentés sont ceux de cibles ayant toutes été implantées avec les mêmes doses, mais cette fois à deux énergies :  $1,02 \times 10^{17}$  D<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> ( $3,5 \times 10^{16}$  D<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> à 1,2 keV puis  $6,75 \times 10^{16}$  D<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> à 3,3 keV).

Les bombardements (ou irradiations) de deutérium ont été effectués à l'implanteur de l'INRS. Les échantillons étaient disposés perpendiculairement au faisceau d'implantation. Les densités de courant utilisées pour l'irradiation, variables avec l'énergie, sont rassemblées dans le tableau :

énergie	densité de courant d'implantation
1,2 keV/D	$4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$
3,3 keV/D	$1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$

tableau 2-1 : intensités du faisceau d'implantation suivant l'énergie du deutérium

L'hydrogène a été mesuré par ERD *ExB* avec un faisceau de  $^4\text{He}$  (paragraphe précédent et Annexe A-2).

Le deutérium était, dans notre cas, difficilement analysable avec un faisceau d'hélium. En effet, pour une énergie incidente de l'ordre de quelques MeV, la déviation due au champ *ExB* ne permet pas de séparer suffisamment les ions deutérium des ions hélium deux fois chargés. Aussi, le deutérium a été analysé par la technique ERD *ExB* en utilisant un faisceau incident d'ions azote de 2,6 MeV (Annexe A-2). Afin de limiter toute désorption due au faisceau d'analyse, la dose incidente a été limitée à  $\sim 16 \mu\text{C}$ . La désorption par faisceau d'analyse  $^{15}\text{N}$  a été évaluée sur quelques échantillons implantés en deutérium. Dans nos spectres, elle est estimée à moins de 5 % (cas de a-SiC:H) et moins de 10 % (cas de a-C:H). Soulignons enfin, que dans la suite de ce travail, les comparaisons d'analyse de deutérium résultent de spectres acquis exactement dans les mêmes conditions.

## 2- Cas du a-C:H

Dans une première partie, nous étudions des échantillons a-C:H irradiés avec de faibles doses de deutérium de 1,2 keV. Dans la seconde partie, des échantillons a-C:H implantés avec différentes doses de lithium ont été irradiés avec une dose importante de deutérium ( $1,02 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ ) à 2 énergies successivement (1.2 et 3.3 keV).

### 2-a Irradiation par le deutérium, E = 1,2 keV et doses faibles

La figure 2-4 montre les profils d'hydrogène de deux cibles a-C:H enregistrés avant (tel quel) et après irradiation de deutérium à 1,2 keV à deux doses :  $1,15$  et  $2,25 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ . Comme il sera expliqué au paragraphe suivant, le deutérium désorbant durant sa propre implantation, pour des fluences inférieures à  $5 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ , son profil est difficilement réalisable. Néanmoins, des analyses effectuées sur le même matériau implanté en deutérium avec des doses plus grandes, à 1,2 keV, indiquent que son parcours moyen est d'une quarantaine de nanomètres, son parcours maximum étant proche de soixante nanomètres. On remarque que la désorption d'hydrogène après irradiation a lieu sur des profondeurs nettement supérieures au parcours d'implantation. Le tableau 2-2 indique la quantité totale d'hydrogène analysée dans chacun de ces cas. Pour une dose d'implantation de  $1 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ , la quantité d'hydrogène désorbée est approximativement de  $4 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$ .

Cette désorption d'hydrogène sur une profondeur supérieure à celle d'implantation montre que l'hydrogène est très peu stable, et que l'irradiation par le deutérium induirait des transformations profondes dans le matériau.

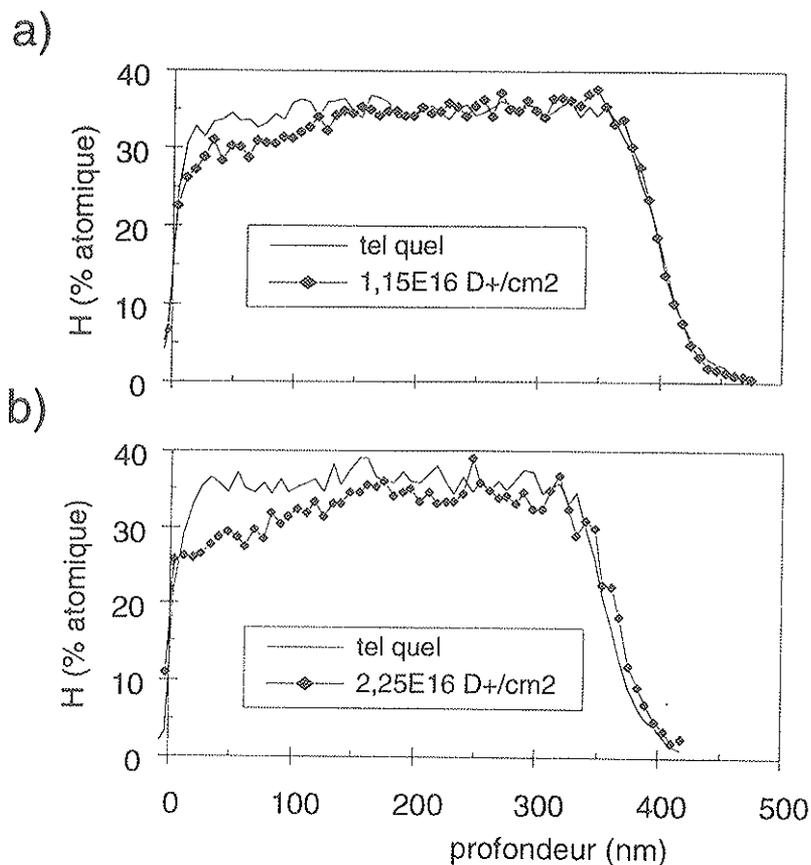


figure 2-4 : Profils d'hydrogène par ERD *ExB* avant (tel quel) et après irradiation par le deutérium à 1,2 keV avec deux doses : (a)  $1,15 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  et (b)  $2,25 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$

$1,15 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$		$2,25 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$	
avant irradi. (tel quel)	après irradi.	avant irradi. (tel quel)	après irradi.
$1,56 \times 10^{18}$	$1,52 \times 10^{18}$	$1,32 \times 10^{18}$	$1,25 \times 10^{18}$

tableau 2-2 : quantité totale d'hydrogène mesurée (en  $\text{H}/\text{cm}^2$ ) avant et après irradiation par le deutérium à 1,2 keV ( $1,15 \times 10^{16}$  et  $2,25 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ )

### 2-b Irradiation par le deutérium, $E = 1,2$ et $3,3$ keV et $f = 1,02 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$

Les profils d'hydrogène dans des cibles a-C:H, implantées ou non en lithium, et toutes irradiées avec la même dose de deutérium sont indiqués sur la figure 2-5. Les profils correspondants du lithium et du deutérium sont aussi indiqués. Les cibles a-C:H ont été implantées avec deux doses de lithium :  $4 \times 10^{16} \text{ Li}/\text{cm}^2$  (figure 2-5 a) et  $10 \times 10^{16} \text{ Li}/\text{cm}^2$  (figure 2-5 b). L'irradiation de deutérium a été faite à deux énergies 1,2 puis 3,3 keV avec des doses respectives de  $3,5 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  et  $6,75 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ . Le choix de ces énergies et doses a été motivé par la volonté de former un plateau de concentration du deutérium relativement constant sur les cent premiers nanomètres de la couche a-C:H.

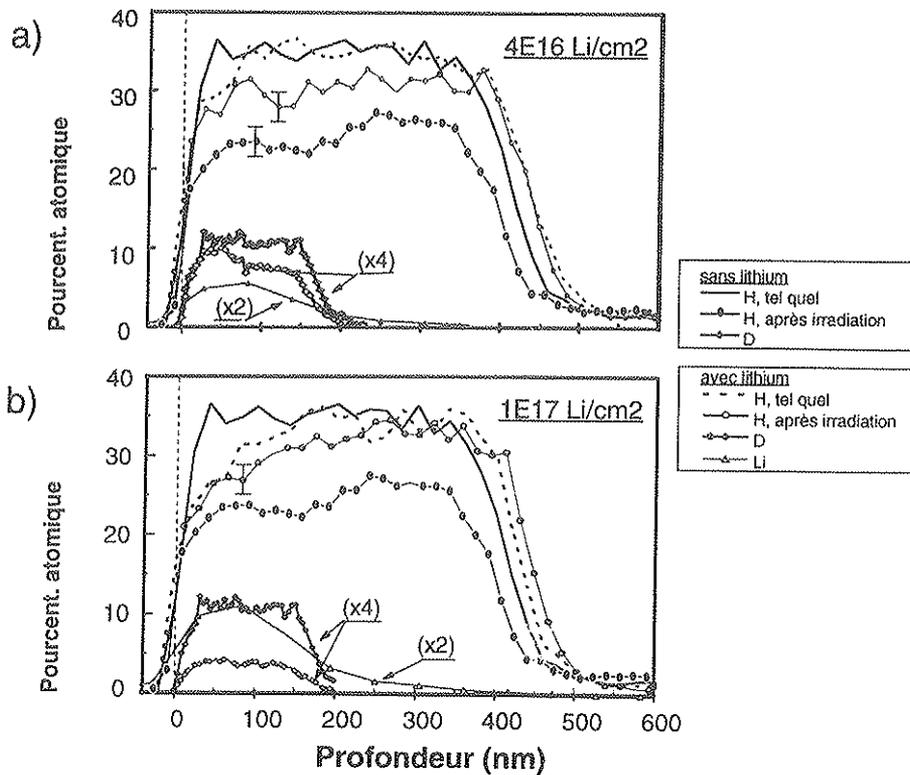


figure 2-5 : Profils d'hydrogène, deutérium et lithium dans des cibles a-C:H implantées avec des doses variables de lithium ( $0, 4$  et  $10 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$ ) et irradiées par le deutérium ( $3,5 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à  $1,2 \text{ keV}$  puis  $6,75 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à  $3,3 \text{ keV}$ )

La concentration d'hydrogène dans la cible a-C:H n'ayant pas été implantée mais exposée à  $1,02 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  (à  $1,2$  puis  $3,3 \text{ keV}$ ) a été considérablement réduite (environ  $4 \times 10^{17} \text{ atomes/cm}^2$ ) (figure 2-5 et tableau 2-3). Une large proportion (30%) de l'hydrogène initialement présent (avant irradiation) a été désorbée sur une profondeur dépassant les 400 premiers nanomètres, alors que le parcours maximal du deutérium était seulement de 200 nanomètres.

Cette désorption importante de l'hydrogène peut être expliquée de différentes façons. Des analyses spectroscopiques par Infra-Rouge menées par différents auteurs montrent qu'une fraction plus ou moins importante (suivant le mode de déposition de la couche) de l'hydrogène dans le a-C:H ne présente pas de liaisons de type C-H [Nyaiesh 83, Angus 84]. Cet hydrogène est vraisemblablement piégé le long des porosités et joints de grains. Il pourrait aussi être probable que cet hydrogène forme des liaisons de type Van der Waals avec un atome de carbone ou un atome d'hydrogène. Cette fraction d'hydrogène est donc susceptible de diffuser de façon thermique.

L'irradiation a été effectuée à température ambiante. Cependant, aucun contrôle sur cette température n'a été effectué. Un rapide calcul montre que la puissance déposée par le faisceau d'irradiation est inférieure à un watt, ce qui est relativement faible.

Enfin, il est à noter que dans le cas des échantillons de la figure 2-5, les mesures d'hydrogène ont été effectuées cinq mois après implantation du deutérium. Certains auteurs ont noté dans des films « graphitiques » (graphite et a-C:H), une déplétion de l'hydrogène au

cours du temps. Ainsi, Coad [Coad 88] note que lors de l'ouverture de la chambre torique du JET à l'air, une large fraction du deutérium déposé sur les surfaces obtenues par carbonisation est désorbé. Gauthier [Gauthier 89] remarque que l'exposition à l'air libre d'un graphite provoque une nette désorption du deutérium implanté. Angus [Angus 84] remarque que dans l'intervalle de temps séparant la déposition et l'analyse de ses couches a-C:H, une faible fraction de l'hydrogène a désorbé.

Il semblerait que cette désorption thermique soit activée à l'air libre comme le note Causey [Causey 90], qui compare la désorption d'échantillons chauffés sous vide et à l'air. Dans des films saturés en hydrogène (graphite et a-C:H) et placés sous vide, le deutérium commence à désorber pour des températures de l'ordre de 500°C ce qui est en bon accord avec la littérature. Pour les échantillons chauffés à 60°C à l'air pendant 5 minutes, les analyses montrent qu'une fraction sensible (de 10 à 20 %) du deutérium initialement présent est désorbée. Le deutérium se combinerait probablement avec l'oxygène de l'eau.

Des analyses effectuées sur nos échantillons a-C:H non-irradiés (et non-implantés) ont montré que la désorption au cours du temps n'était pas détectable. Il est possible que dans des échantillons a-C:H fortement irradiés en deutérium, la création de défauts dans les deux cent premiers nanomètres et la formation d'un gradient de concentration de l'hydrogène puissent activer la migration et la diffusion de l'hydrogène. De plus, l'hydrogène de surface serait susceptible d'être piégé par l'oxygène et de former une molécule H<sub>2</sub>O volatile. Nous reviendrons plus en détail dans le Chapitre 4 sur les problèmes de diffusion de l'hydrogène dans a-C:H.

Les cibles préalablement implantées en lithium ont été irradiées par le deutérium et mesurées en hydrogène dans les mêmes conditions et aux mêmes instants que la cible précédemment décrite.

Dans les cibles auparavant implantées en lithium et soumises à cette irradiation de deutérium, la désorption d'hydrogène a été considérablement réduite (figure 2-5 et tableau 2-3). 16 % et 11 % de l'hydrogène initial a désorbé lorsque respectivement les deux échantillons contenaient 4 et 10 x 10<sup>16</sup> lithium par centimètre-carré dans les deux cent premiers nanomètres. Rappelons que pour tous les échantillons présentés dans ce paragraphe, l'irradiation par le deutérium a été effectuée dans le même temps.

Cette réduction de la quantité d'hydrogène désorbée peut être partiellement expliquée par la formation de liaisons Li-H. Cependant, en comparant dans tous les cas la quantité d'hydrogène retenue, on détermine qu'une implantation de 1x10<sup>17</sup> Li/cm<sup>2</sup> provoque une rétention de 2,7 x 10<sup>17</sup> H/cm<sup>2</sup>. Cela suggère que l'implantation de lithium provoque la rétention de l'hydrogène non-seulement en formant des liaisons Li-H mais aussi en stabilisant les liaisons C-H initialement présentes.

La dose de deutérium retenue est très faible (tableau 2-3, figure 2-5) dans a-C:H (tel quel). Seulement environ 25% du deutérium fourni a été retrouvé à l'analyse. Cela montre que non-seulement l'hydrogène mais aussi le deutérium a été désorbé sous irradiation de deutérium. Dans les cibles implantées en lithium, la rétention de deutérium a été réduite (9 % au lieu de 25 %). Cela semble indiquer que le lithium se sature avec l'hydrogène initial. Différents auteurs ont montré que, au delà d'une certaine dose d'implantation du deutérium ou de l'hydrogène dans du a-C:H, la fraction d'ions implantés diminuait drastiquement [Möller 87]. Le lithium, en saturant les liaisons avec le carbone et l'hydrogène, pourrait empêcher l'incorporation supplémentaire de deutérium.

a-C:H	Hydrogène (H/cm <sup>2</sup> )		deutérium (D/cm <sup>2</sup> )
	avant irrad,	Après irrad,	
4 x 10 <sup>16</sup> Li cm <sup>-2</sup>	1,34 x 10 <sup>18</sup>	1,13 x 10 <sup>18</sup>	2,9 x 10 <sup>16</sup>
1 x 10 <sup>17</sup> Li cm <sup>-2</sup>	1,37 x 10 <sup>18</sup>	1,23 x 10 <sup>18</sup>	1,3 x 10 <sup>16</sup>
non-implanté en Li	1,32 x 10 <sup>18</sup>	9,06 x 10 <sup>17</sup>	3,9 x 10 <sup>16</sup>

tableau 2-3 : analyses ERD *ExB* dans a-C:H implanté avec différentes doses de lithium avant et après irradiation de deutérium (1,02 x 10<sup>17</sup> D+/cm<sup>2</sup> à 1,2 et 3,3 keV)

Notons qu'aucune réduction de l'épaisseur de la couche de carbone n'a été remarquée. D'après les graphes de pulvérisation donnés dans le Chapitre 1 (p. 15), le taux maximal de pulvérisation par le deutérium de 1 keV du graphite est inférieur à 0,03 (atomes pulvérisés par ions incidents). Appliquée à notre cas, l'irradiation de 1x10<sup>17</sup> D<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> entraînerait une érosion (physique et chimique) de l'ordre de 3x10<sup>15</sup> carbone/cm<sup>2</sup>. La diminution de l'épaisseur de la couche implantée est alors de l'ordre de 3,6x10<sup>16</sup> g/cm<sup>2</sup> et ne peut être caractérisée par les méthodes ERD et RBS.

### 3- Cas du a-SiC:H

#### 3-a - Irradiation par le deutérium. E = 1,2 keV et doses faibles

Plusieurs échantillons a-SiC:H ont été irradiés à des doses variables de deutérium à 1.2 keV. Les profils de deutérium et d'hydrogène sont présentés sur la figure 2-6.

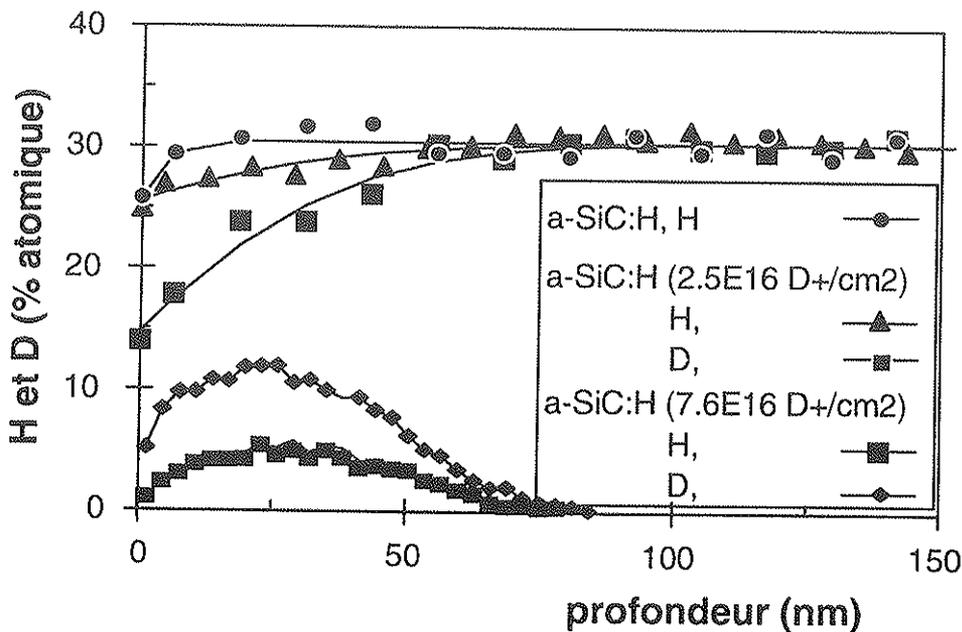


Figure 2-6 : Profils d'hydrogène et de deutérium dans a-SiC:H irradié à différentes doses

Contrairement aux cibles a-C:H, la quasi-totalité du deutérium implanté dans a-SiC:H a été retrouvée lors de l'analyse. La désorption de l'hydrogène est moins importante que dans a-C:H et est effective seulement dans les 100 premiers nanomètres (parcours du deutérium). Ces deux faits (rétention accrue du deutérium et désorption moindre de l'hydrogène) semblent montrer que les liaisons formées par l'hydrogène (ou le deutérium) dans a-SiC:H sont plus fortes que dans a-C:H.

### 3-b Irradiation par le deutérium, $E = 1,2$ et $3,3$ keV et $f = 1,02 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$

De même que pour les cibles a-C:H, des cibles a-SiC:H implantées ou non en lithium ont été irradiées avec une dose de  $1,25 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  ( $3,5 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à  $1,2$  keV et  $6,75 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à  $3,3$  keV). Les spectres d'hydrogène, lithium et deutérium sont représentés sur les figures 2-7 (a et b) pour des doses d'implantation de lithium de  $4$  et  $10 \times 10^{16} \text{ Li}/\text{cm}^2$  respectivement. Les profils d'hydrogène ont été mesurés avant et après l'irradiation par le deutérium. Les doses d'hydrogène mesurées par ERD avant et après irradiation par le deutérium sont indiquées dans le tableau 2-4. Comme nous l'avons précédemment remarqué pour les cibles a-C:H et expliqué au chapitre 1, les contaminations par le carbone et surtout par l'oxygène après l'implantation de lithium expliquent le décalage du front de montée des profils d'hydrogène (figure 2-7).

a-SiC:H	Hydrogène ( $\text{H}/\text{cm}^2$ )		deutérium ( $\text{D}/\text{cm}^2$ )
	avant irrad.	après irrad.	
$4 \times 10^{16} \text{ Li cm}^{-2}$	$4,32 \times 10^{17}$	$4,22 \times 10^{17}$	$7,2 \times 10^{16}$
$1 \times 10^{17} \text{ Li cm}^{-2}$	$3,82 \times 10^{17}$	$3,80 \times 10^{17}$	$6,7 \times 10^{16}$
non-implanté	$4,37 \times 10^{17}$	$3,75 \times 10^{17}$	$9,2 \times 10^{16}$

**tableau 2-4 :** analyses ERDExB dans a-SiC:H implanté avec différentes doses de lithium avant et après irradiation par le deutérium ( $1,02 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à  $1,2$  et  $3,3$  keV). La dose d'hydrogène a été calculée sur les 125 premiers nanomètres des couches a-SiC:H

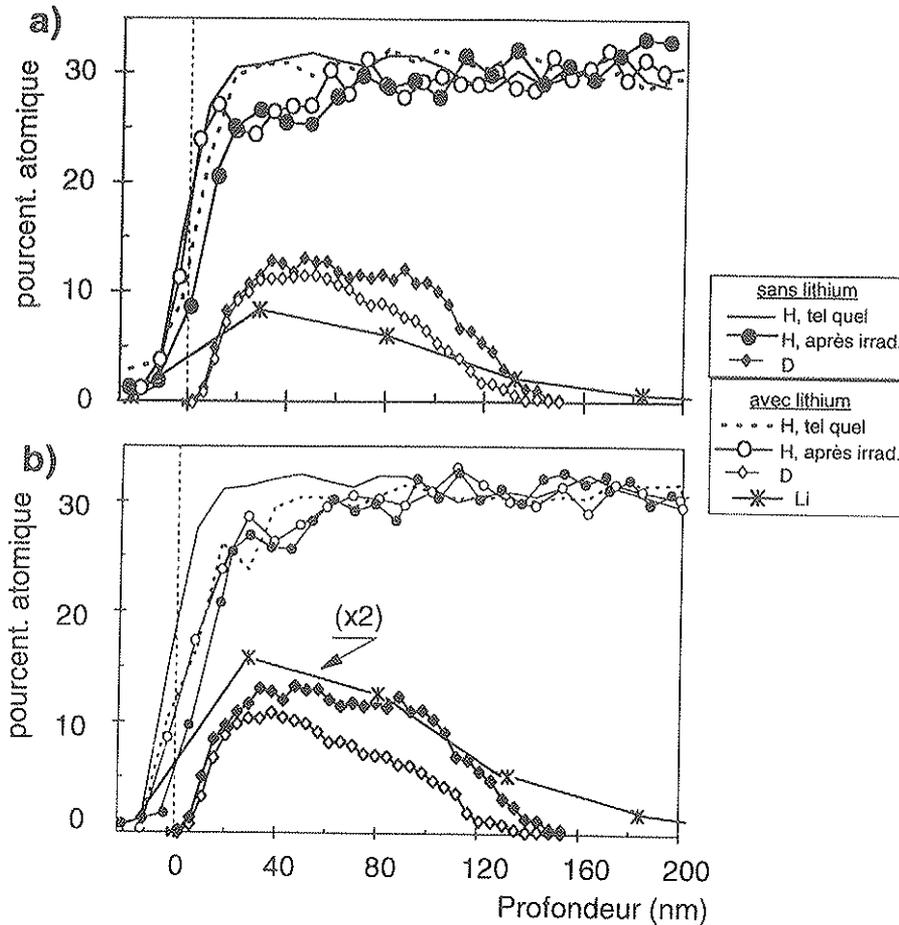


figure 2-7 : Profils d'hydrogène, deutérium et lithium dans des cibles a-SiC:H non-implantée et implantées avec des doses variables de lithium :  $4 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$  (figure a) et  $4 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$  (figure b) et irradiées par le deutérium ( $3,5 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 1,2 keV puis  $6,75 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 3,3 keV)

La dose de deutérium retenue dans les cibles a-SiC:H est proche de la dose implantée. Cependant, comme dans le a-C:H, l'implantation préalable de lithium diminue la rétention de deutérium, indiquant une possible saturation du matériau.

## IV- Étude de la désorption d'hydrogène après exposition au plasma de TdeV

### 1- Introduction

Des échantillons a-C:H et a-SiC:H implantés ou non en lithium ont été soumis à des décharges de fonctionnement du tokamak de Varennes (TdeV). On trouvera en Annexe E une brève description de TdeV. Les références [Paynter 90, Paynter 92, Ross 92] donneront des informations plus spécifiques sur ce réacteur (mode de fonctionnement, interactions plasma-paroi).

Les échantillons ont été exposés à 22 décharges de plasma deutérium-deutérium dont on trouvera les principales caractéristiques dans le tableau 2-5. Ces décharges ont été suivies par 4 disruptions (arrêt brutal du courant plasma).

densité électronique $n_e$ ( $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )			courant plasma $I_p$ (kA)			tension de boucle (V)			champ magnétique $B_t$ (T)		
min.	moy.	Max.	min.	moy.	Max.	min.	moy.	Max.	Min.	Moy.	Max.
1,820	2,837	5,892	153,5	167,7	169,2	0,955	1,050	1,343	1,386	1,435	1,518

tableau 2-5 : principales caractéristiques des décharges de TdeV auxquelles ont été soumis les échantillons

Les cibles a-C:H et a-SiC:H étaient fixées sur un porte-échantillon de forme rectangulaire exposé à la *scrape of layer* (plasma de bord) de TdeV (figure 2-8). De ce fait, ces échantillons étaient disposés soit face au plasma, soit orientés vers le haut de la machine, soit perpendiculaire aux lignes de champ et face à la dérive des électrons (côté électrons) du plasma. On trouvera la position des échantillons vis à vis du plasma sur la figure 2-8.

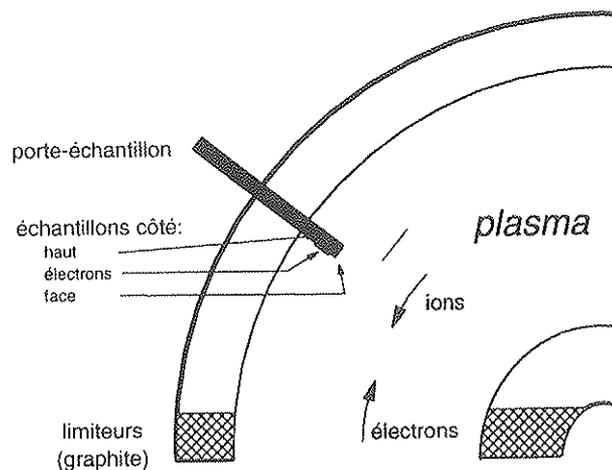


figure 2-8: disposition des échantillons dans la chambre torique de TdeV

L'analyse d'échantillons exposés au plasma du tokamak est délicate. Non-seulement les échantillons sont exposés à différentes irradiations (deutérium, oxygène), à différentes

énergies, mais ils peuvent être chauffés à des températures importantes. Ces matériaux peuvent être sujets soit à de l'érosion (pulvérisation et érosion chimique), soit à une contamination de surface (due à la redéposition de particules du plasma). Cette contamination dite « de surface » peut en réalité s'étendre sur près d'une centaine de nanomètres suivant l'énergie des ions du plasma, l'éventuelle régénérescence du matériau, ou la diffusion des impuretés (causée par les hautes températures) en profondeur dans le matériau. Cette contamination peut être importante lors des disruptions où lors d'une coupure du courant plasma, une fraction du plasma se redépose sur les parois. Afin, de comprendre le « sort » des échantillons exposés nous avons procédé à des analyses avec différentes méthodes.

Les figures 2-9 et 2-10 représentent les spectres RBS ( $E_\alpha = 2$  MeV) de deux échantillons exposés au plasma de TdeV. L'échantillon a-C:H (figure a) a été exposé côté électrons. L'échantillon a-SiC:H était placé face au plasma. L'argon, présent dans la couche a-C:H a été incorporé lors de l'élaboration du matériau (par PECVD). Après exposition au plasma, les spectres RBS indiquent une contamination de surface par des métaux (chrome, nickel, fer). Ces métaux déposés sur les échantillons proviennent de la pulvérisation des composants internes du tokamak (constitués d'Inconel, tungstène,...). Sur l'échantillon de type a-SiC:H (exposé face au plasma), on note de plus une contamination en oxygène.

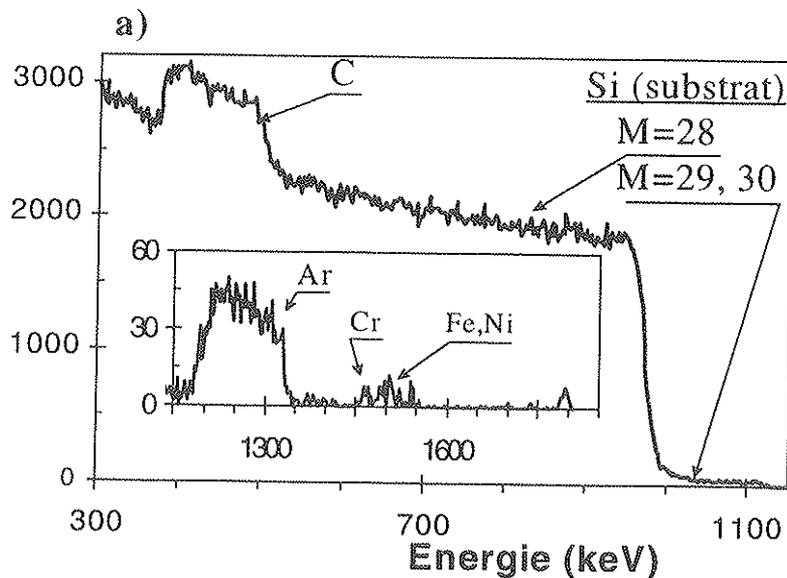


figure 2-9 : spectre RBS d'un échantillon a-C:H exposé (côté électrons) au plasma de TdeV

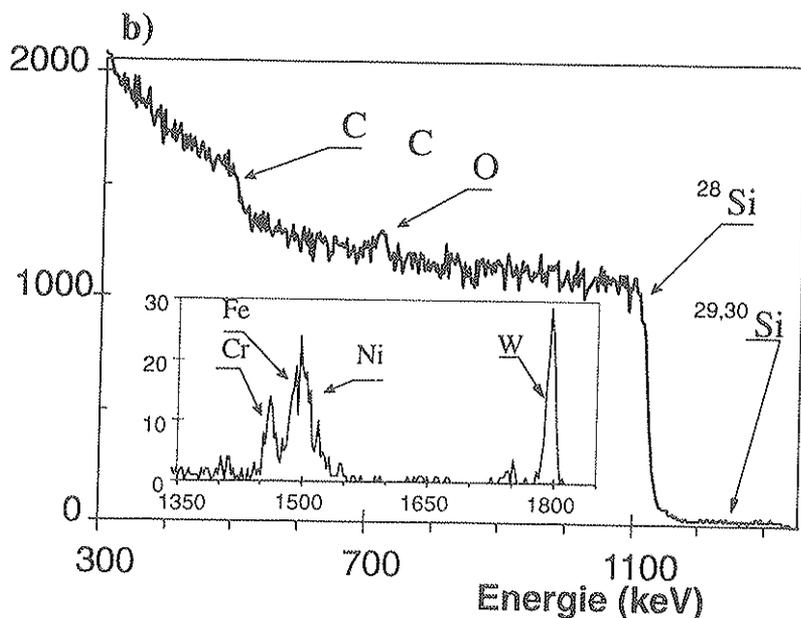


figure 2-10 : spectre RBS d'un échantillon a-SiC:H exposé face au plasma de TdeV

## 2- Cas du a-C:H

Sur la figure 2-11 sont représentés les profils d'hydrogène de cibles a-C:H (implantées ou non en lithium) avant et après exposition au plasma de TdeV. Ces échantillons étaient placés côté électrons.

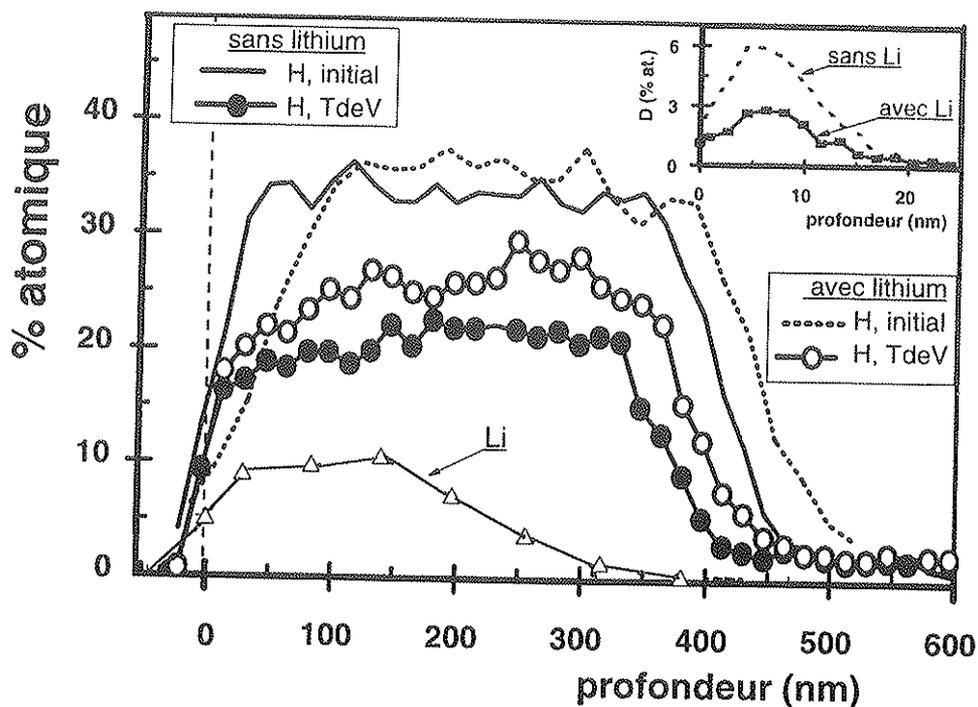


Figure 2-11 : Profils de concentration d'échantillons a-C:H (implantés ou non en lithium) avant (initial) et après (TdeV) exposition au plasma de TdeV

On remarque que dans le cas d'une cible a-C:H préalablement implantée en lithium, le recyclage de l'hydrogène est notablement diminué (diminution du relâchement de l'hydrogène et de la rétention du deutérium). En effet, la désorption d'hydrogène (consécutives à l'irradiation et aux fortes températures) est réduite et la rétention en deutérium est inférieure.

La figure 2-12 montre les variations de l'épaisseur de la couche de a-C:H avant et après exposition au plasma des échantillons placés côté électrons.

Dans les deux échantillons a-C:H implantés ou non en lithium, on remarque une diminution de l'épaisseur de la couche. Cette diminution de l'épaisseur du dépôt est due soit à la pulvérisation physique, soit à l'érosion chimique. La pulvérisation est causée par l'important flux d'ions oxygène, deutérium, etc. L'érosion chimique est essentiellement due dans les dépôts à base de carbone à la désorption (i.e. dégagement) de molécules type  $C_xH_y$ ,  $CO_x$ . On remarque cependant que la diminution de l'épaisseur du dépôt a-C:H implantée en lithium est inférieure à celle la cible non-implantée. Le lithium, de part sa présence aurait donc pu stabiliser les liaisons du carbone en surface et éviter la formation de composés de type  $C_xH_y$  ou  $CO_x$ .

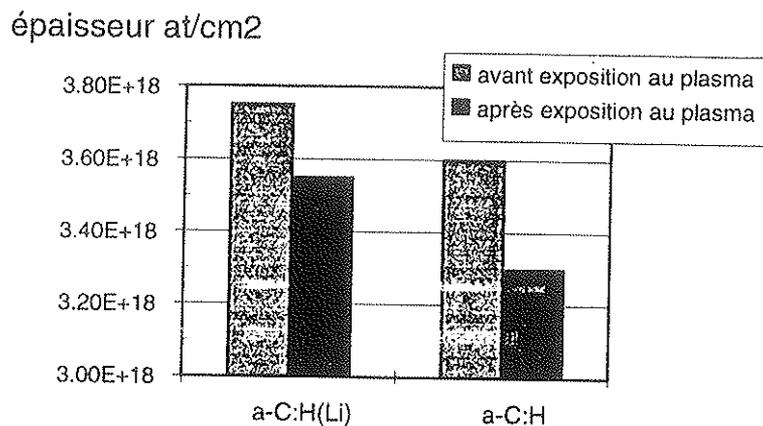


figure 2-12 : exposition de a-C:H au plasma de TdeV, variation de l'épaisseur

Cette diminution de l'érosion du carbone par l'implantation du lithium, semble confirmer les résultats obtenus sur le tokamak JIPP-IIIU où le conditionnement des décharges avec du lithium avait induit un taux de carbone nettement inférieur dans le plasma [Sugai 95]. De même, Thiele et al. [Thiele 96] ont montré qu'une concentration initiale de 20 % de lithium dans du carbone amorphe hydrogéné réduisait la désorption de CO sous faisceau d'oxygène de 3 keV.

### 3- Cas du a-SiC:H

Trois échantillons de type a-SiC:H ont été exposés au plasma de TdeV. Parmi ces trois échantillons, un seul, a-SiC:H(Li), avait été préalablement implanté en lithium ( $1 \times 10^{17}$  Li/cm<sup>2</sup>). Les deux autres a-SiC:H n'avaient subi aucun traitement antérieur.

a-SiC:H(Li) et a-SiC:H ont été exposés face au plasma. Le troisième, a-SiC:H, a été exposé sur le haut du porte-échantillon.

Les figures 2-13 et 2-14 montrent les concentrations d'hydrogène (et de lithium, le cas échéant) dans les divers échantillons avant exposition au plasma de TdeV. Les profils de deutérium, consécutifs à l'exposition, sont aussi représentés.

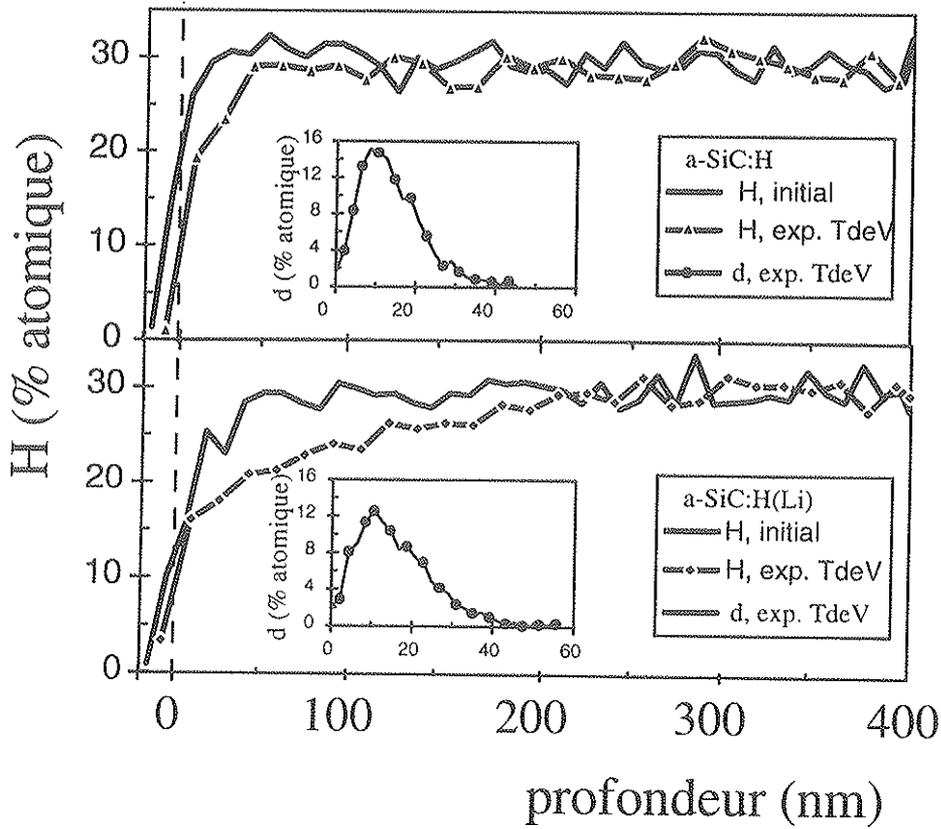


figure 2-13 : Profils de concentration de H et D dans des échantillons a-SiC:H et a-SiC:H(Li) exposés face au plasma de TdeV. Les profils initiaux d'hydrogène et lithium sont aussi représentés.

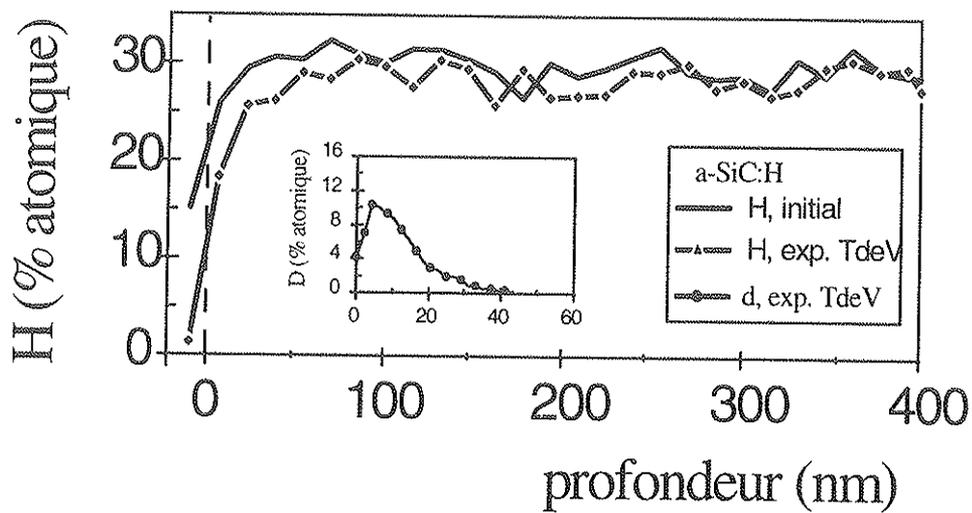


figure 2-14 : Profils de concentration de H et D dans un échantillon a-SiC:H exposé au plasma de TdeV (haut du porte-échantillon). Le profil initial d'hydrogène est aussi représenté.

#### 4- Discussion

La comparaison des échantillons a-C:H et a-SiC:H exposés au plasma de TdeV doit être faite avec précaution car leurs positions sur le porte-échantillon n'étaient pas parfaitement équivalentes. Cependant, les échantillons placés face au plasma sont soumis à des températures et des irradiations supérieures aux échantillons placés côté électrons. Or les analyses montrent que la désorption d'hydrogène est nettement inférieure dans le cas des a-SiC:H (face) que dans le cas des a-C:H (électrons). Ceci indiquerait que l'hydrogène dans a-SiC:H est beaucoup plus stable sous les effets combinés de la température et de l'irradiation que dans a-C:H.

Cependant, contrairement au cas des cibles a-C:H, la concentration d'hydrogène est inférieure dans la cible implantée en lithium. Nous avons cherché à en comprendre les raisons.

Les figures 2-9 et 2-10 montrent que la contamination par l'oxygène et les métaux a été plus importante dans le cas des cibles a-SiC:H que dans le cas des cibles a-C:H. Afin de caractériser cette contamination, nous avons procédé à des analyses SIMS sur les échantillons a-C:H(Li) et a-SiC:H(Li) (figure 2-15).

Les différents profils ont été enregistrés sous décapage continu d'argon ce qui peut produire quelques artefacts (queues de distribution en profondeur des éléments). L'abscisse (ici, en secondes) est donc une fonction croissante de la profondeur de l'échantillon. La conversion entre le temps et la profondeur (pour les mille premières secondes) est approximativement de 50 nanomètres pour 250 secondes, la surface étant placée au temps zéro.

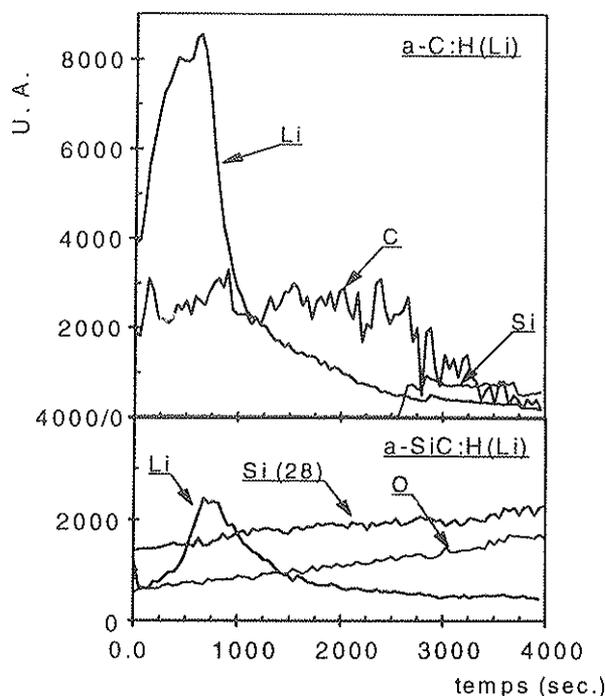


Figure 2-15 : Profils en profondeur obtenus par SIMS sur les échantillons a-C:H(Li) et a-SiC:H(Li) exposés au plasma de TdeV

La figure 2-15 montre que dans le cas de a-C:H(Li), le lithium est en extrême surface de l'échantillon. En revanche, dans le cas de a-SiC:H(Li), le lithium n'est plus en surface. La contamination en oxygène est importante. Cela pourrait indiquer que le lithium ou le silicium ont un rôle de getter (i.e. de piégeage) sur l'oxygène.

L'analyse a aussi montré des contaminations non-négligeables en bore (non-représenté sur ce spectre), qui sont imputées à la présence de bore dans le plasma. Ce bore a été introduit lors de décharges de boration effectuées avant l'exposition des échantillons dans TdeV. Le lithium, du fait de l'importante contamination de la couche a-SiC:H due à une redéposition des particules du plasma n'était donc plus à la surface de notre échantillon .

Nous ne pouvons donc pas conclure dans ce cas sur son rôle dans le recyclage de l'hydrogène.

## V- Modification de la structure du a-C:H sous irradiation

### 1- Introduction

Les différentes études menées (désorption induite par faisceaux d'ions, irradiation de deutérium, exposition au plasma de TdeV) montrent que l'hydrogène incorporé lors du dépôt des couches minces est nettement plus stable dans a-SiC:H que dans a-C:H. Cela traduit le fait que les énergies de liaison de l'hydrogène sont plus fortes dans a-SiC:H que dans a-C:H. Cependant, le recyclage de l'hydrogène peut être fortement diminué dans a-C:H par implantation de lithium. De même, l'examen de cibles a-C:H exposées au plasma de TdeV a montré que le carbone amorphe hydrogéné était susceptible d'être fortement érodé. Cette érosion peut être également limitée par l'implantation de lithium.

Il semble peu probable que la formation des seules liaisons Li-H dans a-C:H limite la déplétion d'hydrogène. De plus, on peut se demander si les seules liaisons Li-C peuvent éviter l'érosion chimique du carbone. Il serait aussi possible que le lithium forme une barrière à la diffusion de l'hydrogène et des composés  $C_xH_y$  et  $CO_x$ . Mais, la différence de comportement des échantillons a-C:H non-implantés et implantés en lithium est telle, que nous pouvons nous demander si l'implantation de lithium n'est pas responsable de profondes modifications de structure du matériau.

### 2- Structure comparative des matériaux à base de carbone

Le principe de l'effet Raman ainsi que de la spectroscopie qui lui est associée sont brièvement décrits dans l'Annexe B.

Cette spectroscopie ne permet pas de mettre en évidence les liaisons C-H. En revanche, elle est vraisemblablement la technique la plus appropriée qui permette de définir de façon qualitative la structure des matériaux de la famille du carbone. Ceci se traduit par un nombre important d'articles scientifiques portant sur l'analyse Raman du graphite, du diamant ou du carbone amorphe. Mais, dans la majorité des cas, la différenciation entre graphite « plan », graphite pyrolytique, graphite microcristallin et carbone amorphe est mal définie. Möller [Möller 89] donne une représentation idéalisée de ces différentes structures du carbone (figure 2-16).

Dans les structures dites « graphitiques », nous avons le graphite bien entendu, mais aussi le graphite plan, aussi appelé graphite pyrolithique hautement orienté (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG) et le graphite pyrolithique (PG). Les atomes de carbone forment entre eux, par des liaisons covalentes de types  $sp_2$  (figure 2-17), des plans bidimensionnels. Ce sont les liaisons  $\sigma$ . Les orbitales restantes forment des liaisons  $\pi$  entre les plans.

Le graphite microcristallin et le carbone amorphe se caractérisent, par rapport aux graphites pyrolithiques, par un facteur de « désordre » supplémentaire. Le carbone microcristallin est formé de petits domaines graphitiques où les atomes de carbone sont reliés entre eux par liaisons  $sp_2$ . Ces régions graphitiques sont réunies sous la forme de microcristaux par un réseau de liaisons tétraédriques (liaisons  $sp_3$ ) [Richter 86, Gonzalez 88]. Les microcristaux sont reliés entre eux par liaisons de type  $\pi$  [Dünnwald 88]. Lorsque ces microcristaux sont inexistantes ou très petits, le matériau peut être considéré comme amorphe. Le rapport du nombre de liaisons  $sp_3/sp_2$  est alors augmenté par rapport à celui du carbone microcristallin.

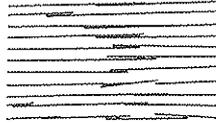
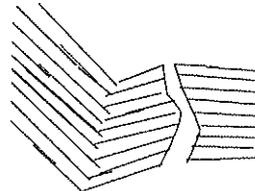
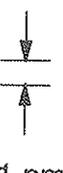
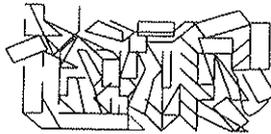
 <p>1 nm</p>		<p>graphite plan</p>
 <p>1 nm</p>		<p>graphite pyrolitique</p>
 <p>1 nm</p>		<p>a-C:H</p>
 <p>1 <math>\mu</math>m</p>		<p>graphite microcristallin</p>

figure 2-16 : représentation idéalisée de la structure de différents matériaux à base de carbone (d'après [Möller 89]).

La figure 2-17 représente les liaisons du carbone dans le graphite et le carbone amorphe hydrogéné (d'après [Boutard 88]). Pour le graphite, les liaisons sont de type  $sp_2$ . L'hydrogène présent peut être soit lié à un carbone, soit être placé en position interstitielle. Dans le cas de a-C:H, les fractions, placées sur la figure, représentent les probabilités de rencontrer telle ou telle combinaison. Les liaisons montrées comme libres sont des liaisons « pendantes », ce qui signifie que leurs valeurs énergétiques est faible (liaison type Van der Waals). Lors du dépôt du matériau par décharge thermoluminescente, il est supposé que les molécules  $CH_4$  sont cassées, mais que la majorité des atomes de carbone gardent leurs configuration  $sp_3$ . Dans la pratique, la fraction de carbone ayant gardé sa configuration  $sp_3$  est faible (la production du diamant synthétique n'est pas aussi évidente que cela) et est difficilement quantifiable.

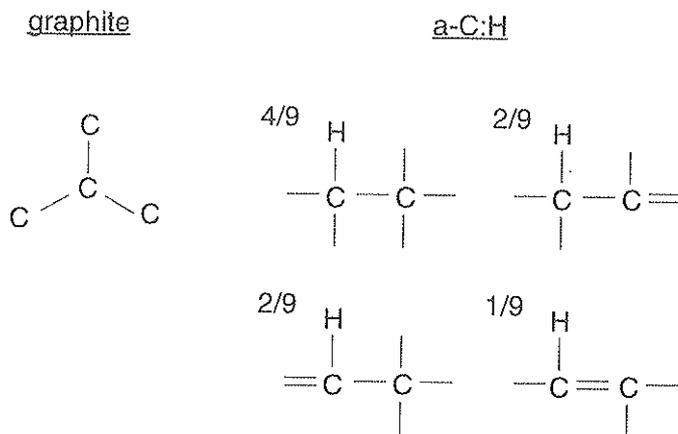


figure 2-17 : Représentation des liaisons dans le graphite et le a-C:H (d'après [Boutard 88])

En effet, lors de la déposition (par PECVD, carbonisation) de matériau de type « carbone amorphe », la taille des cristallites peut varier de façon importante suivant le processus utilisé [Tuinstra 70]. Aussi, un carbone dit amorphe peut avoir une tendance microcristalline plus ou moins prononcée. Idéalement, dans un carbone amorphe, les microcristallites sont inexistantes.

Il en ressort que les matériaux de type carbone amorphe peuvent avoir des propriétés variables. L'amorphisation du carbone augmente sa résistivité car le nombre de liaisons « pendantes » est diminué [Praver 87, Boutard 88]. L'amorphisation du matériau diminue la taille des cristallites, et donc diminue la porosité du matériau. Or ces mêmes porosités permettent à l'hydrogène de se combiner sous forme moléculaire et de diffuser [Wild 87, Kögel 88]. De même, ces porosités permettent au  $CH_4$  formé à haute température ( $500^\circ C$ ) de diffuser jusqu'à la surface, et donc d'entraîner une érosion chimique (par dégagement des espèces gazeuses) de la paroi [Wild 87, Möller 89]. Enfin, l'amorphisation du matériau, donc la formation de liaisons de type  $sp_3$  (liaisons de type diamant) entraîne un accroissement de la dureté du matériau.

### 3- Étude Raman du a-C:H

La spectroscopie Raman permet de caractériser la structure du matériau. Le graphite « plan » est ainsi caractérisé par une raie fine (raie G) dont le nombre d'onde est dans l'intervalle 1580-1590  $\text{cm}^{-1}$  [Elman 81, Dillon 84, Richter 86].

Le graphite microcristallin possède deux raies : celle du graphite plan (raie G) et une raie supplémentaire (raie D) autour de 1355-1360  $\text{cm}^{-1}$  [Tuinstra 70, Richter 86]. Ce pic D, qui peut être qualifié de « raie du désordre » est dû aux liaisons  $\pi$  qui relient les cristallites [Dillon 84]. Dans ce type de graphite, la raie attribuée aux liaisons  $\text{sp}_3$  (située à la fréquence de 1333  $\text{cm}^{-1}$  [Nemanich 88, Dillon 84]) n'est pas visible. En effet, le nombre de liaisons est encore trop peu important et sa section efficace est très faible.

L'amorphisation du carbone peut être caractérisée de multiples façons. Une amorphisation du matériau indique que le rapport  $I(D)/I(G)$  diminue [Elman 81, Katagiri 88]. Plutôt qu'une augmentation du nombre de liaisons  $\text{sp}_2$ , cela voudrait dire qu'il y a diminution de la taille et/ou du nombre des cristallites. La raie G, situé à 1580  $\text{cm}^{-1}$  dans le graphite est décalée lors de l'amorphisation jusqu'à un extremum situé à  $\approx 1520 \text{ cm}^{-1}$  [Elman 81, Dünwald 88]. De même, la raie D peut se déplacer vers des nombres d'ondes inférieurs ( $\approx 1270 \text{ cm}^{-1}$ ) [Dischler 85]. Ces deux raies (D et G) sont de même élargies. Une possible explication du déplacement et de l'élargissement de ces raies est l'apparition de liaisons type  $\text{sp}_3$  de type diamant (fréquence autour 1333  $\text{cm}^{-1}$  [Nemanich 88]) ou de liaisons  $\text{sp}_2$  de type fullerènes (les angles des liaisons C-C ne sont alors plus les mêmes que dans le graphite).

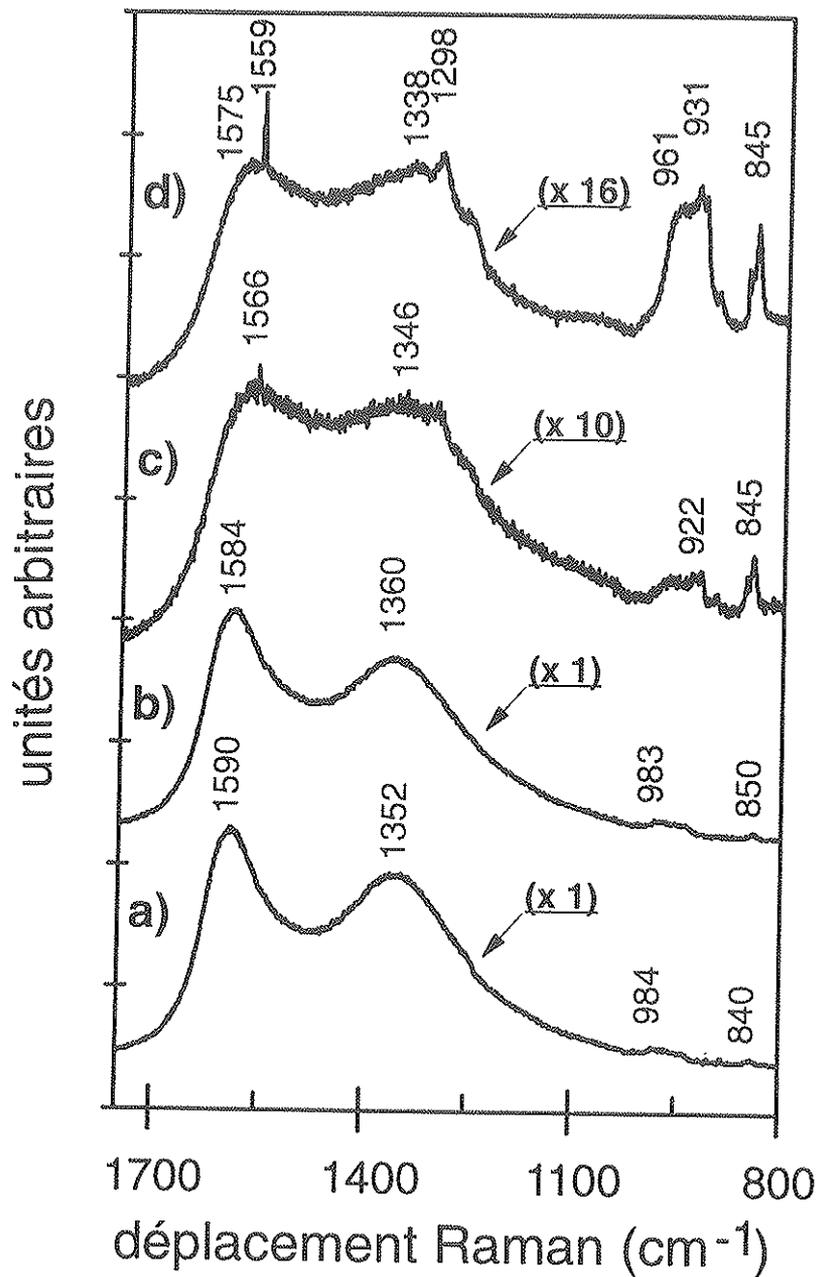
Notre étude Raman a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (Université Lyon I). L'excitation a été réalisée avec un faisceau laser à Argon de longueur d'onde 514,5 nm. La puissance fournie était de 500 mW.

Les figures 2-18 a et b correspondent respectivement aux spectres Raman d'une cible a-C:H n'ayant subi aucune transformation et d'une cible a-C:H ayant été implantée à une dose de  $1 \times 10^{17} \text{ at/cm}^2$  de deutérium (1,2 et 3,3 keV). Ces spectres sont caractéristiques du carbone partiellement amorphisé, ou plutôt du carbone amorphe à tendance microcristalline.

Les figures 2-18 c et d représentent respectivement les spectres d'échantillons a-C:H implanté en lithium ( $6 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$  à 8 keV) et implanté en lithium et deutérium ( $1 \times 10^{17} \text{ Li/cm}^2$  à 8 keV puis  $1 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 1,2 et 3,3 keV). On note : une modification du rapport des raies D et G, leur élargissement, leur déplacement vers des fréquences plus faibles. On note sur la figure 2-18-d une raie à 1338  $\text{cm}^{-1}$  probablement due à la présence des liaisons  $\text{sp}_3$  de type diamant. De plus, des mesures effectuées sur le même échantillon (partie implantée et partie non-implantée) montrent que l'implantation de lithium accroît la résistivité du matériau d'un facteur 5. Ceci indique que l'implantation entraîne une disparition du graphite.

On peut donc considérer qu'il y a eu amorphisation du matériau lors de l'implantation du lithium. La profondeur analysée par Raman est supérieure à 0,5  $\mu\text{m}$  (épaisseur du dépôt) puisque la raie caractéristique de la liaison Si-Si (due au substrat de silicium) apparaît nettement sur les spectres à 512  $\text{cm}^{-1}$  (non-montrée ici). La partie implantée (avec du lithium de 8 keV) s'étend sur une profondeur de seulement 0,2  $\mu\text{m}$ . Donc, soit l'implantation du lithium a créé une amorphisation totale sur son parcours, soit cette amorphisation a été partielle mais a été effective sur une profondeur dépassant largement le parcours des ions implantés. L'amorphisation du carbone vitreux (graphite microcristallin) après implantation de lithium ( $1 \times 10^{17} \text{ Li/cm}^2$  à 150 keV) a déjà été observée par Yoshida à l'aide de la

spectroscopie Raman [Yoshida 88]. Néanmoins, l'implantation d'autres espèces chimiques semble plutôt montrer, par analyse Raman, une graphitisation du matériau [Prawer 87, Gonzalez 88, Wang 92].



**figure 2-18** : spectre Raman de cibles a-C:H a) telle quelle, b) irradiée au deutérium ( $1,02 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ ), c) implantée en lithium ( $6 \times 10^{16} \text{ Li}/\text{cm}^2$ ) d) implantée en lithium ( $1 \times 10^{17} \text{ Li}/\text{cm}^2$ ) et irradiée en deutérium ( $1,02 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ )

Nous avons vu précédemment que le matériau formé par implantation de lithium était plus propice à réduire le recyclage de l'hydrogène. En effet, le lithium peut former des liaisons de type Li-H dans le matériau. Nous n'avons pu mettre en évidence ces liaisons. En effet, elles

sont difficilement visibles par spectroscopie Raman. De plus dans notre cas elles seraient formées sur les cent premiers nanomètres et seraient noyées dans le fond du spectre.

De plus, l'amorphisation du a-C:H lors de l'implantation de lithium aurait pour conséquence de réduire la taille des cristallites et donc des porosités. Ceci pourrait diminuer la diffusion d'hydrogène. L'augmentation du nombre de liaisons de type  $sp_3$  par rapport au nombre de liaisons  $sp_2$  semble traduire la formation de liaisons supplémentaires piégeant l'hydrogène et stabilisant le carbone [Gonzalez 88] (ces liaisons ont de plus été créées alors que le matériau était déjà hydrogéné).

## VI- Conclusion

Les différentes études menées dans ce chapitre montrent que l'utilisation comme matériaux faisant face au plasma des tokamaks de couches de type a-SiC:H devrait être profitable. En effet, leur rétention de l'hydrogène sous irradiation de deutérium ou sous exposition au plasma de TdeV est supérieure à celle observée dans a-C:H. L'implantation de lithium dans a-SiC:H préalablement à une irradiation par le deutérium ou à une exposition au plasma de TdeV ne semble pas modifier sensiblement la rétention de l'hydrogène. En revanche, la rétention du deutérium est diminuée. Ceci pourrait être dû à la formation de liaisons Li-H en surface. Ces liaisons saturant le matériau pourraient empêcher le piégeage du deutérium.

Nous avons montré que le a-C:H étudié était relativement instable à plusieurs titres. Soumis à irradiation par le deutérium, le a-C:H désorbe son hydrogène de façon très importante. Cette désorption dépasse largement en profondeur le parcours maximal du deutérium implanté. Cela semble indiquer qu'une fraction importante de l'hydrogène incorporé dans l'échantillon lors du dépôt par PECVD est non-liée et peut largement diffuser. L'implantation de lithium dans ce matériau est bénéfique car elle stabilise le matériau. De ce fait, le recyclage de l'hydrogène peut être notablement réduit. Ceci pourrait être dû à la formation de liaisons Li-H, à l'établissement d'une barrière de diffusion ou à l'amorphisation du matériau.

## Références du Chapitre 2

- Angus J. C. et al., *Thin Solid Films*, 118 (1984) 311
- Behrisch R., Prozesky V. M., Huber H., Assman W., *Nucl. Instr. and Meth. B118*, (1996) 262
- Boutard D., Möller W. et Scherzer B. M. U., *Phy. Rev. B38*, 5 (1988) 2988
- Bugeat J. et Ligeon E., *Nucl. Instr. and Meth.*, 159 (1979) 117
- Causey R. A., Wampler W. R. et Walsh D., *J. Nucl. Mater.* 176-177 (1990) 987
- Coad J. P., Orchard J. et Monahan J., *J. Nucl. Mater.* 160 (1988) 95
- Dillon R. O., Woollam J. A. et Katkanant V., *Physical Review B29*, 6 (1984) 3482
- Dischler B. et al., *Proc. Of the 7<sup>th</sup> Inter. Symp. on Plasma Chemistry*, (1985) Eindhoven, PB
- Dünnwald J., Winter J., Vietzke E. et Otto A., *Appl. Phys. A46* (1988) 91
- Elman B. S. et al., *Physical Review B24*, 2 (1981) 1027
- Gauthier E., *Thèse de l'Université de Provence, Aix-Marseille I* (1989)
- Gonzalez-Hernandez J., Asomoza R. et Reyes-Mena A., *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 3 (1988) 1798
- Katagiri G. Ishida H. et Ishitani A., *Carbon*, Vol. 26, No 4 (1988) 565
- Kögel G., Schödlbauer D., Triftshäuser W. et Winter J., *Phys. Rev. Letter*, Vol. 60, 15 (1988) 1550
- Konishi Y. et al., *Nucl. Instr. and Meth. B118*, (1996) 312
- Martel J. G., St-Jacques R. G., Terreault B., Veilleux G., *J. Nucl. Mater.* 53 (1974) 142
- Moita K. Ohtsuka K. et Hasebe Y., *J. of Nucl. Mater.* 162 (1989) 990
- Möller W. et Scherzer B. M. U., *Appl. Phys. Lett.* 50, 26 (1987) 1870
- Möller W., *J. Nucl. Mater.* 162-164 (1989) 138
- Nagata S., Yamaguchi S., Bergsäker et Emmoth B., *Nucl. Instr. and Meth. B33* (1988) 739
- Nemanich R. J., Glass J. T., Lucovsky G. et Shroder R. E., *J. Vac. Sci. Technol. A6*, 3 (1988) 1783
- Nyaiesh A. R. et Nowak W. B., *J. Vac. Sci. Technol. A 1* (1983) 636
- Paynter R. W. et Ross G. G., *Surface and Interface Analysis*, Vol. 15 (1990) 273
- Paynter R. W. et al., *J. of Nucl. Matter.* 196-198 (1992) 553
- Prawer S., Kalish R., Adel M. et Richter V., *J. Appl. Phys.*, Vol. 61, 9 (1987) 4492
- Ross G. G., Paynter R. W. et Michaux D., *J. of Nucl. Mater* 176 (1990) 962
- Ross G. G. et Richard I., *Nucl. Instr. and Meth B64*, (1992) 603
- Richter A. et al., *Journal of Non-Crystalline Solid* 88 (1986) 131
- Saint-Jacques R. G., Terreault B., Martel J. G., L'Ecuyer J., *J. Eng. Mater. Tech.* 100 (1978) 411

- Sofield C. J. et al., Nucl. Inst. And Meth., 203 (1982) 509
- Sugai H. et al., J. Nucl. Mater. 220-222 (1995) 254
- Thiele J. U., Vietzke E. et Oelhafen P., Proc. Of the 12<sup>th</sup> Conf. on Plasma Surface Interactions, St Raphaël, France, Mai 96
- Thomas J. P., Fallavier M., Tousset J., Nucl. Instr. and Meth., 187 (1981) 573
- Tuinstra F. et Koenig J. L., The Journal of Chemical Physics, 53, 3 (1970) 1126
- Vouagner D., Thèse Université Lyon I (1991)
- Wang T., Wang W. et Chen B., Nucl. Inst. and Meth. B71 (1992) 186
- Wild Ch. et Koidl P., Appl. Phys. Lett. 51, 19 (1987) 1506
- Yoshida K. et al., Appl. Phys. Lett. 52,13 (1988) 1046

## Chapitre 3

### Étude de la désorption thermique dans les matériaux a-C:H et a-SiC:H

I- But de cette étude

II- Dispositif expérimental

III- Détermination des espèces désorbées

IV- Détermination des énergies d'activation

V- Résultats

1- Cas du a-C:H

2- Cas du a-SiC:H

VI- Conclusion

Références

## I- But de cette étude

Dans de nombreux domaines d'application, la connaissance du comportement des matériaux en fonction de la température est une donnée importante. Ceci est particulièrement vrai pour les revêtements des parois des tokamaks, où les matériaux, sont lors des décharges de plasma portés à des températures variant de quelques centaines à plus de mille degrés Celsius. Dans ce cadre, des mesures de thermodésorption (analyse de la désorption du matériau en fonction de la température) de matériaux de type graphite [Roth 82], B<sub>4</sub>C [Fernandez et al. 92, Jimbou 91], a-C:H [Wild 87, Möller 89], a-Si:H [Biegelsen 79, Beyer 82] ont déjà été effectuées.

Notre étude, loin d'être une redite des expériences précédemment effectuées se propose d'apporter quelques précisions quant aux deux matériaux (a-C:H et a-SiC:H) étudiés au chapitre 2. Des mesures de désorption thermique effectuées dans les mêmes conditions expérimentales permettaient en effet de dresser une comparaison valable entre ces deux matériaux. De même, nous voulions mettre en évidence les effets de l'implantation de lithium et de l'irradiation par le deutérium sur la cinétique de désorption de certaines espèces chimiques (H, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>,...). La corrélation entre la nature des espèces chimiques analysées et leurs températures de désorption permet en effet d'apprécier la structure du matériau (porosité) ainsi que l'environnement chimique des atomes le constituant. Puis, en fin de chapitre, l'étude de matériaux constitués de carbure de silicium amorphe SiC-AL faiblement hydrogénés et implantés en hydrogène et deutérium a montré que l'effet isotopique hydrogène/deutérium est négligeable pour les matériaux envisagés.

## II- Dispositif expérimental

Les analyses de thermodésorption ont été effectués à l'INRS. On trouvera sur la figure 3-1 un schéma succinct du dispositif expérimental.

Les échantillons sont placés dans un tube de quartz capable de supporter de hautes températures. Des soudures quartz-pyrex et pyrex-inox sur le tube permettent de le raccorder à une chambre à vide sur laquelle sont reliés un dispositif de pompage et un quadrupole-analyseur de gaz.

Le tube et la chambre à vide sont pré-vidés avec une pompe à palette. Le vide secondaire ( $2$  à  $3 \times 10^{-7}$  mbar) est obtenu au moyen d'une pompe à diffusion (700 l/s) équipée d'un piège à azote liquide. En cours d'analyse, et en fonction de la quantité de gaz désorbés, la pression totale peut s'élever de quelques  $10^{-7}$  mbar. Notons cependant que pour des pressions inférieures à  $10^{-3}$  mbar, la vitesse de pompage d'une pompe à diffusion peut être considérée comme indépendante de la pression.

Le tube de quartz contenant l'échantillon à analyser est placé dans un four tubulaire. La mesure de température se fait à l'aide d'un thermocouple de type chromel-alumel placé dans le four au niveau des échantillons. Le chauffage se faisant essentiellement par rayonnement infrarouge, la température à l'intérieur et à l'extérieur du tube de quartz lorsqu'il est placé dans le four est sensiblement la même. La cinétique de montée en température

choisie est une rampe linéaire de  $0,35\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  de la température ambiante jusqu'à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figure 3-2). La température limite de chauffage (entre  $900$  et  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  suivant les cas) est celle du four. La précision sur la température pour une masse donnée n'est pas limitée par l'imprécision des mesures de températures. Elle est limitée par la différence des températures entre deux points de mesures successifs d'une masse donnée, et ne dépasse pas  $10^{\circ}\text{C}$ .

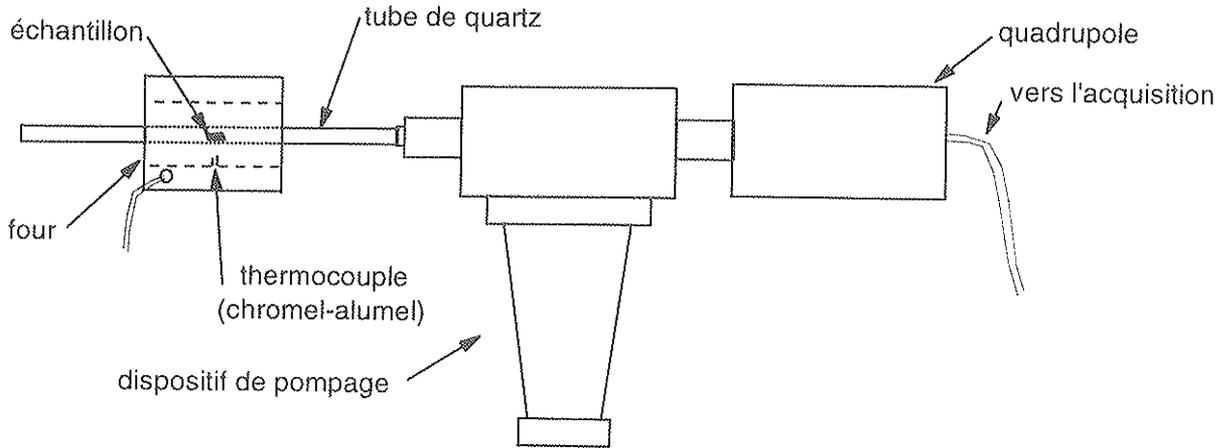


figure 3-1 : dispositif de thermodésorption

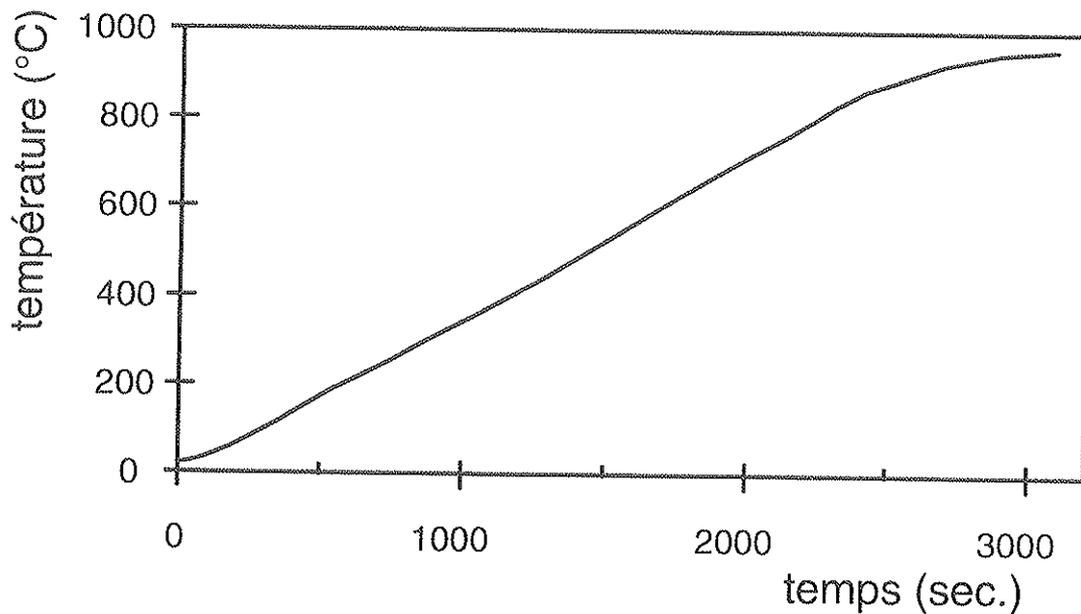


figure 3-2 : Cinétique de la montée en température (température mesurée par le thermocouple en fonction du temps)

### III- Détermination des espèces désorbées

Les pressions partielles des gaz désorbés sont mesurées par un spectromètre de masse quadrupolaire du type *Spectramass SMS Dataquad*. Le nombre de masses balayées a été dans la plupart des expérimentations limité à 10, afin de réduire l'écart de température entre deux mesures successives pour une masse donnée. Des mesures de désorption sans échantillons ont été effectuées afin d'une part d'étoffer le tube de quartz et d'autre part de relever les pressions partielles résiduelles de certaines espèces.

Une détermination quantitative des espèces désorbées nécessiterait de connaître pour chaque espèce chimique désorbée A, la vitesse de pompage  $S_A$  du dispositif, ainsi que différentes caractéristiques du spectromètre (telles que la probabilité d'ionisation du gaz A, le facteur de transmission, etc.). La connaissance de ces paramètres nécessiterait une étude longue et minutieuse, laquelle n'est pas essentielle dans le cadre de ce travail. De fait, seule la comparaison entre deux échantillons, de la cinétique et de la quantité désorbée pour une même espèce chimique sera envisagée.

Le quadrupole indique pour une température spécifique la pression partielle d'une masse donnée dans la chambre à vide. Cette pression partielle peut correspondre dans de nombreux cas à la somme de pressions partielles de différentes espèces chimiques. Les gaz de masse moléculaire supérieure à 4 ont des contributions négligeables sur les masses 2 à 4. On peut donc considérer que les signaux 2, 3, 4 sont dus essentiellement et respectivement aux gaz  $H_2$ , HD et  $D_2$ . Plus précisément, des mesures de désorption effectuées dans l'enceinte, mais sans échantillon ont montré que la contribution de l'enceinte d'analyse était nulle pour la masse 4 et négligeable pour la masse 3. En revanche pour la masse 2 (correspondant au dihydrogène), la contribution étant sensible, nous retrancherons dans les spectres le bruit de fond dû à l'enceinte d'analyse.

Les signaux correspondant aux masses 16 et 20 peuvent provenir de l'oxygène, ou de composés  $C_xD_yH_z$ . La masse 16 apparaît uniquement lors du chauffage d'échantillons de type a-C:H (implantés ou non en deutérium). Son apparition se fait sous forme d'un pic symétrique autour d'une température avoisinant les 500 °C. Différents travaux ont montré que ce pic caractéristique apparaissant lors du chauffage d'échantillons de type graphitique, carbone amorphe, carbure de bore, ..., était dû à la formation de méthane [Roth 82, Fernandez 92]. Par la suite, nous assimilerons donc la masse 16 au méthane ( $CH_4$ ). En ce qui concerne la masse 20, un important signal est présent entre les températures de 150 et 400°C dans les cibles a-C:H irradiées en deutérium. Toutefois, nous ne saurions dire si ce signal est dû la désorption de  $CD_4$  ou de  $D_2O$ .

Occasionnellement, les masses correspondant à CO (M=28),  $C_2H_6$  (M=30),  $C_2D_6$  (M=36),  $Li_2$  (M=14) et LiH (M=8) ont été balayées. Pour les masses 28, 30 et 36, de nombreuses espèces chimiques ( $C_xH_y$ ,  $C_xD_y$ ,  $N_2$ ) peuvent apporter des contributions aux signaux. Il n'a pas été possible de déterminer la contribution spécifique de chaque composé chimique.

Les incertitudes sur les mesures de thermodésorption tiennent compte des incertitudes reliées à l'analyse des gaz (spectromètre) et de la soustraction éventuelle du bruit de fond. Elles sont estimées à 1/10 du signal. Lorsque deux échantillons du même type sont comparés, le signal est normalisé par rapport à la surface de l'échantillon. Les épaisseurs des échantillons étant constantes à 10 % près. Cette incertitude doit aussi être prise en compte. Aussi, lors de

toute comparaison des spectres de désorption entre deux échantillons, l'incertitude sera estimée à 20 %.

#### IV- Détermination des énergies d'activation

La désorption des différentes espèces chimiques peut être gouvernée principalement de deux façons :

- par un processus de dépiégeage. Si la particule est dépiégée, elle est alors libre de diffuser et de désorber.
- par un processus de diffusion : Une particule dépiégée peut être repiégée, et de ce fait elle ne désorbera pas.

La quantité  $n$  de l'espèce désorbée par le matériau en fonction du temps est donnée par l'équation de Polanyi-Wigner ([Erlich 61]):

$$\frac{dn}{dt} = -\nu n^\alpha e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (\text{I})$$

$E_a$  est l'énergie d'activation de la particule considérée.

$\nu$  est la fréquence de vibration due à l'énergie thermique de la particule.

$\alpha$  est l'ordre de la réaction.

- Dans le cas d'une désorption gouvernée uniquement par le dépiégeage ( $\alpha=1$ ) :

L'énergie d'activation est indépendante de  $n$ . De plus, dans notre cas, la température  $T$  est une fonction affine du temps  $dT = \beta dt$ .

$$\text{(I) devient : } \frac{dn}{dT} = -\frac{\nu n^\alpha}{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)}$$

Soit  $T_m$ , la température pour laquelle le maximum de désorption est atteint :

$$\frac{d^2n}{dT^2} = 0 \quad \text{pour } T=T_m$$

En dérivant (I), on obtient :

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{k T_m} + \ln\left(\frac{E_a}{\nu k}\right) \quad (\text{II})$$

- D'une manière identique, dans le cas d'une désorption gouvernée par la diffusion ( $\alpha = 2$ ), on obtient :

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{kT_m} + \ln\left(\frac{E_a}{2\nu k n(T_m)}\right) \quad (\text{III})$$

Les équations (II) et (III) permettent donc de déterminer les énergies d'activation pour une espèce donnée en fonction de la cinétique de montée en température et de la température de désorption maximale.

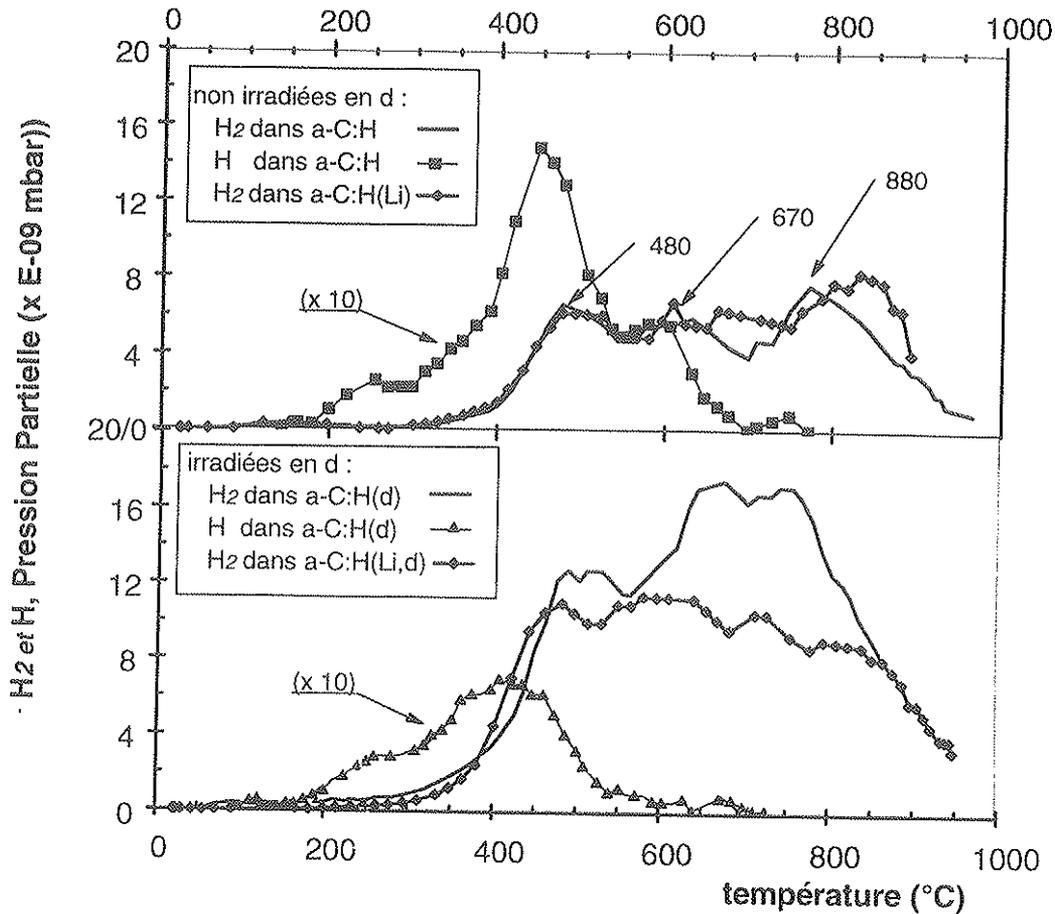
## V- Résultats expérimentaux

### 1- Cas du a-C:H

#### 1-a Désorption de l'hydrogène

La figure 3-3 montre les spectres de désorption du dihydrogène en fonction de la température pour des cibles a-C:H ayant subi différents traitements. La cinétique de température est celle définie sur la figure 3-2. En revanche à partir de 850 °C, le gradient de montée en température a été réduit. La température finale de chauffage est de 900°C. Aussi, tout l'hydrogène contenu dans les échantillons n'a pas été désorbé. Des spectres ERD ont montré qu'après désorption, la concentration d'hydrogène était de l'ordre de 5 % (35 % initialement). La cible a-C:H(Li) a été implantée préalablement avec une dose de  $2 \times 10^{17}$  Li/cm<sup>2</sup>. La cible a-C:H(Li,d) a aussi été implantée en lithium ( $1 \times 10^{17}$  Li/cm<sup>2</sup>), mais a été bombardée avec du deutérium ( $3.5 \times 10^{16}$  D<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> à 1,2 keV et  $6,75 \times 10^{16}$  D<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> à 3.3 keV). La cible a-C:H(d) a été uniquement bombardée avec du deutérium dans les mêmes conditions que a-C:H(Li,d). La cible a-C:H n'a subi aucun traitement préalable. De plus amples renseignements ont été donnés sur l'implantation de lithium au chapitre 1 (2<sup>ème</sup> Partie, paragraphe II) et sur l'irradiation par le deutérium au chapitre 2 (paragraphe III). Notons que les quantités de dihydrogène désorbées ont été normalisées par rapport à la surface des échantillon (l'épaisseur étant constante à 10% près).

Considérons l'échantillon non-implanté en lithium et non-irradié en deutérium (a-C:H). La figure 3-3 montre que la désorption de H<sub>2</sub> est initiée pour une température légèrement supérieure à 400 °C. Notons qu'il est possible qu'une petite fraction de l'hydrogène ait désorbé pour des températures inférieures, mais que le signal du gaz désorbé a été noyé dans le bruit de fond du quadropole.



**figure 3-3 :** spectres de thermodésorption de l'hydrogène dans des cibles a-C:H ayant :  
 subi aucun traitement, a-C:H  
 été implantée en lithium ( $6 \times 10^{17}$  Li/cm<sup>2</sup> à 8 keV), a-C:H(Li)  
 été irradiée en deutérium ( $1 \times 10^{17}$  D+/cm<sup>2</sup> à 1,2 et 3,3 keV), a-C:H(d)  
 été implantée en lithium ( $1 \times 10^{17}$  Li/cm<sup>2</sup> à 8 keV) puis irradiée en deutérium ( $1 \times 10^{17}$  D+/cm<sup>2</sup> à 1,2 et 3,3 keV), a-C:H(Li,d)

Des études comparatives menées par Wild [Wild 87] sur différents a-C:H (déposés suivant différentes conditions) montrent que suivant la structure du matériau, la désorption de H<sub>2</sub> est initiée pour des températures allant de 400 à 650°C avec une cinétique de montée en température de 20°C/min. Les matériaux désorbant aux plus faibles températures sont des a-C:H considérés comme « mous » ou polymériques (faible densité, porosité importante). La désorption à haute température a lieu dans des a-C:H « durs » (forte densité, porosité réduite). Selon Wild, cette désorption d'hydrogène n'est pas gouvernée par un processus de diffusion mais au contraire par un processus de dépiégeage.

La désorption d'un échantillon a-C:H obtenu par carbonisation sur TEXTOR [Winter 87] a lieu entre 500 et 1100°C (cinétique de température : 7°C/sec.). Hormis le fait que dans ce cas, l'hydrogène désorbe à plus haute température, la courbe de désorption est sensiblement identique à celle de notre a-C:H. Winter estime que le spectre correspondant est la superposition de trois gaussiennes situées à 600, 850 et 1050°C. En fixant l'ordre de la

réaction égal à deux et une fréquence de vibration égale à  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , les énergies d'activation sont alors de 2,5 ; 3,0 et 3,5 eV.

Dans notre cas, le a-C:H désorberait l'hydrogène diatomique selon trois processus (correspondant à trois énergies d'activation) dont les températures seraient approximativement centrées à 480, 670 et 850°C (figure 3-3, cas du a-C:H). Il est difficile d'affirmer de quel ordre est la désorption de  $\text{H}_2$  dans nos échantillons. Cet ordre est mis en évidence lors du chauffage d'échantillons semblables avec des rampes de températures différentes. La différence entre processus de dépiégeage ou de diffusion est également mise en évidence par l'asymétrie des pics de désorption [Gauthier 89]. Néanmoins, les formules (II) et (III) donnent sensiblement les mêmes énergies d'activation suivant que l'on se positionne dans un cas ou dans l'autre. En supposant un processus du premier ordre et en prenant une fréquence de vibration égale à  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , on obtient des énergies d'activation de 2,2 ; 2,7 et 3,3 eV. Il existe probablement dans nos échantillons de l'hydrogène plus lié, mais il n'a pas pu être caractérisé avec une température maximale de chauffage de 900°C.

Dans notre intervalle de température (de 20 à 900°C), la désorption de  $\text{H}_2$  dans une cible irradiée par le deutérium a-C:H(D) est plus importante que dans une cible non irradiée. Ceci est d'autant plus remarquable que dans le cas des échantillons implantés en deutérium, l'hydrogène est aussi susceptible de désorber sous la forme HD comme on le verra au paragraphe suivant. Or, l'irradiation par le deutérium a entraîné une importante désorption d'hydrogène (Chapitre 2, fig. 2-5). Rappelons toutefois que dans a-C:H, l'hydrogène n'a pas désorbé en totalité. Cette différence d'hydrogène désorbé pourrait être expliquée de la façon suivante. Si, lors de l'irradiation par le deutérium, une liaison C-H est remplacée par une liaison C-C, alors la probabilité de repiégeage dans un site vacant est réduite. L'hydrogène peut alors être libre de diffuser jusqu'à la surface (désorption). Il peut de même être repiéagé dans différents autres sites (joints de grains, surface des porosités). Son énergie de liaison finale est alors inférieure à son énergie de liaison initiale, et il peut désorber pour des températures de chauffage inférieures.

Enfin, il est possible que dans une cible non-irradiée, l'hydrogène diffusant puisse être plus facilement repiéagé que dans une cible irradiée (où un certain nombre de liaisons C-H ont pu être remplacées par des liaisons C-C). De ce fait, la quantité d'hydrogène désorbée dans a-C:H est inférieure à celle de a-C:H(d). La désorption de  $\text{H}_2$  dans a-C:H serait alors due au dépiégeage et la diffusion de l'hydrogène.

Le spectre de thermodésorption d'une cible implantée en lithium a-C:H(Li) est semblable au spectre de la cible a-C:H (non-irradiée). Contrairement à l'irradiation de deutérium, l'implantation de lithium n'a pas ici délocalisé l'hydrogène.

On note dans le cas des deux échantillons non-implantés en lithium un faible signal pour l'hydrogène monoatomique. Ce signal doit être considéré avec précaution. Il pourrait provenir du dégazage du tube de pyrex. Toutefois, aucun autre signal d'hydrogène monoatomique n'a été noté lors du chauffage du tube avec ou sans d'autres échantillons (a-C:H et a-SiC:H). Le signal de H commence pour des températures de l'ordre de 200°C et s'atténue lorsque le signal de  $\text{H}_2$  devient important. Il se pourrait, comme le suggère Beyer [Beyer 82] dans son étude sur le Si:H, que la désorption d'hydrogène étant peu importante, l'hydrogène monoatomique n'ai pas le temps de se combiner en  $\text{H}_2$  avant d'être pompé puis détecté par le spectromètre de masse. Le signal H serait donc dû à de l'hydrogène désorbé en surface de l'échantillon et directement analysé par le spectromètre qui est en ligne avec l'échantillon.

Deux échantillons a-C:H n'ayant subi aucun traitement et un échantillon a-C:H implanté en lithium ( $4 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$ ) ont été chauffés en même temps dans un tube de quartz à l'IPNL jusqu'à une température de 700 °C suivant la cinétique définie au paragraphe I (figure 3-2). Sur les trois échantillons, un a perdu complètement son hydrogène sans que nous ne puissions nous en expliquer les raisons. Les spectres ERD de l'hydrogène des deux autres échantillons a-C:H (dont celui implanté en lithium) sont montrés sur la figure 3-4.

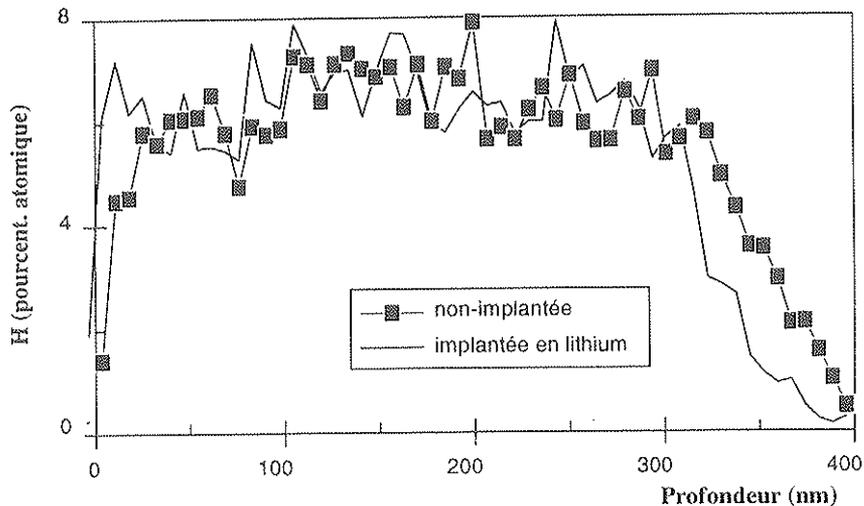


figure 3-4 : spectres ERD de l'hydrogène de cibles a-C:H et a-C:H ( $4 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$ ) chauffées jusqu'à 700 °C.

La concentration initiale en hydrogène des échantillons était de 35 %. Après chauffage jusqu'à 700 °C, la concentration d'hydrogène tombe à 7 %. 80 % de l'hydrogène initial a donc désorbé sous l'effet de la température. Notons que les deux répartitions en profondeur (cible non-implantée et cible implantée en lithium) sont relativement semblables.

### 1-b désorption de D<sub>2</sub> et HD

Les spectres de désorption des molécules H-D et D-D des deux cibles a-C:H(d) et a-C:H(Li,d) sont montrés sur la figure 3-5. Les deux cibles ayant été implantées avec la même dose de deutérium, aucune normalisation n'a été effectuée. Toutefois, une analyse par ERD avait montré que pour  $1,02 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  deutérium implanté dans les deux cibles, la dose retenue dans a-C:H(d) est de  $3,9 \times 10^{16} \text{ D}^+ / \text{cm}^2$ , et de  $1,3 \times 10^{16} \text{ D}^+ / \text{cm}^2$  dans a-C:H(Li,d).

La désorption de D<sub>2</sub> est initiée pour une température inférieure à 200°C, mais présente une montée en température semblable à celle de H<sub>2</sub> (cf. figure 3-3) à partir de 400°C. Une partie du deutérium implanté serait donc très instable et ne formerait pas (ou peu) de liaisons avec les atomes du matériau. Ceci pourrait expliquer la faible rétention du deutérium par a-C:H sous bombardement. Le deutérium désorbant après 400°C aurait alors selon cette hypothèse remplacé l'hydrogène présent avant bombardement ou formé d'autres liaisons avec le carbone.

Notons que les processus de désorption de H-D et D-D dans les deux échantillons (implantés ou non en lithium préalablement) sont sensiblement identiques.

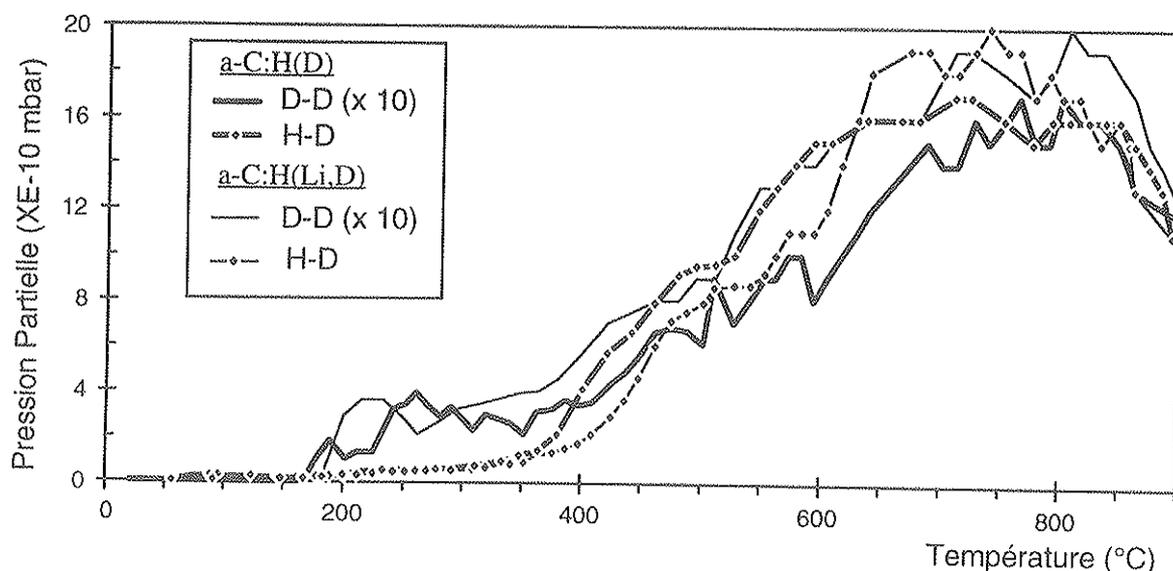


figure 3-5 : spectres de thermodésorption de deux cibles a-C:H irradiées avec une dose de  $1,0 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ . La cible référencée a-C:H(Li,d) a auparavant été implantée avec une dose de  $1 \times 10^{17} \text{ Li}/\text{cm}^2$ .

### 1-c Désorption du CH<sub>4</sub>

La figure 3-6 montre les spectres de thermodésorption du CH<sub>4</sub> pour des cibles a-C:H ayant subi différents traitements. Deux échantillons n'ayant pas subi d'irradiation de deutérium ont été étudiés. Parmi ceux-ci, l'un a été implanté à une dose de  $2 \times 10^{17}$  lithium de 8 keV. Les deux échantillons irradiés en deutérium a-C:H(d) et a-C:H(Li,d) sont ceux étudiés au paragraphe précédent.

La désorption du CH<sub>4</sub> s'effectue sous la forme d'un pic centré suivant le cas autour d'une température variant entre approximativement 440 et 470°C. Ces températures sont semblables à celles obtenus par Winter [Winter 87] dans du a-C:H (déposé par carbonisation dans TEXTOR) et Morita [Morita 95] dans du graphite (implanté en hydrogène).

On remarque d'une part que la désorption de CH<sub>4</sub> dans les échantillons ayant été implantés ou irradiés est initialisée pour des températures inférieures à celle des échantillons n'ayant subi aucun traitement. D'autre part l'irradiation par le deutérium entraîne une désorption de CH<sub>4</sub> plus importante, alors que, en revanche, la présence du lithium réduit cette désorption. Cette diminution de la réactivité chimique des espèces hydrocarbonés avec l'hydrogène (formation de CH<sub>4</sub>) après implantation de lithium est confirmée par les analyses RBS effectuées sur certains de ces échantillons avant et après chauffage. La figure 3-7 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche a-C:H dans deux cas. Dans le premier cas (a), deux échantillons a-C:H et a-C:H(implanté à  $6 \times 10^{16} \text{ Li}/\text{cm}^2$ ) ont été chauffés ensemble suivant la même cinétique que définie précédemment jusqu'à la température de 700 °C. Dans le second cas (b), les deux échantillons a-C:H et a-C:H(implanté à  $2 \times 10^{17} \text{ Li}/\text{cm}^2$ ) ont été chauffés séparément toujours suivant la même cinétique jusqu'à 950 °C. On remarque que dans les deux cas la diminution d'épaisseur de la couche de carbone est plus faible lorsque la cible a auparavant été implantée en lithium. Enfin la diminution de l'épaisseur de la couche

est plus importante lorsque les échantillons sont chauffés jusqu'à 950 °C. Il est donc probable que la désorption de CH<sub>4</sub> n'a pas uniquement lieu autour de 500 °C, mais qu'au contraire elle soit encore effective pour des températures supérieures, températures où le signal du quadrupole est faible.

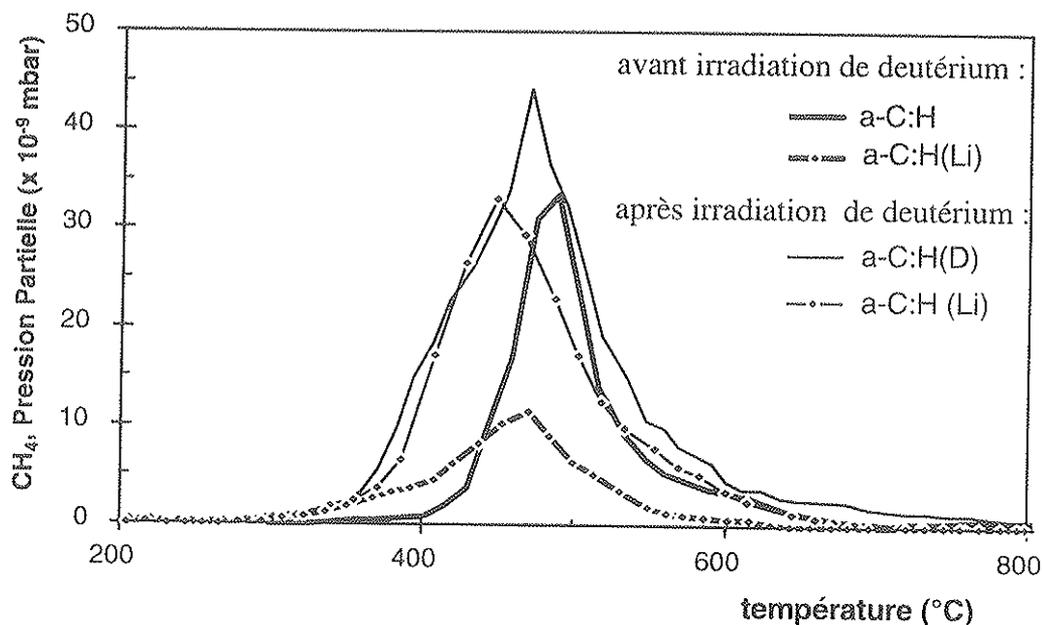


figure 3-6 : désorption du CH<sub>4</sub> dans :

a-C:H

a-C:H(Li), implanté en lithium ( $6 \times 10^{16}$  Li/cm<sup>2</sup>)

a-C:H(d), irradié en deutérium ( $1,02 \times 10^{17}$  D+/cm<sup>2</sup>)

a-C:H(Li,d), implanté en lithium ( $1 \times 10^{17}$  Li/cm<sup>2</sup>) et irradié en deutérium ( $1,02 \times 10^{17}$  D+/cm<sup>2</sup>)

Wild [Wild 87] avait déposé des couches de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) de différentes façons. Les couches de carbone amorphe hydrogéné avaient été classées suivant le mode de déposition et donc suivant la taille des porosités du matériau. Wild avait alors remarqué que plus le matériau était poreux, plus la désorption de CH<sub>4</sub> était importante et initiée à de faibles températures. Les courbes de désorption de H<sub>2</sub> (figure 3-3) et CH<sub>4</sub>, par comparaison avec les différents spectres obtenus par Wild, correspondraient à un carbone amorphe hydrogéné poreux, ce qui confirmerait les analyses Raman effectuées au chapitre 2. D'autre part, Wild avait noté que la thermodésorption du CH<sub>4</sub> dans les matériaux a-C:H n'était pas limitée par le dépiégeage des molécules mais par la diffusion. La présence d'une barrière de diffusion en surface pouvait donc bloquer tout ou partie de la désorption de CH<sub>4</sub>, et expliquer la différence notable de gaz CH<sub>4</sub> analysée dans des cibles implantées ou non en lithium.

Dans le cas de nos échantillons, l'irradiation par le deutérium aurait donc entraîné de nombreux défauts de surface facilitant la désorption du CH<sub>4</sub>. L'implantation de lithium aurait aussi probablement causé des défauts de surface. Cependant, Garcia-Rosales et al. [Garcia-Rosales 92] avaient noté que l'introduction de bore ou de titane dans du graphite causait une nette diminution du pic de désorption du CD<sub>4</sub> dans du graphite implanté en deutérium. Une possible interprétation était que le titane par sa seule présence bloquait la diffusion du CH<sub>4</sub>. Le bore en formant des liaisons avec le carbone, stabiliserait celui-ci.

Dans notre cas, la présence de lithium en surface pourrait prévenir la formation de composés CH<sub>4</sub>, soit en agissant comme barrière de diffusion, soit plus probablement en formant des liaisons avec le carbone. La réduction de la désorption du CH<sub>4</sub> confirme de même les résultats obtenus sur le tokamak japonais JIPP T-IIU où le dopage des parois avec du lithium avait induit un taux de carbone nettement inférieur dans le plasma [Sugai 95].

Enfin, l'implantation de lithium à 8 keV a causé une amorphisation du dépôt a-C:H, et l'apparition de liaisons fortes de type sp<sub>3</sub> caractéristiques du « carbone adamantin » (Chapitre 2, paragraphe V). De plus, une réduction de la porosité du matériau pourrait empêcher de façon importante la diffusion du CH<sub>4</sub>.

Ces résultats confirment l'analyse des échantillons a-C:H exposés au Tokamak de Varennes (Chapitre 2), qui avait montré que la diminution de l'épaisseur de la couche a-C:H était plus faible dans le cas d'une implantation en lithium.

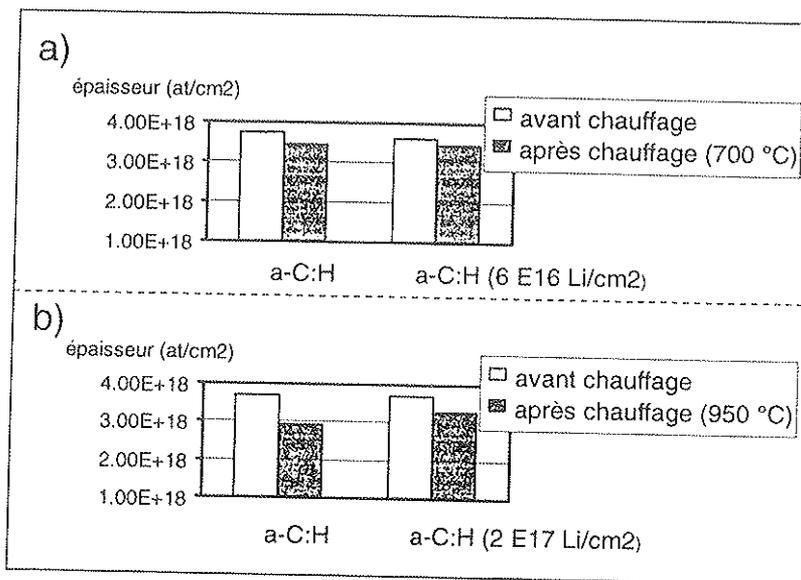


figure 3-7 : évolution de l'épaisseur de films a-C:H implantés ou non en lithium et chauffés jusqu'à des températures variables (700 et 950 °C)

## 2- Cas du a-SiC:H

### 2-a Désorption de H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> et HD

La figure 3-8 montre les spectres de thermodésorption de l'hydrogène et du deutérium de deux cibles de carbure de silicium amorphe hydrogéné. La première cible a-SiC:H n'a subi aucun traitement. La seconde, a-SiC:H(d) a auparavant été implantée avec une dose de  $7 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 1,2 keV. Il n'y a pas eu de désorption sensible d'hydrocarbure (CH<sub>4</sub>, CD<sub>4</sub>,...). Des analyses RBS effectuées sur ces échantillons n'ont révélé aucune diminution notable de la couche de a-SiC:H.

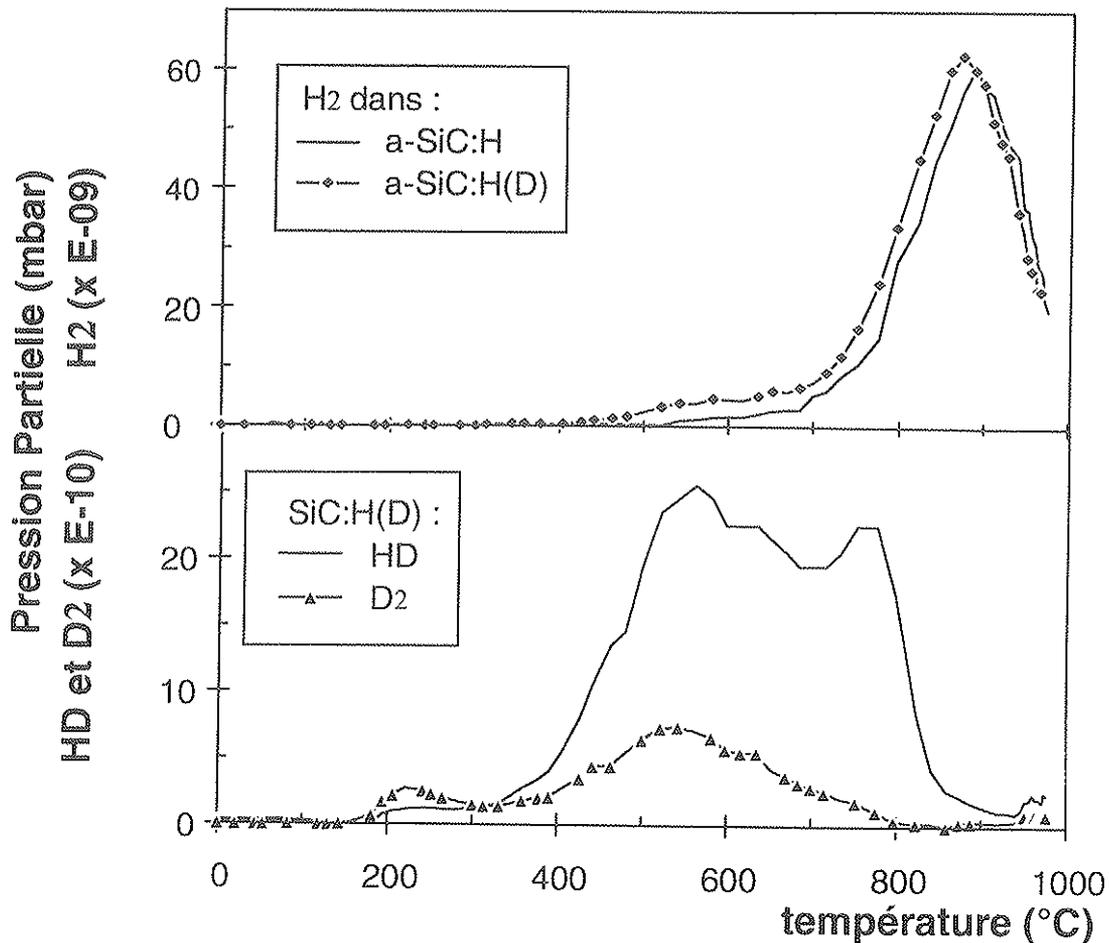


figure 3-8 : spectres de désorption de a-SiC:H et a-SiC:H(d) (irradié en deutérium :  $1,02 \times 10^{17} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ )

La désorption du dihydrogène dans a-SiC:H a lieu pour des températures plus élevées que dans le a-C:H (cf. figure 3-3). Le spectre de thermodésorption est ici formé d'un seul pic centré autour de 950°C. En considérant, un processus de diffusion du premier ordre, la relation (III, p. 61) donne une énergie d'activation égale à 3,7 eV. La comparaison de cette valeur avec celles calculées pour a-C:H (2,5 ; 3,0 et 3,5 eV) montre que l'hydrogène est beaucoup plus stable dans a-SiC:H. Cela confirme les résultats obtenus dans les chapitres précédents qui avaient montré que sous irradiation l'hydrogène désorbait de façon plus importante dans a-C:H que dans a-SiC:H.

Lorsque le carbure de silicium a auparavant été irradié au deutérium, la désorption semble être, comme pour les a-C:H, initiée pour des températures un peu plus faibles. La différence de la quantité de H<sub>2</sub> désorbé dans les deux échantillons est cependant relativement faible. Elle pourrait être due à la désorption préalable d'hydrogène sous faisceau d'irradiation. Quoi qu'il en soit, l'irradiation préalable par le deutérium n'induit pas de désorption notablement plus forte de H<sub>2</sub> sous l'effet de la température (contrairement au cas des cibles a-C:H).

Contrairement aux échantillons a-C:H et B<sub>4</sub>C [Fernandez 92], la désorption de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> (ou HD) dans a-SiC:H ne commence pas à la même température. La désorption du deutérium est beaucoup plus précoce que celle de l'hydrogène (fait d'autant plus surprenant que l'on assiste à la désorption de HD alors que celle de H<sub>2</sub> n'est pas encore initiée). Le deutérium

commence à désorber à 200°C. Sa désorption devient importante à partir de 400°C. A 850°C, la désorption du deutérium est terminée alors qu'elle est à son maximum pour H<sub>2</sub>. Ce décalage de température ne peut pas être interprété, comme il sera indiqué au paragraphe suivant (2-b), par la différence isotopique entre l'hydrogène et le deutérium. L'explication serait que l'hydrogène déposé par PECVD dans a-SiC:H est beaucoup plus stable et donc mieux lié que le deutérium implanté. Lors de la déposition du matériau par décharge lumineuse de méthane et silane, les liaisons entre l'hydrogène, le carbone et le silicium restent, en grande partie, intactes. L'hydrogène serait donc fortement lié. Le deutérium est implanté dans un matériau saturé en hydrogène. Le nombre de liaisons qu'il peut former avec le carbone et le silicium est donc restreint. Il est donc moins bien lié, comme c'est le cas de l'hydrogène (initialement présent) et du deutérium (implanté) dans a-C:H.

La figure 3-9 représente les spectres ERD de l'hydrogène pour des cibles a-SiC:H avant et après chauffage. Les deux cibles ont été chauffées suivant la cinétique définie au paragraphe I jusqu'à des températures de 700 et 1000 °C. Le spectre de l'hydrogène d'une cible ayant été auparavant implantée en deutérium ( $3,5 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ ) et chauffée à 1000 °C est sensiblement identique à celui de la cible a-SiC:H non implantée. La quantité de deutérium analysée après chauffage est très faible et difficilement quantifiable ( $< 4 \times 10^{15} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ ), preuve que la quasi-totalité du deutérium a désorbé.

Ce spectre confirme que la désorption d'hydrogène commence pour une température inférieure à 700 °C. En dessous de cette température, la désorption n'est effective que sur une centaine de nanomètres. Après chauffage à 1000 °C, la déplétion en hydrogène est très importante sur une large profondeur ( $> 1 \mu\text{m}$ ). On remarque que cette concentration en hydrogène est alors relativement constante ( $\sim 15 \%$ ) sur toute l'épaisseur de la couche.

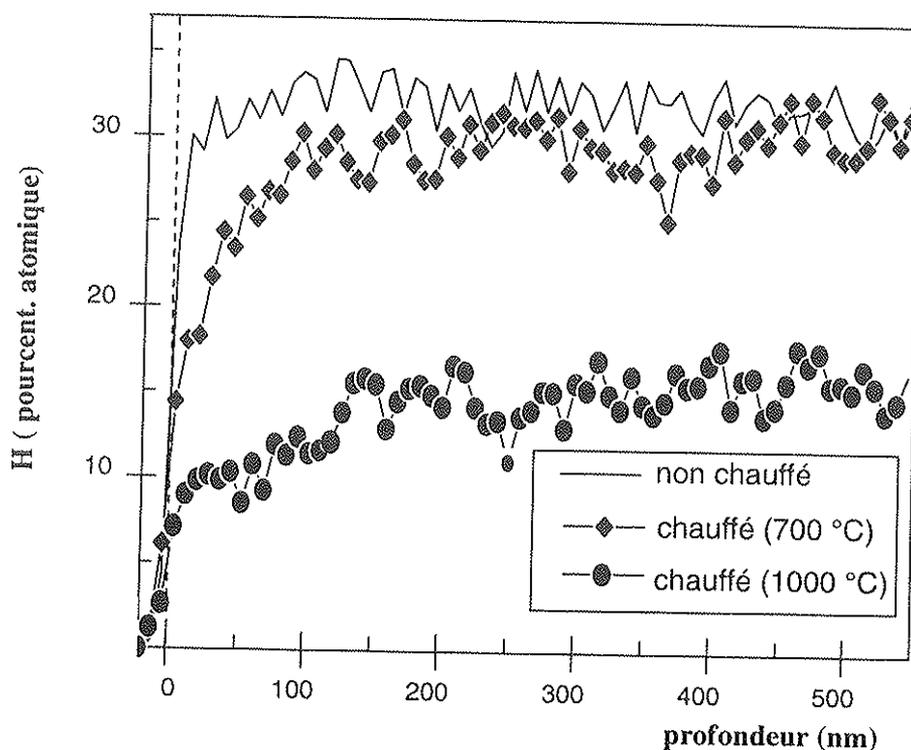


fig. 3-9 : Profils ERD d'hydrogène de cibles a-SiC:H non-chauffée et chauffée jusqu'à 700 °C et 1000 °C

### 2-b Comparaisons avec SiC-AL

Afin de mieux saisir la différence de comportement entre deutérium implanté et hydrogène initialement déposé par PECVD dans a-SiC:H, nous avons implanté de l'hydrogène et du deutérium dans du carbure de silicium déposé par ablation laser (SiC-AL), et donc contenant peu d'hydrogène (environ 6 %).

La figure 3-10 représente les spectres de désorption de l'hydrogène et du deutérium d'une cible SiC-AL implantée avec du deutérium à 1,2 keV ( $11,25 \times 10^{16}$  D+/cm<sup>2</sup>). Le signal de H<sub>2</sub> est assez irrégulier du fait du rapport important entre le signal du bruit de fond et le gaz réellement désorbé par l'échantillon. Néanmoins, l'hydrogène et le deutérium sont désorbés de la même façon en fonction de la température. Les températures maximales de désorption de H-D ( $T_m = 844$  °C) et H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> ( $796 < T_m < 840$ ) sont semblables à celles de H<sub>2</sub> dans a-SiC:H ( $820 < T_m < 885$ ). La cinétique de montée en température ayant été identique, l'énergie d'activation de l'hydrogène est aussi de 3,7 eV. De plus, les spectres sont sensiblement identiques (hors-normalisation). L'hydrogène et le deutérium ne semblent pas montrer de différences de comportement vis à vis de la désorption thermique. Implanté dans du SiC déposé par ablation laser (et donc non saturé en hydrogène), le deutérium est piégé et se comporte de la même façon que l'hydrogène présent dans les couches SiC-AL et a-SiC:H. Il n'y a donc pas d'effet isotopique entre l'hydrogène et le deutérium. Le piégeage du deutérium peut être expliqué par le nombre de liaisons pendantes présentes dans SiC-AL.

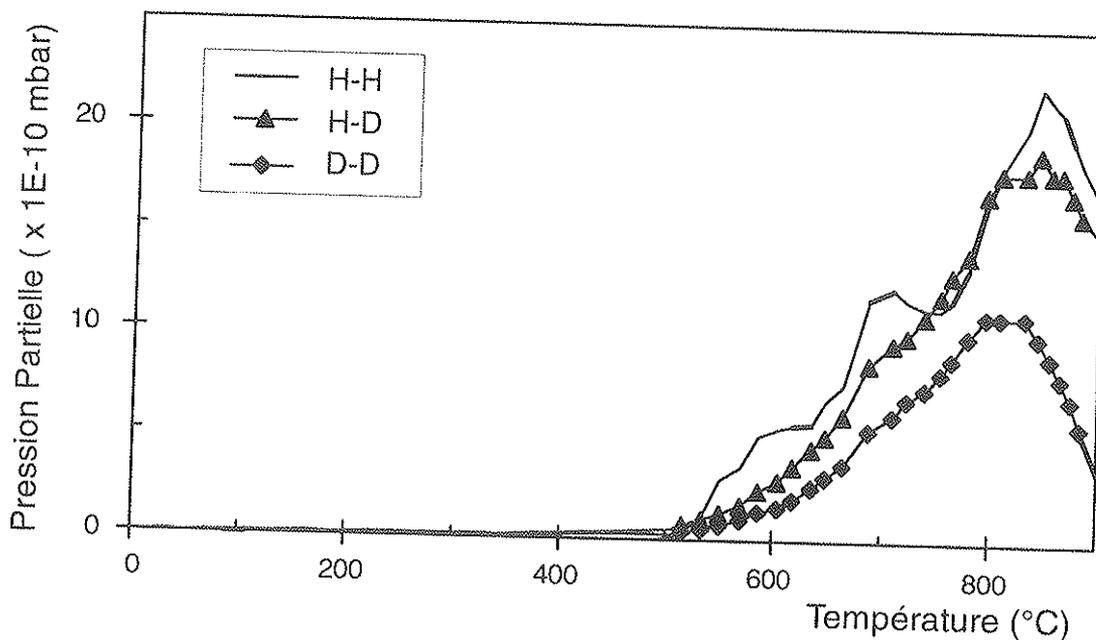


figure 3-10 : désorption de l'hydrogène et du deutérium dans une cible SiC-AL implantée en deutérium

La figure 3-11 montre les spectres de désorption d'une cible SiC-AL successivement saturée en hydrogène ( $9,4 \times 10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> à 1,2 keV et  $3,2 \times 10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> à 0,6 keV), implantée en

deutérium à 1,2 keV ( $12 \times 10^{16}$  D<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>), puis réimplantée en hydrogène à 1,2 keV ( $10,5 \times 10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>). Les quantités de dihydrogène désorbé dans les cas des échantillons des figures 3-11 et 3-12 ont été normalisées par rapport à la surface de l'échantillon (l'épaisseur étant constante à 10 % près).

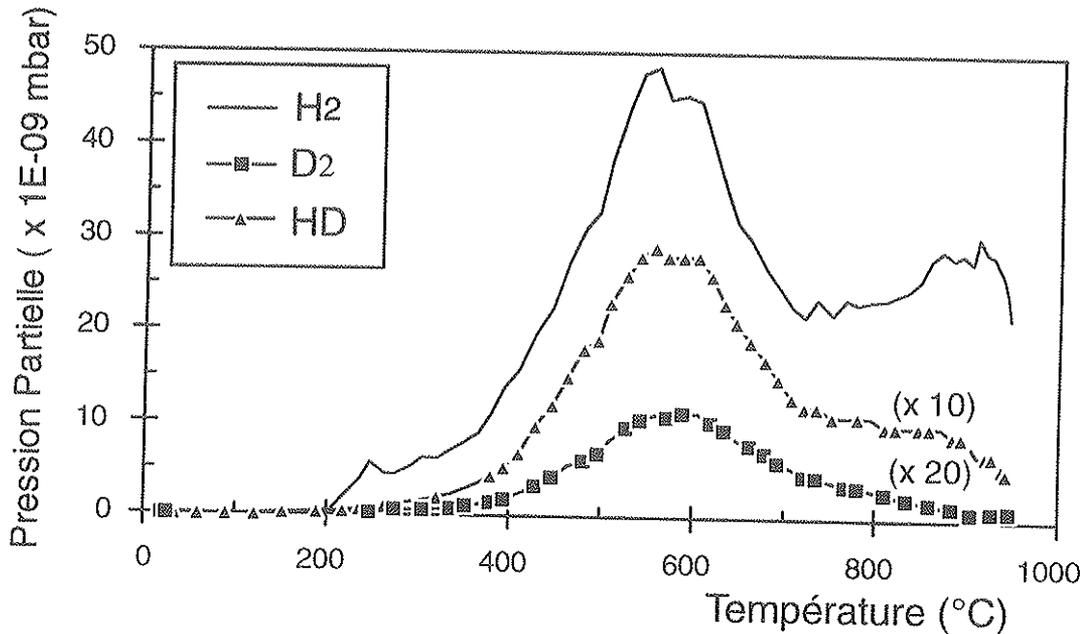


figure 3-11 : Spectres de thermodésorption d'une cible SiC-AL soumise à implantations successives d'hydrogène et de deutérium

Les spectres de désorption de l'hydrogène et du deutérium sont cette fois différents de ceux de la figure 3-10. L'hydrogène et le deutérium désorbent vraisemblablement selon deux processus :

le premier processus est initié vers 400°C et atteint son maximum pour des températures légèrement inférieures à 600°C. Il est semblable à celui de l'hydrogène dans a-C:H et du deutérium dans a-SiC:H.

le deuxième processus, où la désorption est maximale à 900°C, semble être identique à celui de l'hydrogène dans des cibles a-SiC:H ou SiC-AL non-implantées.

Il semblerait que dans la cible SiC-AL de la figure 3-11, il y ait au moins deux « sortes » d'hydrogène. Or, selon Wild [Wild 87], contrairement au dégagement du CH<sub>4</sub>, la désorption de H<sub>2</sub> (ou D<sub>2</sub>) n'est pas limitée par le processus de diffusion mais par les mécanismes de dépiégeage. Ceci revient à dire que l'implantation d'hydrogène (ou de deutérium) à des énergies différentes, donc à des profondeurs différentes dans un matériau homogène, ne peut causer de désorption suivant des processus différents. Or d'une part, il y a de l'hydrogène fortement piégé, qui désorbe pour des températures supérieures à 800°C. Celui-ci aurait donc été incorporé soit lors de la déposition du matériau soit lors de la première implantation. D'autre part, il existe de l'hydrogène moins bien lié, incorporé par implantation. Cet hydrogène aurait donc été introduit lors de la dernière implantation alors que le matériau était déjà saturé en hydrogène.

## VI- Conclusion

Les différences de comportement entre le deutérium et l'hydrogène observées dans le cadre de cette étude ne sont pas dues à des effets isotopiques comme cela a été mis en évidence dans les cibles SiC-AL. Elles sont l'expression de la façon dont l'hydrogène (ou le deutérium) a été introduit dans le matériau, et des différentes liaisons qu'il entretient avec les atomes du matériau. Aussi, dans la suite de cette conclusion, nous assimilerons le deutérium à l'hydrogène.

Cette étude a montré des différences essentielles du comportement de l'hydrogène dans les différents matériaux.

Nous pouvons considérer que l'hydrogène est susceptible de désorber suivant deux cinétiques :

- une cinétique que nous qualifierons de « haute température » et qui est initiée pour des températures de l'ordre de 600 °C.
- une cinétique de « basse température », initiée vers 400 °C.

L'hydrogène désorbant à haute température est de l'hydrogène :

- initialement incorporé dans a-SiC:H et SiC-AL lors de la formation du matériau (par PECVD et Ablation Laser).
- implanté à faible dose dans un matériau non saturé en hydrogène (SiC-AL)

Cet hydrogène forme des liaisons stables avec le silicium et le carbone du matériau.

L'hydrogène désorbant à basse température est de l'hydrogène :

- implanté à forte dose dans un matériau déjà saturé en hydrogène (cas du SiC-AL)
- implanté dans a-SiC:H, matériau initialement saturé en hydrogène
- incorporé dans a-C:H, soit lors de la déposition du matériau, soit par implantation

Cet hydrogène n'est donc pas ou peu lié aux atomes du matériau.

Ceci confirme les résultats du chapitre deux, qui avaient montré que l'hydrogène était beaucoup plus stable dans a-SiC:H que dans a-C:H. L'hydrogène dans a-C:H était en effet susceptible d'être fortement dépiégé puis de diffuser sous l'effet d'une irradiation par le deutérium. Cette irradiation aurait de surcroît pour effet de délocaliser l'hydrogène qui se retrouverait dans des sites moins liés (joints de grains, porosités). L'effet de repiégeage de l'hydrogène par les atomes de carbone dans a-C:H est donc peu important. En revanche, dans un matériau non-saturé, cet effet ne serait pas négligeable.

D'autre part, sous l'effet de la température, le a-C:H désorbe du méthane et est donc « érodé chimiquement ». Une telle érosion n'a pas été remarquée dans le cas des carbure de silicium, où le carbone (et l'hydrogène) sont donc mieux liés.

L'implantation du lithium dans a-C:H peut améliorer ses performances à plusieurs titres. Il semble en effet que sa présence empêche la désorption de l'hydrogène monoatomique à basse température ( $\sim 300$  °C). La désorption du CH<sub>4</sub> et la diminution de l'épaisseur des couches a-C:H est moindre en présence de lithium. Cela confirme les résultats obtenus sur les tokamaks TFTR [Snipes 92], TdeV [Terreault 95] et JIPP-T-IIIU [Sugai 95]. La présence de lithium dans les décharges de ces tokamaks avait en effet induit un taux de carbone moindre dans le plasma. Les effets du lithium peuvent être dus à la formation de liaisons Li-C, à la présence d'une barrière de diffusion ou dans notre cas à l'amorphisation du matériau et au renforcement des différents types de liaisons chimiques entre les atomes (cf. Chapitre 2, paragraphe V).

La conclusion de ce chapitre rejoint celle du Chapitre 2. Les performances du matériau a-C:H peuvent être améliorées par l'implantation de lithium. Toutefois, et en toutes circonstances, l'utilisation de a-SiC:H comme matériau devant faire face au plasma nous semble préférable à bien des égards à celle de a-C:H.

## Références

- Beyer W., Wagner H, Chevallier J et Reichelt K., Thin Solid Films 90 (1982) 145-152  
Erlich G., J. of Applied Physics 32 (1961) 4  
Fernandez V., Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille I (1992)  
Fernandez V., Bardon J., Gauthier E., Grisolia C., J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 1022-1026  
Gauthier E., Thèse de l'Université de Provence, Aix-Marseille I (1989)  
Jimbou J. et al., J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 958-962  
Möller W., J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 138-150  
Morita K. et Muto Y., J. of Nucl. Mater. 220-222 (1995) 1038  
Roth J., Bohdanský J., Wilson K. L., J. Nucl. Mater. 111-112 (1982) 775  
Snipes J. A. et al., J. Nucl. Mater., 196-198 (1992) 686  
Sugai H. et al., J. Nucl. Mater. 220-222 (1995) 254  
Terreault B. et al., J. Nucl. Mater., 220-222 (1995) 1130  
Wild Ch. and Koidl P., Appl. Phys. Lett. 51, No. 19 (1987) 1506  
Winter J. et al., Nucl. Inst. And Meth. B23 (1987) 538



## Chapitre 4

### Modélisation de la diffusion de l'hydrogène sous irradiation et Discussion

#### I- Introduction

#### II- Théorie de la diffusion

- 1- Introduction
- 2- Flux de particules- Equation de Fick
- 3- Régime non-permanent

#### III- Résolution de l'équation de Fick

#### IV- Application au cas de a-SiC:H et a-C:H

- 1- Cas de l'implantation de lithium
- 2- Cas de l'irradiation de deutérium

#### V- Discussion

#### VI- Limites du modèle

#### VII- Conclusion

#### Références

## I- Introduction

Les différentes études menées au cours des précédents chapitres montrent des différences essentielles dans le comportement de l'hydrogène du a-C:H et du a-SiC:H. Soumis à irradiation de deutérium, l'hydrogène dans a-C:H est susceptible de diffuser et de désorber fortement. La dose de deutérium mesurée est faible, nettement inférieure à la dose implantée. Chauffé sous vide, le a-C:H commence à perdre son hydrogène dès 200°C. Ces effets de diffusion et désorption d'hydrogène étaient, dans tous les cas, moins marqués dans le cas de a-SiC:H qui serait un matériau thermodynamiquement plus stable que a-C:H. Nous avons pu en effet remarquer que le type des liaisons chimiques du a-C:H pouvait varier de façon importante. De ce fait, les propriétés et qualités de ces matériaux étaient mal définies. La dénomination de carbone adamantin voire de carbone amorphe hydrogéné était imprécise, voire idéalisée. Une analyse par spectroscopie Raman sur nos a-C:H a montré que leur « structure », plus ou moins amorphe, était susceptible d'évoluer sous l'effet de l'implantation de lithium.

De plus, les effets de l'implantation de lithium et du deutérium ne sont pas les mêmes dans a-C:H et a-SiC:H. Dans les trois paragraphes suivants, nous modéliserons la diffusion de l'hydrogène sous implantation de lithium et irradiation de deutérium dans les deux matériaux étudiés. Cette modélisation permettra de relier entre eux les différents phénomènes observés lors des expérimentations précédemment effectuées.

## II- Théorie de la diffusion

### 1- Introduction

Le ralentissement des ions dans le matériau se fait par pertes d'énergies. Ces pertes d'énergies sont d'origines nucléaires et électroniques et sont transférées aux atomes du matériau par collisions atomiques et excitations électroniques. Dans un matériau amorphe et sursaturé en hydrogène tel que a-C:H, la modélisation de la diffusion de l'hydrogène n'est pas évidente. Les modèles de diffusion classique sont inadaptés. En effet, l'hydrogène est lié de différentes façons (cf. Chapitre 3). Les liaisons les plus stables sont celles qu'il forme avec le carbone. Même dans ce cas, les valeurs de ces énergies de liaison sont variables suivant les types de liaisons carbone-hydrogène formées. De plus, l'hydrogène peut être chimiquement adsorbé ou être piégé le long des porosités et des joints de grain. Le phénomène de repiégeage qui limite la diffusion est donc difficilement quantifiable. Dans le Chapitre 3, nous avons vu encore que l'hydrogène pouvait diffuser sous forme atomique H, moléculaire H<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Une modélisation classique de la diffusion de l'hydrogène sous irradiation dans a-C:H ferait donc intervenir de nombreux mécanismes de dépiégeage-repiégeage et plusieurs coefficients de diffusion.

Aussi, le modèle que nous proposerons sera relativement global et permettra de définir un « coefficient de diffusion » sous irradiation D. La détermination de ce coefficient permettra de se donner un ordre de grandeur de la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux et de comparer les différentes situations.

## 2- Flux de particules - Equation de Fick

L'implantation de lithium et l'irradiation par le deutérium désorbent une fraction importante d'hydrogène. Dans un matériau initialement saturé en hydrogène comme le a-C:H (cf. Chapitre 3), le gradient de concentration de l'hydrogène  $\frac{\partial c}{\partial x}$ , entraîne la diffusion de l'hydrogène qui peut occuper tout « site » potentiel.

Nous pouvons donc définir un flux de particules dans le sens descendant le gradient. Ce flux est proportionnel au gradient :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (I) \quad \text{Première loi de Fick}$$

D est appelé coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

c est la concentration de particules (hydrogène) par unité de volume ( $\text{H}/\text{cm}^3$ )

J est la densité de flux ( $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

En fait, ce mouvement de particules peut avoir deux origines : le gradient de concentration et une force extérieure (ou force de transport) sous l'effet de laquelle les particules se déplacent avec une vitesse moyenne  $\langle v \rangle$  donnant naissance à un flux  $\langle v \rangle c$ . Nous avons donc :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c$$

Dans notre cas, les a-C:H et a-SiC:H sont globalement homogènes. Aussi, les éventuelles forces chimiques existantes s'annihilent. Les ions incidents peuvent par collisions atomiques déplacer les atomes d'hydrogène. Aussi, une force de transport tenant compte du faisceau d'irradiation devrait théoriquement être prise en compte. Le sens de cette force de transport est opposé à celui de la migration de l'hydrogène vers la surface. Cependant, les analyses d'hydrogène effectuées sur les deux types d'échantillons n'ont pas mis en évidence un déplacement mesurable de l'hydrogène vers l'intérieur.

Nous pouvons donc supposer que, dans notre cas, la force de transport est négligeable. Dans la suite, nous n'en tiendrons donc pas compte.

## 3- Régime non permanent

En régime permanent (champ d'application de la première loi de Fick), le flux ne dépend pas du temps. Ceci n'est évidemment pas applicable à notre cas, où en chaque point le flux dépend et du temps et de la concentration.

Considérons la figure 4-1 :

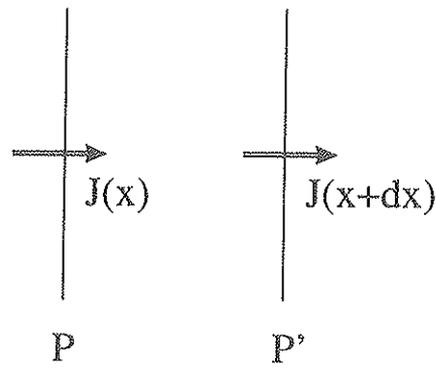


figure 4-1 : diffusion unidirectionnelle en régime transitoire

Les flux aux points  $x$  et  $x + dx$  étant normaux par rapport aux plans  $P$  et  $P'$ , le nombre de particules accumulées pendant le temps  $dt$  dans le volume limité par  $P$  et  $P'$  est :

$$[J(x) - J(x + dx)] dt = -\frac{\partial J}{\partial x} dx dt \quad (\text{II})$$

Cette quantité est égale à la variation du nombre de particules dans le volume  $P \cdot dx$ , soit :

$$[c(t + dt) - c(t)] = \frac{\partial c}{\partial t} dt dx \quad (\text{III})$$

En égalant les expressions (II) et (III) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{IV})$$

La combinaison de (I) et (IV) donne :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Cette équation aux dérivées partielles du second ordre ne peut être résolue analytiquement si  $D$  dépend de la concentration, et donc de  $x$  et  $t$ .

On suppose que  $D$  est constant et ne dépend donc pas de la concentration.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{V})$$

Dans le cas où  $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} < 0$  et  $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} < 0$ , le phénomène décrit est celui de la désorption dont

la représentation schématique (figure 4-2) traduit bien l'évolution de nos cibles sous implantation de lithium et irradiation de deutérium (Chapitres 1 et 2).

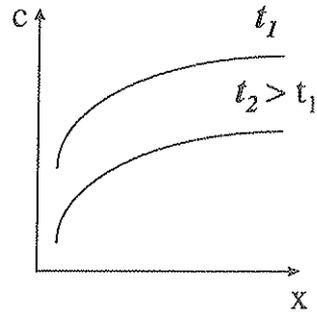


figure 4-2 : Evolution du profil de concentration en régime transitoire

### III- Résolution de l'équation de Fick

Dans le cas d'un solide semi-infini (la concentration finale d'hydrogène en profondeur est égale à la concentration d'hydrogène initiale), la résolution de l'équation (I) est soumise aux conditions initiales et limites suivantes :

- Les conditions initiales (avant irradiation) sont :

$$t = 0, x > 0, c(x,0) = c_0$$

où t est le temps pris à partir du début de l'irradiation

x est l'abscisse indiquant la profondeur dans le matériau

c(x,0) est la concentration d'hydrogène en un point d'abscisse x et à t=0. Dans ce cas, on a  $c(x,0) = c_0 = 30\%$  dans a-SiC:H et  $35\%$  dans a-C:H.

- Les conditions aux limites sont :

$$\text{pour tout } t > 0, x = 0, c(0,t) = c_s$$

L'intégration de l'équation différentielle (V) est alors donné dans [Philibert 85] par :

$$\frac{c - c_0}{c - c_s} = \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

avec : erf fonction erreur ou intégrale de Gauss :

$$\text{erf } z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$$

La diffusion de l'hydrogène dans nos échantillons est supposée induite par le gradient de concentration de l'hydrogène. Cependant, il est certain que ce gradient est lui-même causé par les défauts créé par l'implantation du lithium et l'irradiation par le deutérium. On peut alors poser :

$$J(0,t) = K [c_s^0 - c_s(t)]$$

où  $c_s(t)$  et  $c_s^0$  sont les concentrations superficielles effectives et à l'équilibre.

K peut alors être défini comme étant une constante de réaction. Elle représente la vitesse de passage des particules à la surface. Pratiquement, elle correspond aux nombres de défauts créés en surface.

L'équation de Fick devient alors :

$$\frac{c - c_0}{c_s^0 - c_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(hx + h^2 Dt) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + 2hDt}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{VI})$$

où  $\operatorname{erfc}$  est la fonction erreur complémentaire :  $1 - \operatorname{erf}$

et  $h = K/D$

Nous avons résolu l'équation (VI) analytiquement par la méthode du Simplex dont on trouvera le principe dans [William 92]. Les valeurs expérimentales des spectres d'hydrogène, ainsi que des valeurs arbitraires pour D, K et  $C_0$  sont entrées dans un fichier. Le principe de la méthode consiste alors à minimiser avec les coefficients D, K et  $C_s^0$  une fonction comparant un spectre non-irradié (ou non-implanté) de concentration en hydrogène constante  $C_0$  avec le spectre expérimental dont la concentration varie avec la profondeur

## V- Application au cas de a-SiC:H et a-C:H

### 1- Cas de l'implantation de lithium à 8 keV

Les spectres représentés dans ce paragraphe ont tous été pris moins d'une semaine après l'implantation de lithium. La concentration en hydrogène des films avant implantation était constante sur toute l'épaisseur mesurée. Elle était de 30 et 35 atomes pourcent dans a-SiC:H et a-C:H respectivement.

#### 1-a Cas du a-SiC:H

Deux cibles a-SiC:H ont été implantées avec des doses de 4 et  $10 \times 10^{16}$  Li/cm<sup>2</sup>. Les profils de lithium sont représentés sur la figure 1-2 du Chapitre 1 (p. 23). La densité de courant du faisceau d'implantation était de 5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Les résultats obtenus par la résolution de l'équation (VI) (méthode du Simplex) sont donnés dans le tableau 4-1. Les courbes de simulation obtenues (—) ainsi que les spectres expérimentaux sont montrés sur la figure 4-3.

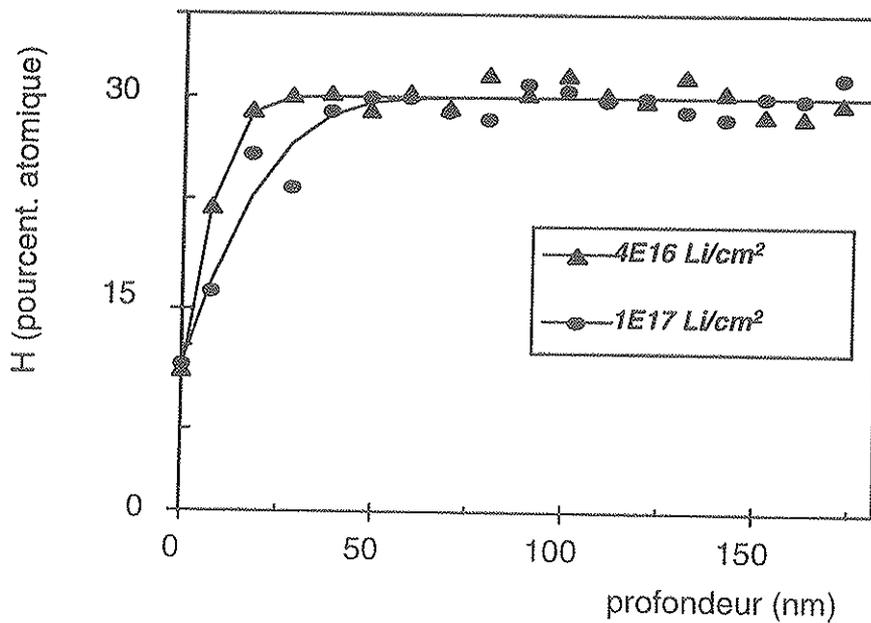


figure 4-3 : Profils d'hydrogène expérimentaux (♦,•) et simulés (—) dans a-SiC:H après implantation de lithium à 4 et  $10 \times 10^{16}$  Li/cm<sup>2</sup>.

Dose implantée ( $\times 10^{16}$ /cm <sup>2</sup> )	4	10
temps d'implantation (s)	1280	3200
D ( $\times 10^{-14}$ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	0,07	0,10
K ( $\times 10^{-2}$ cm.s <sup>-1</sup> )	0,81	0,72

tableau 4-1 : résultats de la modélisation de la diffusion de l'hydrogène sous implantation de lithium à 8 keV

Les courbes de modélisation s'ajustent relativement bien aux spectres expérimentaux. Le coefficient de diffusion peut être considéré comme constant.

### 1-b Cas du a-C:H

Deux cibles a-C:H ont été implantées et analysées dans les mêmes conditions que les cibles a-SiC:H présentées précédemment. Le profil du lithium est représenté sur la figure 1-1 (Chapitre 1, p. 22). Les résultats obtenus par la méthode du Simplex sont reportés dans le tableau 4-2 et la figure 4-4.

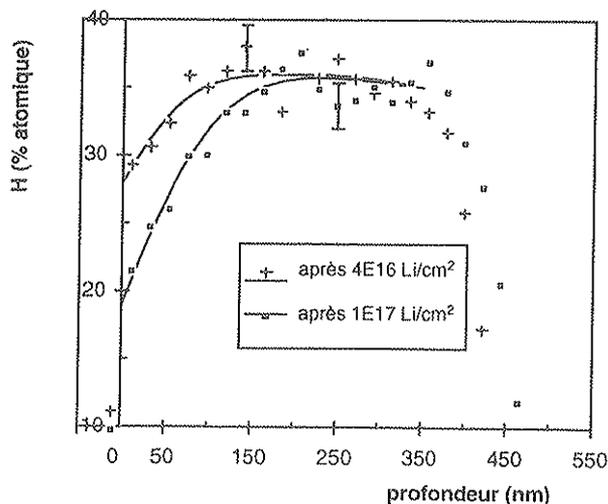


figure 4-4 : Profils d'hydrogène dans a-C:H après implantation de lithium

Dose implantée ( $\times 10^{16}/\text{cm}^2$ )	4	10
temps d'implantation (s)	1280	3200
D ( $\times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	1,1	0,7
K ( $\times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ )	0,6	1,0

tableau 4-2 : résultats de la modélisation de la diffusion de l'hydrogène sous implantation de lithium à 8 keV dans a-C:H

Dans a-C:H, le coefficient de diffusion est aussi relativement constant pour les deux doses d'implantation.

Cependant, il est près de dix fois plus important que dans une cible a-SiC:H implantée avec la même dose de lithium. La vitesse de passage à la surface est en revanche sensiblement identique dans les deux types de matériaux. Cela voudrait dire que pour une même implantation en lithium, le nombre de défauts (favorisant la vitesse de passage de l'hydrogène à la surface) est le même dans a-SiC:H et a-C:H. En revanche, la diffusion de l'hydrogène est fortement activée par l'implantation dans a-C:H. La désorption d'hydrogène est visible sur une profondeur importante (correspondant approximativement à l'épaisseur du film). Dans a-SiC:H, l'hydrogène désorbe seulement sur les 50 premiers nanomètres. Ceci indique que l'hydrogène est moins bien lié dans a-C:H que dans a-SiC:H (ce qui est montré dans le Chapitre 3).

Cette différence entre les coefficients de diffusion des deux matériaux indique que l'hydrogène est susceptible d'être repiéagé dans a-SiC:H et/ou qu'une fraction sensible de l'hydrogène dans a-C:H peut, sous de faibles contraintes, être dépiéagé et diffuser sans être repiéagé.

## 2- Cas de l'irradiation par le deutérium à 1,2 keV

Les analyses d'hydrogène ont été effectuées dans les cas suivants dans une période de 2 à 3 semaines après l'irradiation au deutérium. Comme dans le cas de l'implantation de lithium, la concentration originale de l'hydrogène était homogène.

### 2-a Cas du a-SiC:H

Un certain nombre de cibles a-SiC:H ont été irradiées avec des doses variables ( $1,56; 1,62; 3,5; 6,5$  et  $7,62 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ ) de deutérium de 1,2 keV. La densité de courant du faisceau d'irradiation (mesurée sur la cible) était globalement constante, et de l'ordre de  $4 \mu\text{A cm}^{-2}$  (soit pratiquement identique à celle de l'implantation du lithium).

Les courbes modélisées et expérimentales sont montrées sur la figure 4-5. Les valeurs de D et K ont été reportées dans le tableau 4-3.

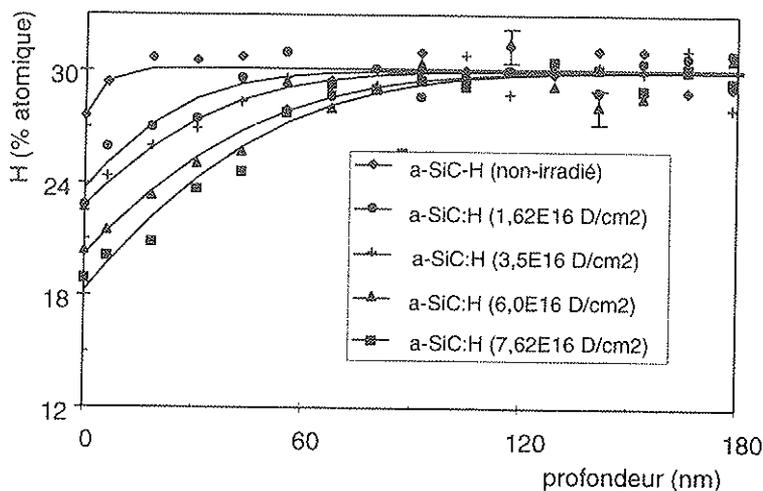


figure 4-5 : profils d'hydrogène dans a-SiC:H. Les symboles correspondent aux points expérimentaux. Les traits pleins correspondent aux simulations effectuées avec le programme de diffusion (méthode du Simplex)

Les coefficients de diffusion obtenus sont près de 8 fois plus importants pour une irradiation au deutérium de 1,2 keV que pour une implantation de lithium à 8 keV (cf. tableau 4-1). Ceci est assez étonnant. En effet, sur de simples constats balistiques, il serait logique que les ions lithium (ayant une masse et une énergie supérieures) provoquent le déplacement d'un nombre supérieur d'atomes d'hydrogène

Dose implantée ( $\times 10^{16}/\text{cm}^2$ )	1,56	1,62	3,5	6,0	7,62
temps d'implantation (s)	625	647	1400	2400	3047
D ( $\times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	0,87	0,89	0,78	0,73	0,63
K ( $\times 10^{-2}$ )	0,83	0,61	0,60	0,67	0,68

tableau 4-3 : résultats de la modélisation de la diffusion de l'hydrogène sous irradiation de deutérium à 1,2 keV

Cette différence entre les coefficients de diffusion pourrait être d'origine chimique. D'une part, le lithium peut former des liaisons avec l'hydrogène et l'empêcher de diffuser et

désorber. D'autre part, le deutérium, libre au moment de l'irradiation, peut former avec l'hydrogène des molécules HD qui peuvent aisément diffuser et désorber, comme cela a déjà auparavant été remarqué dans a-C:H ([Pillath 90]).

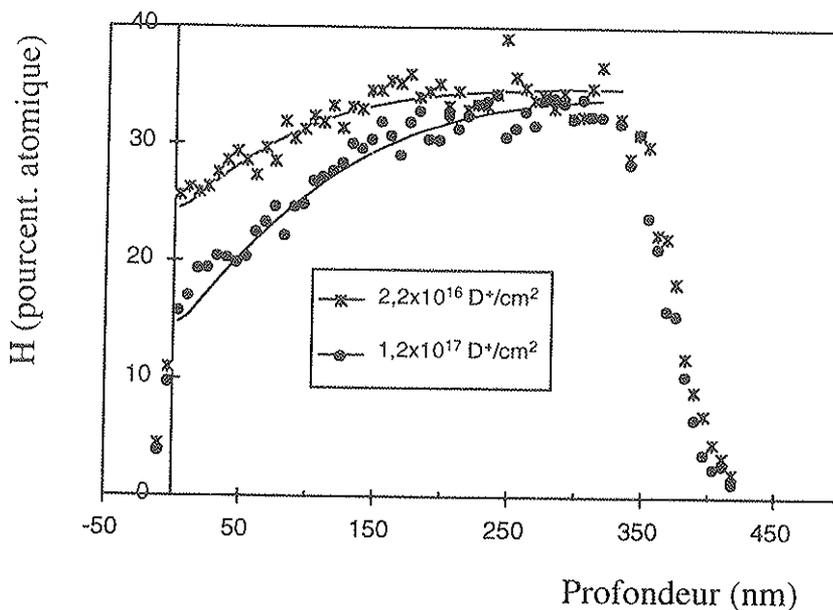
De plus, dans les deux cas (implantation de lithium et irradiation au deutérium), la déplétion d'hydrogène est visible seulement dans les cent premiers nanomètres. Or, le parcours du lithium est de  $74 \pm 60$  nm alors que pour le deutérium, il est de  $35 \pm 13$  nm. Dans le cas d'une implantation de deutérium, les pertes d'énergies des ions sont essentiellement électroniques et sont maximales lorsque l'énergie de l'ion est maximale (donc à la surface du matériau). L'hydrogène dépiégé est donc susceptible de diffuser vers la surface. Dans le cas d'ions lithium de 8 keV, la perte d'énergie est maximale en fin de parcours et est d'origine nucléaire. Les atomes d'hydrogène dépiégés sous l'effet des collisions diffusent de façon cinématique vers la profondeur du matériau. Leur probabilité d'être repiégés sont alors plus importantes. Enfin, le lithium peut exercer une force chimique attractive pour l'hydrogène qui empêche la diffusion de l'hydrogène vers la surface.

### 2-b Cas du a-C:H

Deux cibles a-C:H ont été implantées avec des doses de  $2,2$  et  $12 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 1,2 keV. La densité de courant du faisceau d'irradiation était comme précédemment de  $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Les résultats sont montrés sur la figure 4-6 et le tableau 4-4.

Comme dans le cas des cibles a-SiC:H, les coefficients de diffusion sont plus importants dans les cibles irradiées par le deutérium que dans les cibles implantées en lithium. Les mêmes arguments que précédemment peuvent donc aussi être avancés afin d'expliquer cette différence dans les coefficients de diffusion.



**figure 4-6** : profils d'hydrogène dans a-C:H irradié par le deutérium. Les symboles correspondent aux points expérimentaux. Les traits pleins correspondent aux simulations effectuées avec le programme de diffusion (méthode du Simplex)

Dose implantée ( $\times 10^{16}/\text{cm}^2$ )	2,25	12,0
temps d'implantation (s)	900	4800
D ( $\times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	7,2	3,1
K ( $\times 10^{-2}$ )	2,2	3,2

tableau 4-4 : résultats de la modélisation de la diffusion de l'hydrogène sous irradiation de deutérium à 1,2 keV

Comme pour les échantillons implantés en lithium, le coefficient D est plus important dans le cas des a-C:H que dans le cas des a-SiC:H. Ceci est dû au fait que l'hydrogène est susceptible d'être dépiégé et de migrer de façon plus importante que dans a-SiC:H, essentiellement sous forme moléculaire HD ou H<sub>2</sub> [Möller 87].

### 2-c Irradiation par le deutérium à 1,2 et 3,3 keV

Les doses d'irradiation étaient les suivantes :

$6,5 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  avec  $E_D=3,3 \text{ keV}$  ( $i=10 \mu\text{A}$ ) suivie de  $4 \times 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 1,2 keV ( $i=4 \mu\text{A}$ )

Un certain nombre de cibles a-C:H et a-SiC:H ont été irradiées avec deux doses de deutérium à 1,2 keV puis 3,3 keV. Certaines de ces cibles avaient auparavant été implantées en lithium (Chapitre 2, III). Cependant, dans ce cas, l'analyse de l'hydrogène a été effectuée 5 mois après l'irradiation au deutérium.

Dans la cible a-C:H non-implantée en lithium, l'analyse a montré qu'une partie importante de l'hydrogène avait désorbée sur l'épaisseur totale du film (figure 2-5, p. 35 et tableau 2-3, p. 37). On peut s'attendre à ce que la création de défauts et le déplacement de l'hydrogène soient supérieurs dans le cas d'une irradiation à 3,3 keV par rapport à une irradiation à 1,2 keV.

Dans les cas précédents, l'équation (VI) (p. 80) a été résolue de façon analytique par la méthode du Simplex. En effet, elle s'appliquait au cas d'un solide semi-infini où la concentration en profondeur est connue et égale à la concentration initiale.

Dans le cas des cibles implantées à 1,2 et 3,3 keV, l'hydrogène situé en profondeur du matériau a désorbé et sa concentration n'est plus homogène. Le calcul du coefficient de diffusion a été effectué par intégration de l'équation (V) (p. 78). Nous avons utilisé la *subroutine* (D03PAF) de la « NAG FORTRAN Library » [Naglib 81] qui intègre une équation aux dérivées partielles non-linéaire en appliquant la méthode de Gear.

Conditions aux limites :  $c(x=0)=c_0$ ,  $c(x=b)=c_a$

avec b épaisseur de la couche

Cette méthode appliquée aux cas précédents (implantation de lithium, et irradiation à 1,2 keV) a donné pour le coefficient D les mêmes résultats que par la méthode du Simplex. Toutefois, cette méthode par intégration ne permet pas d'accéder à la valeur de K.

Dans le cas de la cible a-C:H implantée à 1,2 et 3,3 keV et non-implantée en lithium (fig. 2-5, p.37), le coefficient de diffusion obtenu est alors de  $3,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est anormalement élevée, et laisse supposer que si la diffusion sous faisceau d'irradiation a pu

être importante, comme c'est le cas pour les cibles a-C:H implantées à 1,2 keV, un processus supplémentaire de diffusion est à envisager. Hormis l'énergie d'irradiation, la seule différence de traitement entre cette cible et celles analysées précédemment est liée au temps séparant l'irradiation et l'analyse de l'hydrogène. Dans toutes les cibles présentées précédemment, les analyses ont été effectuées au plus tard 3 semaines après l'irradiation. Dans le cas décrit ici, nous avons procédé à l'analyse de l'hydrogène 5 mois après. Cela voudrait donc dire que sous l'effet de l'agitation thermique, une partie de l'hydrogène est susceptible de diffuser dans a-C:H. Cependant, des analyses effectuées sur des échantillons a-C:H non-irradiés ont montré que la concentration d'hydrogène était constante sur des périodes supérieures à une année. Il est donc probable que l'irradiation cause en surface du matériau de nombreux défauts qui activent la diffusion de l'hydrogène. Il est possible de plus que, comme nous l'avons remarqué au Chapitre 3, un certain nombre de liaisons C-H soit brisés au cours de l'irradiation entraînant une délocalisation de l'hydrogène qui diffuse le long des porosités ou joints de grain. Cet hydrogène pourrait être repiéagé dans des sites stables ou diffuser. Pour cette raison, la concentration d'hydrogène sous l'influence de l'agitation thermique deviendrait après un certain temps de « rééquilibrage » relativement homogène, comme nous le notons sur la figure 4-5.

Nous avons calculé par la même méthode le coefficient de diffusion dans une cible implantée préalablement en lithium ( $1 \times 10^{17}$  Li/cm<sup>2</sup>) à 8 keV puis irradiée par le deutérium et analysée (figure 4-5) dans les mêmes conditions. Dans cet échantillon, on note de même une désorption en profondeur de l'hydrogène. Cependant, cet effet est moins prononcé que dans le cas précédent.

Le de diffusion dans une cible préalablement implantée en lithium donne un coefficient de  $9,5 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> qui est relativement semblable aux cas des irradiations à 1,2 keV dans a-C:H. La désorption sous agitation thermique (au cours du temps séparant l'irradiation et l'analyse) serait donc dans ce cas substantiellement réduite.

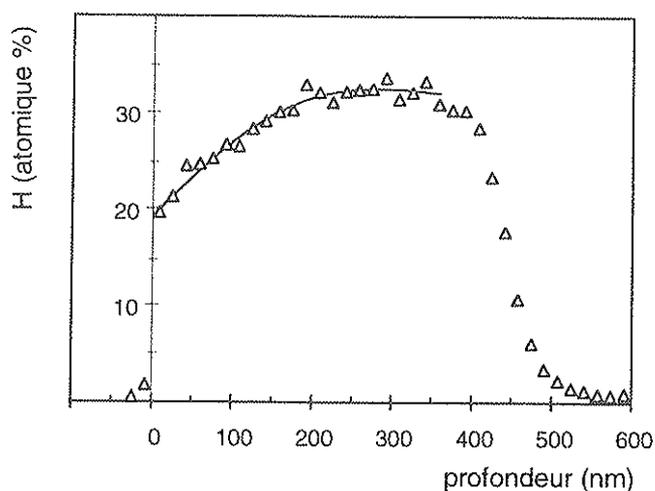


figure 4-5 : Profil d'hydrogène dans a-C:H implanté avec  $1 \times 10^{17}$  Li/cm<sup>2</sup> puis irradié au deutérium à 1,2 et 3,3 keV

## V- Discussion

### cas de a-SiC:H

La désorption au cours du temps (due à l'agitation thermique) n'est pas mesurable. La profondeur sur laquelle l'hydrogène désorbe est de l'ordre de grandeur du parcours maximal des ions implantés. L'hydrogène est donc lié chimiquement au silicium et/ou au carbone. Le fait que le matériau ne soit pas sursaturé en hydrogène (Chapitre 3) indique que dans le cas d'un dépiégeage, l'hydrogène peut reformer des liaisons avec le carbone ou le silicium. Sa diffusion est de ce fait réduite. Cela se traduit aussi par le fait que la presque totalité du deutérium implanté a été retrouvé lors de l'analyse (Chapitre 2). La diffusion de l'hydrogène est de ce fait relativement faible et limitée au seul temps d'implantation.

### cas de a-C:H

Le cas de a-C:H s'avère plus complexe.

cas du a-C:H non-implanté en lithium

La diffusion de l'hydrogène sous irradiation au deutérium est plus importante que dans a-SiC:H. Cette diffusion est effective sur une profondeur dépassant largement la zone d'implantation du deutérium. Les courbes de désorption thermique (Chapitre 3) indiquent que l'hydrogène est lié de différentes façons. Il peut soit être lié chimiquement au carbone, soit être disposé le long des porosités et joints de grain. Des analyses Infra-Rouge [Angus 84] ont en effet montré que tout l'hydrogène incorporé dans des films a-C:H n'était pas détecté indiquant une fraction d'hydrogène non lié.

Nous avons montré (Chapitre 3) que ce matériau était sursaturé en hydrogène. De ce fait, il désorbait le dihydrogène à différentes températures. Une faible fraction de l'hydrogène (ou deutérium) implanté est retrouvée à l'analyse (Chapitre 2).

Une explication raisonnable des différents phénomènes observés au cours de ce travail serait que lors de l'irradiation au deutérium, une partie importante de l'hydrogène serait dépiégée. Le comportement de cet hydrogène serait alors complexe. Il serait susceptible de désorber suivant plusieurs processus.

Si la quantité d'hydrogène dépiégé est suffisamment importante, il se forme des molécules  $H_2$  ou HD qui sont libres de diffuser à travers les porosités du matériau. La libération d'un atome de carbone, dont l'énergie de liaison avec un autre atome de carbone est de l'ordre de 25 eV [Carter 68] peut aussi se traduire par la désorption de molécules  $C_xH_y$  (érosion chimique). Ce phénomène combiné de diffusion et d'érosion chimique n'a pas été mis en évidence lors de l'irradiation au deutérium. Les limites de l'analyse par RBS n'ont pu traduire une effective diminution de l'épaisseur de la couche a-C:H. Mais, nous devons avoir à l'esprit que dans le cas de la désorption d'une molécule de  $CH_4$  par exemple, 4 atomes d'hydrogène sont mis en jeu pour un seul atome de carbone.

L'irradiation au deutérium se traduit parallèlement par une délocalisation de l'hydrogène. Certains auteurs ont montré que l'irradiation du carbone amorphe avec des ions

légers (hydrogène, deutérium, hélium) causait, contrairement à l'irradiation par des ions lourds, une graphitisation du matériau [Gonzalez 88,]. La différence d'énergie de liaison entre C-H est C-C et de l'ordre de 0,7 eV [Gonzalez 88]. Lors de la rupture d'une liaison C-H, il peut se former une liaison C-C ( $sp_2$  ou  $sp_3$ ). De ce fait, l'hydrogène se retrouve délocalisé et faiblement piégé. Cela est corroboré par les résultats de désorption thermique (Chapitre 3) qui montrent que la quantité d'hydrogène faiblement lié est plus importante dans une cible irradiée au deutérium que dans une cible non-irradiée. L'hydrogène est alors vraisemblablement adsorbé sur les surfaces internes des porosités. La désorption sous faisceau d'hélium  $^4\text{He}$  de 2,5 MeV devient effective, alors qu'elle n'était pas sensible dans le cas du a-C:H non-irradiée. L'hydrogène est alors susceptible de désorber au cours du temps. En effet, il peut se recombinaison sous forme de  $\text{H}_2$  et diffuser le long des porosités. Il peut être de même adsorbé par l'oxygène et former des molécules volatiles  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette diffusion de l'hydrogène est une conséquence de l'irradiation au deutérium. Cependant, il s'agit d'une diffusion lente dont les effets deviennent sensibles après une longue période en regard du temps d'implantation.

#### diffusion après implantation de lithium et irradiation par le deutérium

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans une cible implantée en lithium et irradiée au deutérium (1,2 et 3,3 keV) est sensiblement égal à celui obtenu pour une cible irradiée au deutérium à 1,2 keV avec la même dose (diffusion uniquement sous irradiation). Cependant, ce coefficient est nettement inférieur à celui obtenu pour une cible non-implantée en lithium et irradiée pareillement à 1,2 et 3,3 keV (diffusion sous irradiation et au cours du temps). Cette différence peut s'interpréter de différentes façons:

L'hydrogène peu lié a diffusé et désorbé sous implantation de lithium. Cet hydrogène n'étant donc plus présent lors de l'irradiation de deutérium, le calcul du coefficient de diffusion se trouve faussé.

L'implantation de lithium modifie la structure du matériau. La spectroscopie Raman montre que le matériau est amorphisé (Chapitre 2). Le carbone est donc mieux lié (formation de liaisons  $sp_3$ ). Les mesures de désorption thermique effectuées sur des cibles implantées en lithium ne semblent pas indiquer que l'hydrogène initialement piégé ait pu être délocalisé dans les mêmes proportions que pour a-C:H uniquement irradié en deutérium. L'amorphisation ne casse pas les liaisons C-H. Ce processus d'amorphisation peut être comparé à celui de la déposition par PECVD de couches amorphes. Idéalement, le carbone des molécules  $\text{CH}_4$  du plasma se dépose sur un substrat en remplaçant une liaison C-H par une liaison C-C (voir Chapitre 2, figure 2-17). Le nombre de liaisons  $sp_3$  est alors augmenté et l'hydrogène est relativement bien lié. L'implantation de lithium à 8 keV aurait donc complété l'amorphisation de nos a-C:H initiaux.

Le graphite étant l'état du carbone le plus stable, son amorphisation nécessite un certain apport d'énergie. Le tableau 4-4 représente les pertes d'énergies nucléaires et électroniques du lithium de 8 keV et du deutérium de 3,3 keV dans du graphite. Si les pertes d'énergies électroniques sont comparables, il n'en est pas de même pour les pertes d'énergies nucléaires. Celles-ci sont en effet près de dix fois plus importantes dans le cas du lithium. Cet écart pourrait expliquer que dans un cas il y ait amorphisation et pas dans l'autre.

	$(de/dx)_n$	$(de/dx)_e$	total
lithium (8 keV)	3,26	4,25	7,51
deutérium (3,3 keV)	0,36	3,21	3,57

tableau 4-4 : pertes d'énergie nucléaires (n) et électroniques (e) en eV du lithium de 8 keV et du deutérium de 3,3 keV dans a-C:H ([TRIM95])

## VI- limites du modèle

Ce modèle tient compte de la diffusion de l'hydrogène sous irradiation et ne tient pas compte de la désorption due à l'agitation thermique hors faisceau d'irradiation. Afin de quantifier cette désorption au cours du temps et de la corrélérer au nombre de défauts produits sous irradiation, il faudrait analyser des échantillons différemment irradiés à différents instants séparant de longues périodes. La façon dont les matériaux sont stockés (air libre, sous vide) devrait aussi être un paramètre important.

La variation minimale de certains paramètres d'irradiation (dose, fluence, température, etc.) peut affecter différentes populations d'hydrogène. Il est difficile de prendre en compte la structure du matériau. En effet, elle change sous irradiation. Or, celle-ci influe sur la diffusion de l'hydrogène de différentes façons. Les sites de piégeage de l'hydrogène ne sont plus les mêmes. La diffusion des composés  $C_xH_y$  peut être limitée dans un cas et pas dans l'autre.

Ce modèle ne tient pas compte de la guérison des défauts sous irradiation.

Enfin, une amélioration de ce modèle pourrait être apportée en prenant en compte, dans le cas des cibles implantées en lithium uniquement, une force de transport qui agirait chimiquement.

## VII- Conclusion

Le présent travail a montré que le carbone amorphe hydrogéné étudié est un matériau relativement instable. Sa structure n'est pas complètement amorphe. L'hydrogène incorporé jusqu'à sursaturation est relativement peu stable, désorbant fortement sous irradiation et sous des températures peu élevées. Nous avons vu de plus que le terme a-C:H pouvait correspondre à une large gamme de matériaux dont les propriétés sont tout autant variables. Cependant, par sa nature même de « matériau métastable », son bon comportement est douteux. Le chauffage, l'irradiation sont autant de facteurs qui peuvent lui permettre de changer d'état. Or, il est nécessaire que le comportement d'un matériau recouvrant les parois des tokamaks soit bien compris, afin que son érosion et son recyclage de l'hydrogène puissent être modélisés et pris en compte. L'implantation de lithium est bénéfique dans le sens où elle aurait tendance à stabiliser l'hydrogène et le carbone. Cependant, l'action du lithium est encore un peu floue. Nous ne saurions dire exactement si le meilleur comportement des couches a-C:H(Li) est dû à



## Conclusion

Nous avons étudié deux matériaux amorphes, le carbone hydrogéné (a-C:H) et le carbure de silicium hydrogéné (a-SiC:H) déposés par PECVD. Le comportement de l'hydrogène sous irradiation de deutérium et chauffage a été déterminé.

Ces matériaux présentent certains attraits, liés à leur utilisation comme revêtement des parois des réacteurs à fusion (tokamak). Ils sont en effet réfractaires, de faible numéro atomique (comparativement aux métaux dont l'utilisation est aussi envisagée) et peuvent aisément être déposés sur les parois par décharge thermoluminescente.

Dans ces dix dernières années, de nombreuses études ont été réalisées dans les milieux de la fusion sur les carbones amorphes. Il a été montré que ceux-ci étaient facilement érodables chimiquement et que l'hydrogène était facilement désorbé du fait qu'une fraction variable (dépendant du mode de dépôt utilisé) de l'hydrogène n'était pas lié chimiquement. L'intérêt pour le carbure de silicium amorphe est très récent, puisque pour la première fois en 1995, il a été déposé sur les parois internes du tokamak allemand TEXTOR. Ce matériau présente un intérêt principal lié à son faible taux d'activation neutronique.

L'érosion chimique du a-C:H s'effectue principalement à température élevée par la formation de molécules  $\text{CO}_x$  et  $\text{C}_x\text{H}_y$  volatiles. Elle a pu être réduite notablement par l'incorporation de bore dans ce matériau qui par son effet de piégeage de l'oxygène réduit la formation des  $\text{CO}_x$ . Toutefois, le bore est fortement activé par les neutrons. Des études menées sur les tokamaks TFTR et TdeV ont montré que l'incorporation de lithium dans le plasma améliorerait de façon très sensible la qualité des décharges probablement en réduisant l'érosion chimique du carbone des parois.

Afin de caractériser les effets du lithium dans les matériaux soumis aux décharges tokamaks, nous en avons implanté dans certains de nos dépôts a-C:H et a-SiC:H. L'étude de ces matériaux sous différentes contraintes a permis de mettre en évidence les différences de comportement du a-C:H et du a-SiC:H implantés ou non en lithium.

Les contraintes imposées à nos matériaux ont été l'irradiation et le chauffage. Elles sont caractéristiques des interactions plasma-paroi dans les tokamaks, puisque la paroi est soumise à un haut flux de particules et à une température élevée.

Les effets de l'irradiation (ou implantation) sur les matériaux ont été mesurés par différentes approches. Une étude Raman effectuée sur des échantillons a-C:H avant et après implantation de lithium a montré que celle-ci provoquait une relative amorphisation du matériau. Nous avons pu alors nous rendre compte que la dénomination « amorphe » était imprécise voir idéalisée. L'étude de la désorption d'hydrogène induite par faisceaux d'ions  $^4\text{He}$  de 2,5 MeV a montré que dans a-C:H, à partir d'un seuil d'irradiation, l'hydrogène pouvait désorber. Cet effet n'a pas été mis en évidence dans a-SiC:H. L'irradiation par le deutérium, simulant le flux d'hydrogène (ou de ses isotopes) du plasma sur les parois, a

permis de spécifier certains aspects du recyclage de l'hydrogène dans nos matériaux. Le deutérium implanté à 1,2 et 3,3 keV à température ambiante dans a-C:H a provoqué une désorption d'hydrogène nettement plus importante que dans a-SiC:H. Toutefois, cette désorption d'hydrogène peut être limitée par une implantation de lithium en surface du matériau. L'hydrogène étant plus stable dans a-SiC:H, les effets de cette implantation de lithium ont été moins marqués. La dose retenue de deutérium était moins importante dans les cibles préalablement implantées indiquant une possible saturation du matériau.

L'étude de désorption thermique a montré que pour l'hydrogène lié, l'énergie d'activation pour la migration était plus faible dans a-C:H que dans a-SiC:H. De même, nous avons montré que l'irradiation par le deutérium de a-C:H causait une délocalisation de l'hydrogène et que celui-ci se retrouvait dans des états moins liés. Cela pourrait être dû au remplacement de liaisons de type C-H par des liaisons de type C-C. L'érosion chimique du a-SiC:H, du fait de sa faible valeur, n'a pas été mise en évidence. En revanche, la désorption de molécules  $C_xH_y$  provoque une diminution de l'épaisseur de la couche a-C:H. Nous avons montré que cette érosion peut être réduite par l'implantation préalable du lithium.

Une étude comparative a été menée sur du carbure de silicium amorphe faiblement hydrogéné ( $\approx 6\%$ ) déposé par ablation laser. Nous avons montré que, implanté à faible dose dans ce matériau, l'hydrogène est bien piégé. En revanche, pour des doses élevées, nous avons montré l'existence d'une sursaturation de l'hydrogène qui de ce fait a une mobilité comparable à celui présent dans a-C:H. L'hydrogène dans a-C:H serait donc en sursaturation, et serait donc susceptible de migrer fortement sous de faibles contraintes.

Les études précédentes réalisées par irradiation et désorption thermique ont été confirmées par des expériences ultérieures en conditions réelles dans le tokamak TdeV dans lequel certains de nos échantillons ont été exposés au plasma de bord. La désorption d'hydrogène a été moins importante dans le cas des cibles a-SiC:H. De plus, une implantation préalable de lithium pouvait diminuer la perte d'hydrogène et l'érosion chimique dans a-C:H.

Une modélisation du comportement de l'hydrogène sous implantation de lithium et irradiation de deutérium a été entreprise. Celle-ci montre que l'hydrogène de ces matériaux soumis à des doses semblables d'irradiation, réagit différemment, et diffuse de manière plus prononcée dans le cas du deutérium.

L'influence de l'incorporation de lithium a été mise en évidence. Ce dernier, par la formation de liaisons Li-H et Li-C pourrait stabiliser le a-C:H. Implanté en surface, il pourrait aussi agir comme barrière de diffusion. De même, le changement de structure dû à l'implantation pourrait stabiliser le carbone (formation de liaisons de type  $sp_3$ ) et par là même l'hydrogène.

Les différents résultats obtenus apportent un certain éclairage sur la qualité des décharges plasma obtenues dans différents tokamaks (TFTR, TdeV, JIPP) lorsque du lithium était injecté dans le plasma ou incorporé dans la paroi.

Nous avons vu que le taux d'auto-pulvérisation théorique du SiC (pulvérisation de SiC par le silicium et le carbone) était assez important. Toutefois, il ne semble pas que celui-ci réagisse chimiquement de façon importante avec les éléments du plasma. Son érosion

chimique à haute température devrait donc être faible. Malgré une incorporation supérieure de deutérium par rapport à  $\alpha$ -C:H, il désorbe peu l'hydrogène. Ses différentes propriétés font donc de lui un candidat sérieux quant à son utilisation future comme revêtement des parois des réacteurs à fusion, comme l'ont prouvé les récentes études menées sur TEXTOR. Malgré cela, il a été jusqu'à maintenant très peu étudié dans le domaine de la fusion. Il serait souhaitable de poursuivre les recherches sur les conditions de dépôt de ce matériau afin d'optimiser ses propriétés.



## A-2 la détection par ions de recul couplée au filtre électromagnétique : analyse ERD $E \times B$

### La détection par ions de recul

Le principe de base de la détection par ions de recul ou ERD (Elastic Recoil Detection) est sensiblement identique à celui de la RBS, mais contrairement à celle-ci on s'intéresse aux atomes de recul émis aux angles avant. De fait, cette technique permet d'analyser les éléments légers. Initialement mise au point avec un faisceau d'ions lourds incidents ( $^{35}\text{Cl}$  de 30 MeV) [L'Ecuyer et al. 76], cette technique a par la suite été optimisée afin de doser l'hydrogène par l'intermédiaire d'un faisceau de  $^4\text{He}$  de 2,5 MeV [Doyle et Peercy 79].

#### Principe :

Lors de la collision élastique entre une particule incidente de masse  $M_1$  d'énergie  $E_0$  et un atome de masse  $M_2$  initialement au repos, l'atome cible acquiert l'énergie :

$$E_R = K_R E_0 \quad \text{où} \quad K_R = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta$$

$\theta$  correspond à l'angle entre la direction de recul et la direction initiale de la particule incidente. Cet angle est compris entre  $-\pi/2$  et  $+\pi/2$ . En choisissant une direction incidente suffisamment éloignée de la normale à la surface de l'échantillon, on peut détecter vers l'avant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes.

Notons que par exemple dans le cas de la détection d'hydrogène par de l'hélium de 2.5 MeV, le faisceau incident en heurtant la cible induira des protons de recul, mais aussi et surtout un nombre important de particules alpha diffusées vers l'avant. Afin d'éliminer cette contribution alpha « parasite », on interpose devant le détecteur une feuille de Téflon  $(\text{CF}_2)_n$  (figure 4). Compte tenu des pouvoirs d'arrêt des particules alpha et des protons à ces énergies, une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  suffit pour arrêter les  $\alpha$  mais laisser passer tout de même les protons.

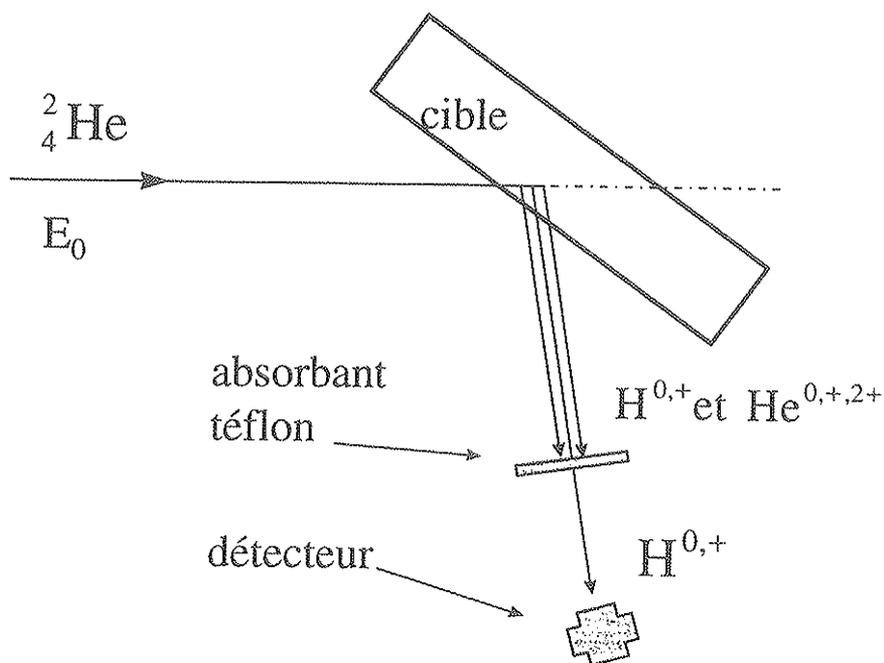


figure 4 : configuration schématique de l'ERDA

Cette méthode d'analyse est sensible, elle permet la détermination de concentrations inférieures à 0.1 % atomique et de couches de surface de moins de  $10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> lors de l'analyse d'hydrogène avec des faisceaux  ${}^4\text{He}$  de 2,5 MeV.

La résolution en énergie est, dans les mêmes conditions expérimentales, de l'ordre de 38 keV en surface (43 en profondeur). L'absorbant de Téflon est de loin la principale cause de dégradation de cette résolution. En effet, la feuille de Téflon entraîne une dispersion en énergie du faisceau de protons diffusés.

### La détection par ion de recul couplée au filtre électromagnétique (ERD *ExB*)

Afin de supprimer la perte de résolution en énergie due à la feuille de Téflon, G. G. Ross [Ross 92] a mis au point une méthode de tri basée sur la technique des filtres électromagnétiques *ExB*. Ce procédé a été développé pour l'accélérateur de l'INRS-Énergie et Matériaux dont le faisceau d'alpha incident est de 350 keV. A cette énergie, on obtient un achromatisme des protons de recul pour un champ magnétique  $B$  de 1 kG et un champ électrique  $E$  de  $1,7 \text{ kV.cm}^{-1}$ .

Le filtre électromagnétique a été mis en place sur l'accélérateur 4 MV de l'IPNL par B. Roux [Roux 95] afin de déterminer la contamination en hydrogène dans du niobium.

### Principe du filtre électromagnétique - application à l'analyse de l'hydrogène

Nous décrivons dans la partie qui suit la détection des protons de recul obtenus avec un faisceau incident d'ions  ${}^4\text{He}$ .

Les filtres électromagnétiques sont habituellement employés en mode sélecteur de vitesse caractérisé par une déflexion nulle et une dispersion en énergie maximum. Dans notre cas, ce système est utilisé pour trier les particules à la fois en masse et en charge (figure 5).

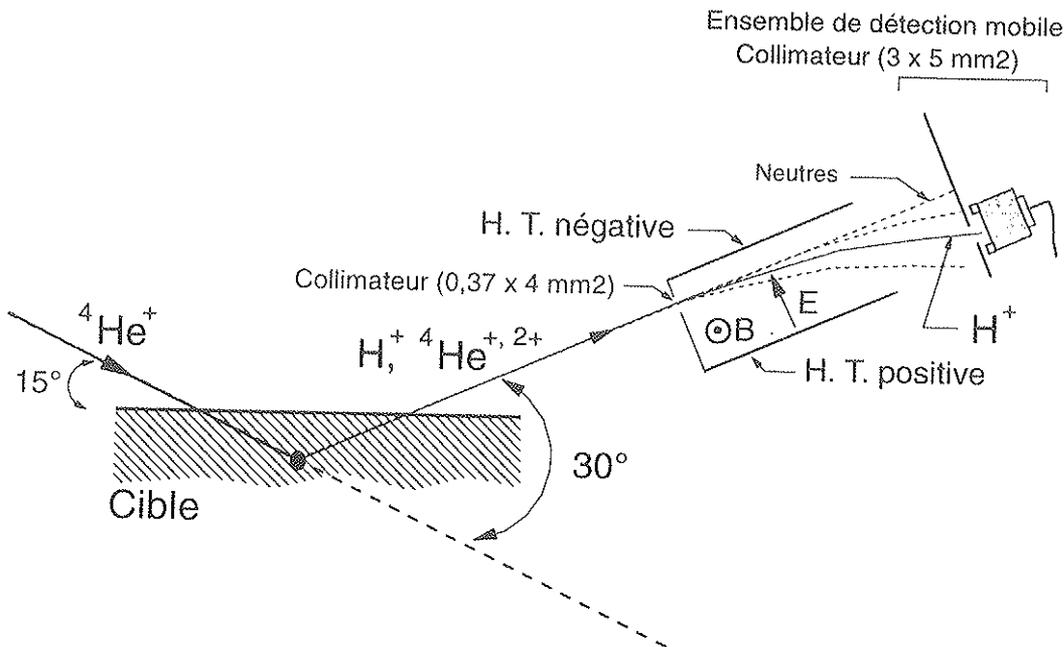


figure 5 : configuration schématique de la détection par ERD  $E \times B$  (application à l'analyse de l'hydrogène)

Si une particule de masse  $m$ , de charge  $q$ , de vitesse initiale  $v_0$  et de trajectoire parallèle à l'axe  $Ox$  pénètre dans un champ électromagnétique croisé tel que  $B$  et  $E$  soient parallèles respectivement à l'axe  $Oz$  et  $Oy$ , sa trajectoire s'écrit alors :

$$y = \frac{q}{mv_0^2} [E - v_0 B] x^2$$

La déviation suivant l'axe  $Oy$  est très faible par rapport à la longueur  $l$  du filtre. En première approximation, l'angle de déflexion  $\Theta$  est donné par :

$$\Theta \approx \frac{ql}{mv_0^2} [E - v_0 B]$$

Avec des valeurs de champ électrique et magnétique données, il est possible de séparer les particules alphas et les protons diffusés par la cible (figure 6). Le vide dans la chambre d'analyse étant de l'ordre de  $10^{-7}$  torr, le champ magnétique est fourni par un aimant permanent. La forme des pièces polaires a été choisie de manière à obtenir un champ magnétique élevé, homogène sur toute la longueur du filtre tout en minimisant les champs de fuite. Le champ magnétique obtenu est de l'ordre de 2,9 kG, variable à plus ou moins 5 %

dans le volume utile de l'aimant. Pour cette valeur du champ magnétique, l'achromatisme des protons de recul est obtenu avec un champ électrique voisin de  $15 \text{ kV.cm}^{-1}$ .

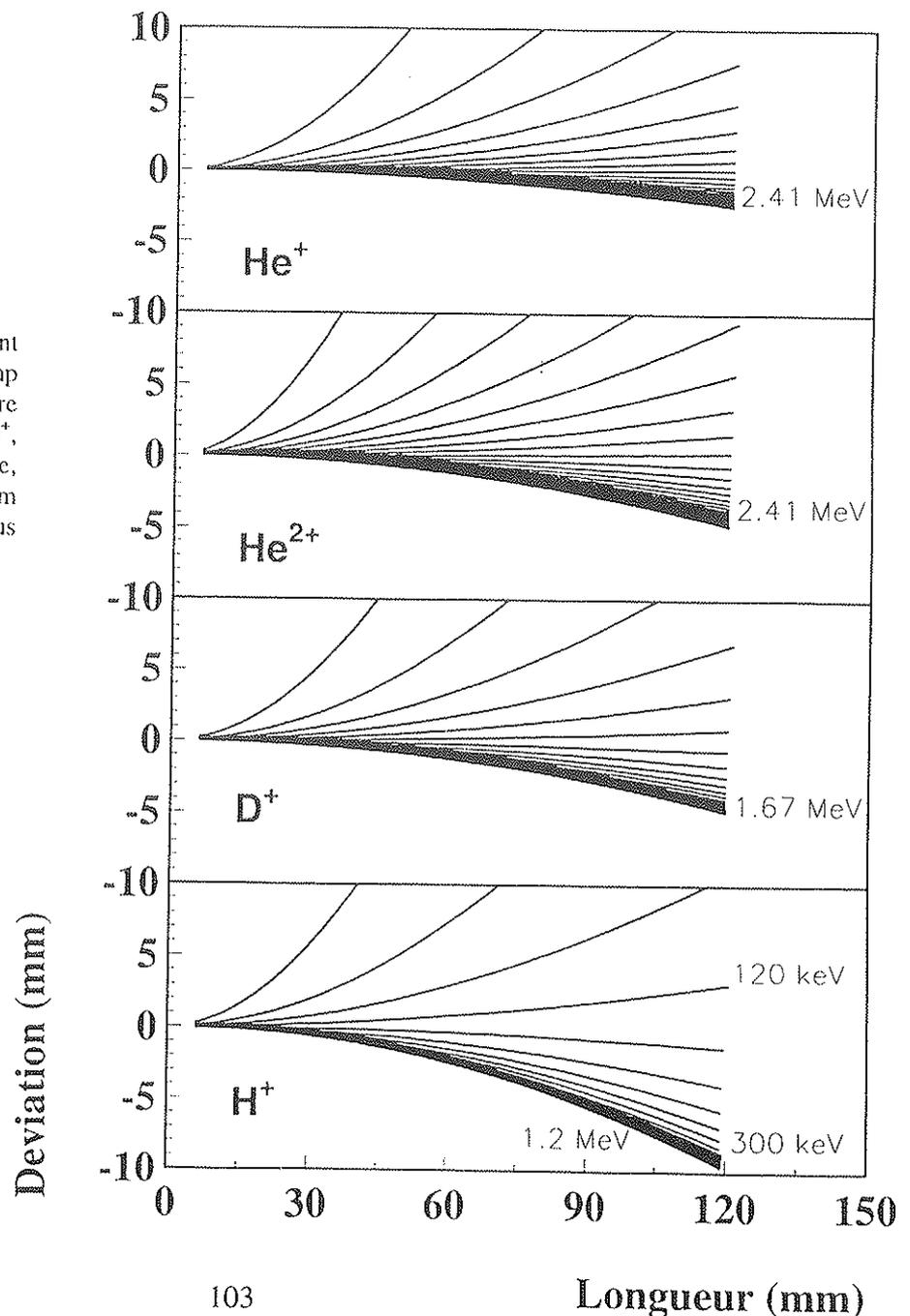
Utilisation d'un faisceau d'hélium de 2,5 MeV

Dans cette configuration, les protons dont l'énergie est comprise entre 0,35 et 1,2 MeV sortent du filtre à une distance moyenne d'environ 4 mm de la trajectoire du deutérium et des alphas deux fois chargés les plus déviés (figure 6). Cet écart est suffisant pour séparer les alphas et les protons. Afin de placer le détecteur avec précision en sortie d'aimant, l'ensemble de détection (détecteur et collimateur arrière) est monté sur un support mobile commandé par un moteur « pas-à-pas ».

Le détecteur utilisé est une jonction silicium, dont la résolution est de l'ordre de 12 keV.

Figure 6

Utilisation d'un faisceau incident de  $^4\text{He}$  de 2,5 MeV et d'un champ électrique de 15 kV : trajectoire dans le filtre  $E \times B$  des ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$ ,  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{He}^+$ . En sortie du filtre, l'hydrogène sort à plus de 4 mm des autres particules les plus déviées.



Le fait de travailler avec un faisceau d'alphas incidents de 2,5 MeV, donc avec des protons dont l'énergie est comprise entre 1,2 et 0,4 MeV nous permet de négliger toute correction de charge. En effet, des mesures effectuées par G. G. Ross montrent que la fraction d'hydrogène neutre est pratiquement nulle au-dessus de 300 keV et ce, quelle que soit la matrice du matériau. Les sections efficaces de recul de l'hydrogène considérées sont celles calculées par Tirira [Tirira 93].

L'utilisation du filtre *ExB* permet d'améliorer d'un facteur trois la résolution par rapport à la technique ERDA classique. La résolution en profondeur à la surface de a-SiC:H et a-C:H est de l'ordre de 10 nanomètres.

Cette technique permet d'analyser l'hydrogène jusqu'à une profondeur supérieure au micromètre dans du carbone amorphe ou du carbure de silicium. Il est cependant à noter que la détection des protons de faible énergie est délicate, ceux-ci pouvant aisément diffuser anormalement à travers les lignes de champ. Le faisceau doit donc être parfaitement collimaté et champ électrique et position du détecteur adéquatement choisis.

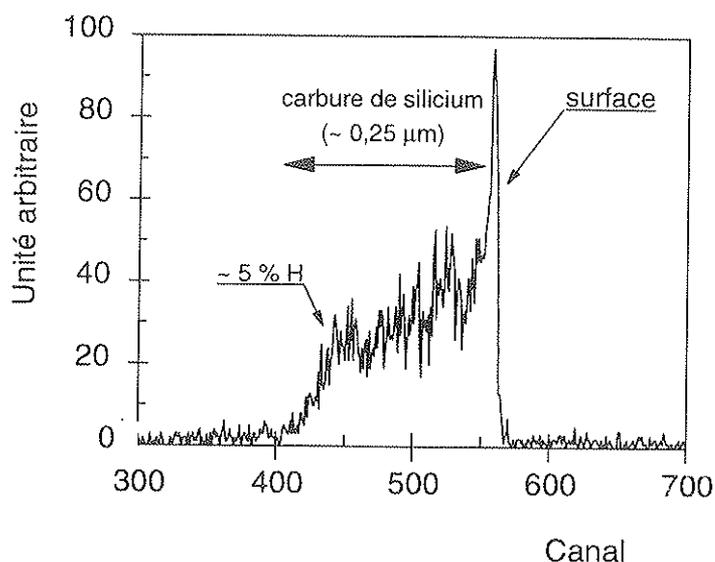


figure 7: Exemple de profil d'hydrogène obtenu par ERD *ExB* sur une cible de carbure de silicium déposée par ablation laser

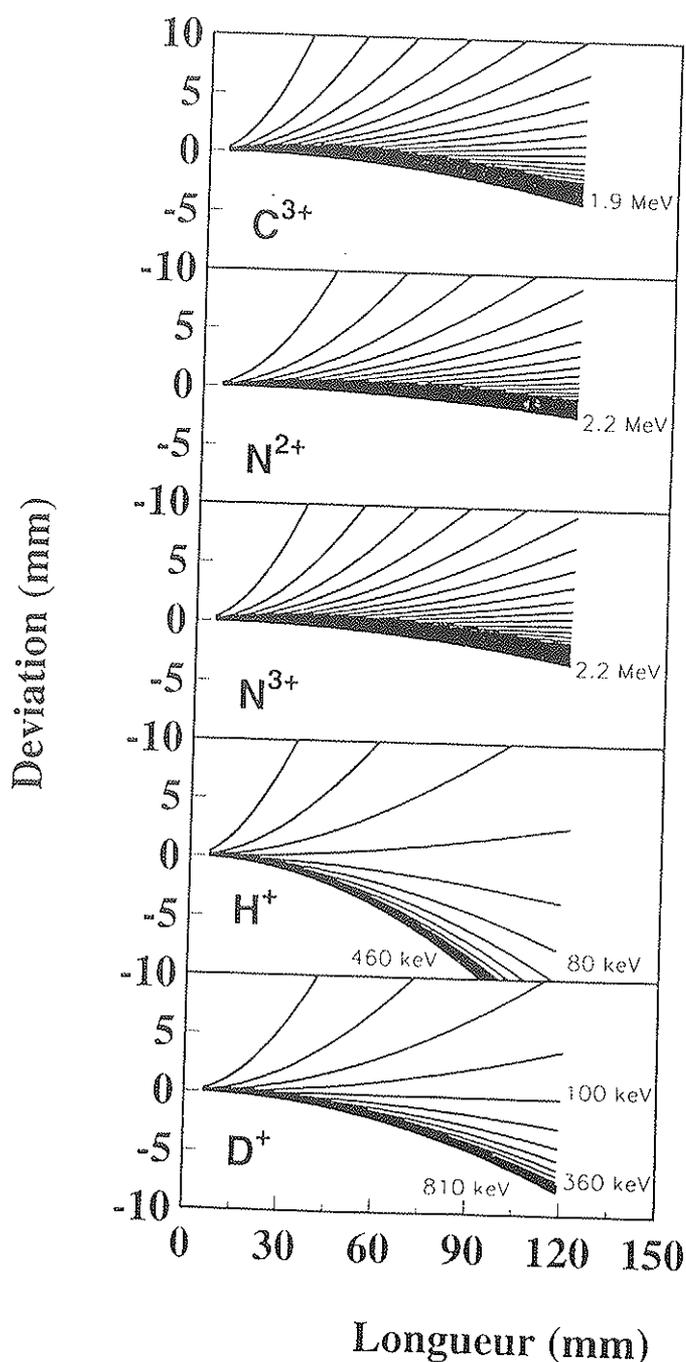
### détection du deutérium

L'objectif était de pouvoir analyser le deutérium implanté à l'INRS à des énergies comprises entre 1,2 et 3,3 keV. La profondeur d'implantation imposait une énergie de faisceau relativement élevée. Or, pour des énergies d'ions  $^4\text{He}$  incidents supérieures à 1 MeV, les déflexions causées par le champ *ExB* sur les ions deutérium et sur les ions  $^4\text{He}^{2+}$  rétrodiffusés se recourent.

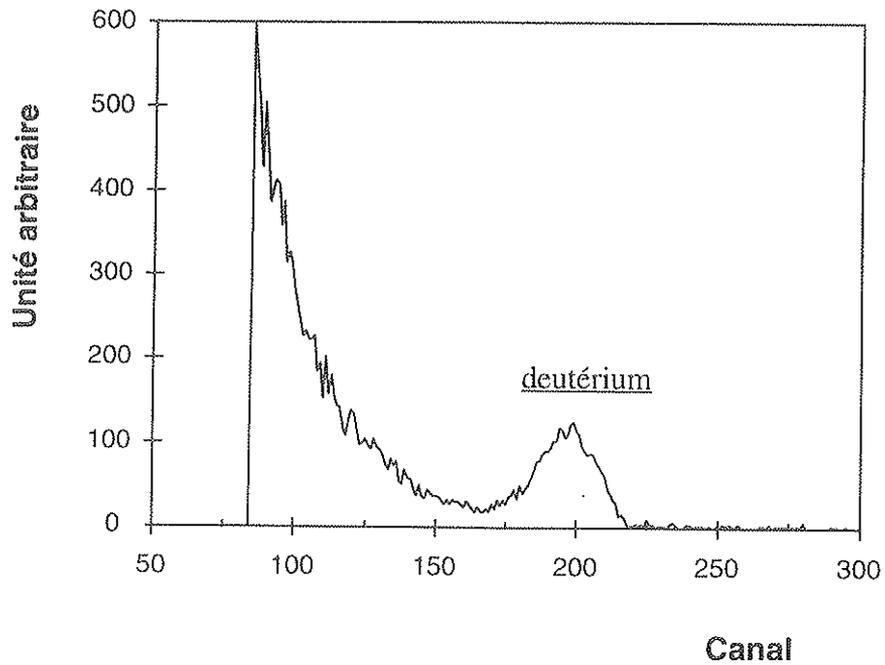
Nous avons donc choisi de travailler avec un faisceau incident de  $^{15}\text{N}$ . L'utilisation d'ions semi-lourds tels que l'azote 15 produit cependant un nombre important d'ions de reculs et d'ions rétrodiffusés dont les états de charge peuvent être variables. Dans les matériaux étudiés (carbone et carbure de silicium), la détection du deutérium peut être gênée par la détection sur la jonction des ions  $^{15}\text{N}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  ou  $\text{C}^{3+}$ . Même, en obtenant l'achromatisme des ions deutérium par rapport aux autres ions, l'analyse du deutérium peut être affectée par la présence d'un bruit de fond sur les spectres. Avec un faisceau incident d'énergie de 2,6 MeV, un champ magnétique de 2,9 kG et un champ électrique de 9 kV, la détection du deutérium devient relativement aisée (figure 8). Des mesures effectuées sur du polyéthylène deutéré ont montré que la section efficace était donnée par la relation de Rutherford. Du fait que l'énergie de recul du deutérium est de l'ordre de 700 keV, les fractions de charge de  $\text{D}^0$  et  $\text{D}^-$  sont négligeables, et la mesure se fait sur  $\text{D}^+$ .

Figure 8

Utilisation d'un faisceau incident de particules alphas de 2,6 MeV et d'un champ électrique de 15 kV : trajectoire dans le filtre  $E \times B$  des ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$ ,  $\text{N}^{3+}$ ,  $\text{N}^{2+}$ ,  $\text{C}^{3+}$ . En sortie du filtre, le deutérium sort à plus de 5 mm des  $\text{N}^{3+}$  et  $\text{C}^{3+}$ . Pour une déviation de -8 mm, on détecte principalement l'hydrogène de basse énergie (<80 keV) différenciable du deutérium dont l'énergie est comprise entre 810 et 360 keV.



Dans ces conditions, la résolution en profondeur est de l'ordre de 6 nanomètres à la surface.



**figure 9** : Exemple de profil de deutérium obtenu par ERD *ExB* sur une cible de carbure de silicium amorphe hydrogéné implanté avec une dose de  $2,62 \text{ D}^+/\text{cm}^2$  à 1.2 keV

### A-3 L'analyse par réactions nucléaires (NRA)- Application à l'analyse du lithium

L'analyse par réactions nucléaires ou NRA (Nuclear Reaction Analysis) consiste à détecter et analyser en énergie les particules ou les photons  $\gamma$  issus de réactions nucléaires induites sur les noyaux de la cible par les ions incidents du faisceau d'analyse. Cette technique s'utilise principalement pour la détermination d'éléments légers tels que l'hydrogène, le lithium, le bore, l'azote contenus dans un substrat lourd. Les performances de la mesure dépendent de la réaction mise en jeu mais de manière générale, la sélectivité est excellente, la sensibilité est de l'ordre de  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. La résolution en profondeur est cependant très variable, allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.

#### Principe de base de la NRA :

Soit la réaction nucléaire  $X_1(X_2, X_3)X_4$  d'un noyau  $X_1$  de masse  $M_1$ , d'énergie  $E_1$  sur un noyau  $X_2$  de masse  $M_2$  immobile, produisant un noyau  $X_3$  d'énergie  $E_3$  et un noyau  $X_4$  d'énergie  $E_4$  (figure 10).

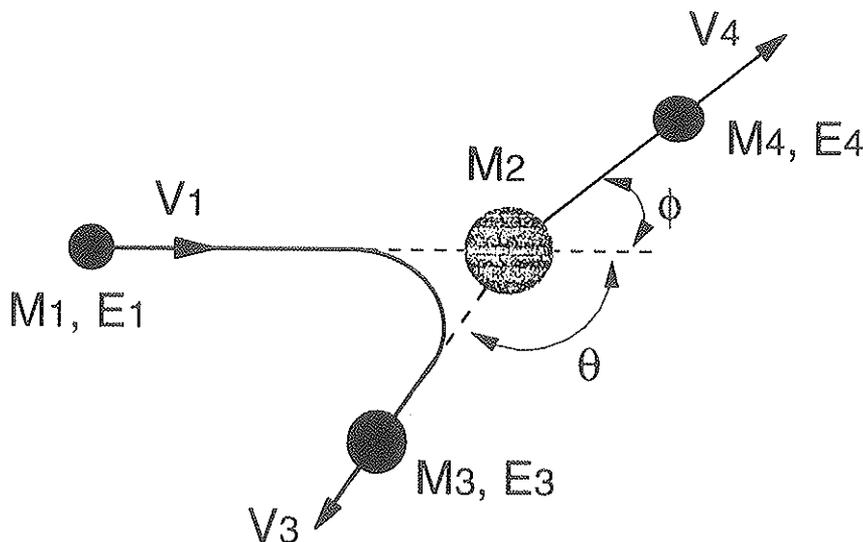


figure 10 : représentation schématique d'une réaction nucléaire

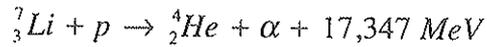
Si, ce qui est le cas général,  $M_4 > M_1$ , alors la réaction est exoénergétique et le bilan énergétique de la réaction  $Q$  qui peut être défini par  $Q = E_3 + E_4 - E_1$  est positif.

L'énergie  $E_3$  de la particule détectée est une fonction croissante de  $Q$ . La mesure de cette énergie pour  $X_1$ ,  $E_1$ , et  $\theta$  donnés, fournit l'identification de  $X_2$ .

Comme dans le cas de la RBS et de l'ERDA, la localisation en profondeur de l'élément dans l'échantillon tient aux pertes d'énergie de la particule incidente avant et après l'interaction entre ions incidents et atomes cibles (cf. figure 2).

Application à l'analyse du lithium :

Nous avons choisi d'analyser le lithium à l'aide de la réaction  ${}^7_3\text{Li}({}^1_1\text{H}, {}^4_2\text{He}){}^4_2\text{He}$  ou notée plus simplement (p, $\alpha$ ) :



Dû au Q (= 17,347 MeV) important de la réaction, l'énergie des alphas résultant de la réaction nucléaire est de l'ordre de 7,5 MeV pour des protons incidents de 2 MeV. De ce fait, ces alphas sont clairement séparés sur les spectres des protons rétrodiffusés. De ce fait, la sensibilité de la méthode est excellente. La résolution en profondeur est cependant médiocre, la perte d'énergie des protons dans les matériaux étant relativement faible (comparé à celles des particules alphas).

Afin de procéder à l'analyse du lithium implanté, nous avons dû déterminer la section efficace de la réaction (p, $\alpha$ ) sur le lithium aucune donnée n'étant disponible dans la littérature, à notre connaissance, pour des angles de 172 degrés. Cette détermination a été faite en utilisant des cibles de tétraborate de lithium ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) et de fluorure de lithium LiF dont la composition en lithium était connue.

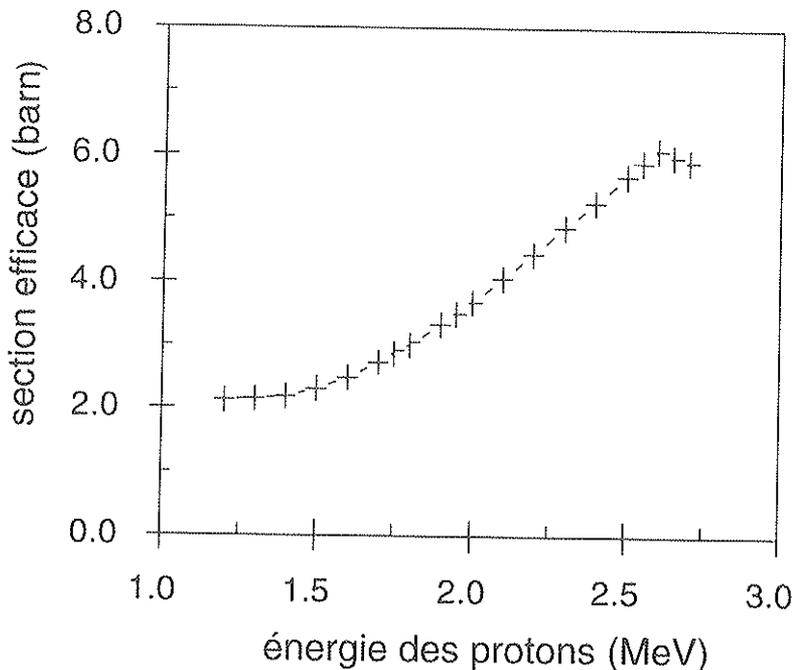


figure 11 : section efficace de la réaction  ${}^7\text{Li}(p,\alpha)\alpha$  à 172 degrés

Les cibles implantées en lithium ont été analysées avec une énergie de faisceau incident de 2,5 MeV (ce qui correspond au maximum de la section efficace).

Exemple de spectre (p, $\alpha$ ) sur le lithium :

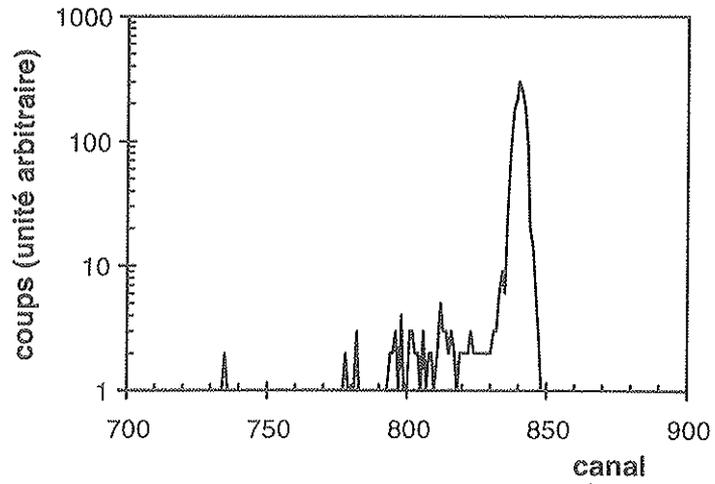


figure 12 : spectre (p, $\alpha$ ) sur du lithium implanté dans a-SiC:H

## Annexe B : La Spectroscopie Raman

L'effet Raman est dû à une modification de la fréquence d'une lumière lorsqu'elle est dispersée dans un matériau transparent. Ce phénomène fut découvert en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman

Le principe de la spectroscopie Raman repose sur le bombardement d'un échantillon par une radiation excitatrice de forte intensité, dont la fréquence est généralement située dans le domaine du visible. Cette radiation est susceptible de provoquer des transitions électroniques responsables d'une intense fluorescence qui masque en partie la diffusion Raman. Celle-ci se manifeste par des raies de très faibles intensité résultant de la diffusion incohérente de la radiation électromagnétique incidente. Les variations de fréquence entre la radiation incidente et les radiations diffusées sont des multiples entiers des quanta de vibration et de rotation caractéristiques de la substance diffusante (raies Stokes et anti-Stokes). La fréquence des raies Raman correspond aux fréquences des vibrations moléculaires. Les vibrations actives en Raman sont liées à la polarisabilité des groupements atomiques, c'est à dire à leur aptitude à acquérir un moment dipolaire induit sous l'action d'un champ magnétique.

Cette spectroscopie permet l'identification de composés chimiques et la détermination de structures moléculaires. Elle permet en particulier d'identifier certains groupements symétriques dont les modes de vibration présentent peu ou pas de variation du moment dipolaire et qui sont donc inactifs en infra-Rouge.



## Annexe C : Transport of Ions in Matter

### Introduction

Un certain nombre de codes de calcul permettent de simuler la trajectoire des ions dans la matière. On peut distinguer trois grandes classes de méthodes de simulation :

- la plus simple à construire et la plus rapide est la méthode MONTE-Carlo, basée sur l'approximation des collisions binaires (code TRIM [Ziegler 85]).
- la plus précise, mais la plus coûteuse en temps de calcul est la méthode de dynamique moléculaire (surtout applicable à basse énergie  $< 100$  eV). A haute énergie, le temps de calcul nécessaire pour avoir des résultats d'une précision suffisante limite beaucoup son utilisation.
- la troisième méthode est un compromis entre les deux premières, la structure cristalline est prise en compte, et le temps de calcul est minimisé. A titre d'exemple, on citera le code MARLOWE [Robinson 74].

Au cours de ce travail, les implantations ont été effectuées dans des matériaux amorphes avec des énergies variant entre 1 et 8 keV. Le choix du code TRIM s'imposait donc.

### TRIM

La méthode consiste à suivre pas à pas, un grand nombre d'ions individuels pendant leur périple dans la cible. Chaque impact commence avec une énergie, une position et une direction données. La particule change de direction comme résultat des collisions atomiques binaires, et se déplace de façon rectiligne sur les libres parcours séparant deux collisions. L'énergie diminue au fur et à mesure par suite des pertes d'énergie nucléaires et électroniques (inélastiques), et le périple est terminé lorsque l'énergie de l'ion devient inférieure au seuil prédéterminé ( $E_{fm}$ ) ou bien quand la position de la particule se trouve en dehors de la cible. La cible est considérée comme amorphe avec des atomes disposés de façon aléatoire. La méthode est applicable pour un large domaine d'énergie incidente (de 0.1 keV à plusieurs MeV) pour toutes les combinaisons (ion, cible) et fournit des informations sur les parcours des ions et les caractéristiques des dommages.

Les formulations théoriques sur lesquelles repose ce modèle de calcul sont :

- les calculs des pertes d'énergie électronique.
- les calculs concernant l'interaction atome-atome. Ceci prend en compte les paramètres réduits régissant l'interaction, les paramètres d'impact, les libres parcours moyens.
- le tirage de l'atome diffuseur (ou atome cible). Ce tirage s'opère de façon aléatoire.
- la détermination des différents angles intervenant dans la collision.
- et la détermination de la production des vacances.

La distribution  $C(x)$  des ions implantés selon la direction OX perpendiculaire à la surface de la cible est une gaussienne centrée sur le parcours projeté moyen  $R_p$  avec un écart type  $\Delta R_p$ .

$$C(x) = \frac{\phi}{N} \frac{1}{\sqrt{2\pi} R_p} \exp\left(-\frac{(x - \overline{R_p})^2}{2(\overline{\Delta R_p})^2}\right)$$

- Avec  $\phi$  : fluence (nombre d'ions/cm<sup>2</sup>)  
 $N$  : Densité atomique de la cible  
 $R$  : Parcours total  
 $R_p$  : Parcours projeté sur la direction du faisceau d'ions incidents

Toutefois, cette formule ne prend pas en compte les éventuels phénomènes de saturation, diffusion qui peuvent avoir lieu dans l'échantillon implanté.

D'une façon générale, on caractérise une distribution  $F(E,x)$  par les moments d'ordre  $k$  qui se définissent par la relation :

$$\langle x^k \rangle = \int_0^{\infty} F(E,x) x^k dx \quad k=1,2,3,\dots$$

En prenant le premier moment  $m$  comme origine, les moments d'ordre  $k$  par rapport à  $m$  sont définis par :

$$\langle x^k \rangle_m = \int_0^{\infty} F(E,x) (x - \langle x \rangle)^k dx$$

$$\text{avec : } m = \langle x \rangle = \int_0^{\infty} F(E,x) x dx$$

- le moment d'ordre 1 est communément appelé parcours moyen projeté :  $\overline{R_p}$
- le second moment  $\overline{\Delta R_p}$  représente la déviation standard (ou *straggling*) par rapport à  $\overline{R_p}$
- les moments d'ordre 3 et 4 permettent de décrire encore plus finement la distribution. Ils représentent respectivement le coefficient de symétrie (*Skewness*) et le coefficient d'aplatissement (*Kurtosis*).

## Annexe D : La pulvérisation

### le phénomène de pulvérisation

Les pertes d'énergie élastiques, lors des chocs ions-atomes, sont nécessairement transférées aux particules rencontrées dans la cible. Une particule de la surface peut donc être extraite du matériau si l'énergie qui lui est transférée, est plus grande que son énergie de liaison avec les atomes de la cible et si l'angle de la collision est propice à son expulsion. Ce processus est appelé « pulvérisation physique ». Un autre type de pulvérisation peut s'ajouter lorsque les particules incidentes sont chimiquement actives (hydrogène, azote, oxygène, etc.). Ces particules peuvent former des molécules volatiles avec les atomes du matériau ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) et ainsi éroder chimiquement la surface de celui-ci. La somme de ces deux types de pulvérisation est mesurée à l'aide du taux de pulvérisation ( $Y$ ) qui est défini comme étant le nombre moyen d'atomes éjectés de la cible par rapport au nombre de particules incidentes.

### détermination du taux de pulvérisation

Certains programme de type Monte-Carlo comme Marlowe [Robinson 74], TRIM [Biersack 80], BABOUM [Abel 80], TRIMSP [Biersack 84] permettent d'obtenir le taux de pulvérisation physique des matériaux. Toutefois, ces programmes ne prennent généralement pas en compte la structure du matériau et reproduisent de façon trop grossière les résultats expérimentaux à basse énergie.

Que la pulvérisation soit un phénomène positif (nettoyage et gravure de surface, déposition de films minces, etc.) ou négatif (fusion), il est nécessaire de la quantifier de la façon la plus concise qui soit. Sigmund [Sigmund 81] a proposé un modèle qui permet dans de nombreux cas de déterminer avec une bonne précision le taux de pulvérisation physique. Cependant, dans le cas d'ions incidents légers, les expérimentations ont montré que son modèle surestimait l'énergie déposée lors des collisions multiples à la surface.

Eckstein et al. [Eckstein 93] ont répertorié les taux de pulvérisation en fonction de différents paramètres (ion incident, angle d'incidence, température) pour un certain nombre de matériaux utilisés (ou susceptibles d'être utilisés) comme *Plasma Facing Materials* dans les tokamaks. De ces mesures, des formules paramétriques ont été déduites.

Leurs données expérimentales ont été ajustées avec la formule de Bohdansky [Bohdansky 84] :

$$Y(E_0, \alpha = 0^0) = Q s_n(\varepsilon) \left( 1 - \left( \frac{E_{th}}{E_0} \right)^{2/3} \right) \left( 1 - \frac{E_{th}}{E_0} \right)^2 \quad (I)$$

$E_0$  étant l'énergie et  $\varepsilon$  l'énergie réduite de la particule et  $s_n$  la section efficace de pertes d'énergie nucléaires. Initialement  $s_n$  était une expression analytique basée sur le potentiel de Thomas-Fermi [Thomas 27, Fermi 28]. Toutefois, Eckstein et al. ont préféré utiliser le potentiel Kr - C qui reproduit de façon plus adéquate les pertes d'énergie nucléaires pour des énergies incidentes d'ions faibles.  $s_n^{Kr-C}$  et  $\varepsilon$  sont alors donnés par :

$$s_n^{K-r-c} = \frac{0,5 \ln(1 + 1,2288\varepsilon)}{\varepsilon + 0,1728\sqrt{\varepsilon} + 0,008\varepsilon^{0,1504}} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a_L}{Z_1 Z_2 e^2}$$

où  $Z_1$  et  $Z_2$  sont les numéros atomiques,  $M_1$  et  $M_2$  les masses du projectile et de la cible respectivement,  $e$  est la charge électronique et  $a_L$  est la distance d'écrantage de Lindhart.

$$a_L = \left( \frac{9\pi^2}{128} \right)^{1/3} a_B (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} = 0,4685 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \text{ \AA}$$

$a_L$  étant le rayon de Bohr

Les valeurs de  $Q$  et  $E_{th}$  sont les paramètres ayant permis d'ajuster les taux d'érosion calculés aux données expérimentales.

$$E_{th} = E_s \left[ 7,0 \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{-0,54} + 0,15 \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{1,12} \right]$$

$$\text{et} \quad Q E_s^{2/3} = 0,278 Z_1^{2/3} Z_2^{2/3} (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/3} \frac{M_1^{5/6} M_2^{1/6}}{M_1 + M_2}$$

$E_s$  étant l'énergie de liaison (en eV) de l'atome  $M_2$  à la surface du matériau.

Rappelons toutefois, que la formule (I) donne de bons résultats uniquement pour la pulvérisation physique pour des matériaux amorphes. Un calcul du taux de pulvérisation chimique nécessiterait de tenir compte de la réactivité des éléments considérés (et ce aux différentes températures) ainsi que de la structure du matériau. L'écart entre les données expérimentales obtenues par Eckstein et al. et les valeurs théoriques calculées avec (I) permet d'évaluer le taux d'érosion chimique.

*exemple : irradiation du graphite avec de l'oxygène de 3 keV à température ambiante*

taux de pulvérisation théorique (calculé avec (I)):  $Y(\text{théo.}) = 0,323$

taux de pulvérisation expérimental (d'après [Eckstein 93]):  $Y(\text{exp.}) = 1,125$

Le taux de pulvérisation théorique sous-estime nettement le taux de pulvérisation expérimental. En effet, la réactivité chimique du carbone avec l'oxygène (formation de composés volatils  $\text{CO}_x$ ) n'est pas prise en compte. Le taux d'érosion chimique est  $Y(\text{érosion}) \approx 1,125 - 0,323 = 0,802$

## Annexe E : Les différents tokamaks

Une vingtaine de tokamaks répartis en Europe, Amérique et Asie participent à l'effort mondial de recherche sur la fusion. La démonstration de l'utilisation de l'énergie thermonucléaire à des fins industrielles passe par un accroissement de la taille de ces réacteurs. Pour cette raison, les pays européens ont d'ores et déjà uni leurs efforts dans la construction et l'exploitation du tokamak JET (Joint European torus). Un pas supplémentaire devrait être franchi dans le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) où l'Europe (dont le Canada...), les Etats-Unis et la Russie construiraient un réacteur de taille nettement supérieure aux plus grands existant actuellement.

Trois tokamaks ont approché ou obtenu le régime du *break-even* (l'énergie de fusion produite, portée par les particules alpha et les neutrons, est égale à l'énergie nécessaire pour chauffer le plasma). Il s'agit de JET, TFTR et JT60. La taille de Tore-Supra est légèrement inférieure aux trois précédents, mais il présente des caractéristiques intéressantes qui lui permettent d'obtenir des temps de confinement particulièrement longs. Parmi les autres réacteurs, nous pouvons citer TEXTOR et ASDEX (Allemagne), DIII-D (Etats-Unis), TdV (Canada) ou encore JIPPU (Japon). Leurs caractéristiques ne leur permettent pas d'atteindre le régime du *break-even*, mais leur permettent d'approfondir certaines recherches spécifiques telles que l'interaction plasma-paroi, le développement des techniques de chauffage, etc. Dans les paragraphes suivants, nous trouverons une description de certains de ces tokamaks.

### Le JET (Joint European Torus) - Culham - Angleterre

Le JET est le fruit d'une collaboration européenne de grande envergure sous l'égide d'EURATOM. Le tore dans lequel est enfermé le plasma a un rayon moyen de 3 mètres. De ce fait, il est actuellement le plus grand tokamak existant.

Le JET a atteint les objectifs qui lui avaient été fixés lors de sa conception en 1975. Lors de différentes décharges plasma, des températures de l'ordre de 30 keV et des temps de confinement de l'énergie de 1,7 secondes ont été atteints. En novembre 1991, le temps de confinement de l'énergie lors de décharges D-T (89 % de deutérium et 11 % de tritium) a été de l'ordre de 2 secondes, durant lesquelles un pic de puissance délivrée de 1,7 MW a été observé [Bertolini 93]. De nouvelles décharges avec des mélanges 50/50 deutérium-tritium sont prévues en 1997. L'objectif est d'atteindre une puissance de fusion de 10 MW pendant quelques secondes..

### Le TFTR (Tokamak Fusion Test Reactor-), Université de Princeton (USA)

Du fait de la moins grande taille du tore, le temps de confinement de l'énergie reste inférieur à celui du JET. Cependant, ce tokamak détient le record actuel de puissance délivré. 6 MW de puissance de fusion pour une température de 30 keV ont été produits en décembre 1993 [Glanz 93].

### JT 60 (Large Tokamak Device), Japan Atomic Research Institut

Récemment, le régime du *break-even* a été atteint sur JT-60.

Tore-Supra, Cadarache (France)

Association EURATOM-CEA

Le champ magnétique toroïdal de Tore-Supra est créé par des bobines supraconductrices. Ceci permet d'obtenir des décharges de longues durées (de l'ordre de 120 secondes). L'apport technique de Tore-Supra sera très important dans la conception d'ITER qui devra fonctionner en champs continus.

TEXTOR (Torus Experiment for Technology Oriented Research), Jülich, Allemagne

Association EURATOM-Max-Planck Institut

Les dépôts par carbonisation, boration et siliconisation ont été initialement effectués sur les parois de TEXTOR.

TdeV (Tokamak de Varennes), Varennes, Québec, Canada

Le tokamak de Varennes est exploité par le Centre Canadien de Fusion Magnétique (CCFM) qui est une entreprise conjointe d'Hydro-Québec, de l'Énergie Atomique du Canada (EACL) et de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS). Il a été créé en 1986 pour regrouper les activités canadiennes de recherche en fusion par confinement magnétique.

Les domaines de recherche particulièrement privilégiés sont les suivants :

- étude de l'interaction plasma-paroi et caractérisation du plasma de bord,
- contrôle des impuretés dans le plasma,
- transport et équilibre du plasma central ,
- entraînement du courant et chauffage par ondes radiofréquence.

Projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), localisation inconnue

Le grand rayon du tore sera voisin de 6 mètres. Le plasma aura une largeur de 4,5 mètres dans le plan équatorial et une hauteur de 9 mètres. Une technique de chauffage délivrant une puissance de 100 MW (deux fois plus élevée à peine que celle de JET) devrait permettre d'élever la température centrale d'un plasma de densité égale à  $10^{20} \text{ m}^{-3}$  jusqu'à 10 keV avec un temps de confinement de 3 secondes. Les conditions d'ignition seraient alors atteintes. Ces conditions atteintes, il serait souhaitable que le réacteur fonctionne en régime continu. Le courant toroïdal devra alors être entretenu avec une technologie proche de celle développée sur Tore-Supra.

Lors de son régime de fonctionnement, certaines difficultés devraient apparaître. Citons brièvement les problèmes liés à :

- l'évacuation de l'hélium produit par les réactions de fusion.
- l'accumulation des impuretés au centre du plasma.
- l'extraction du tritium de la couverture.
- l'activation des parois par les neutrons.
- l'apparition de *disruptions*

Un bon confinement du plasma étant nécessaire, ces problèmes devront être résolus.

## Références des Annexes

- Abel G., Ross G. G., Terreault B. et Labrie J. P., Nucl. Instr. and Method. 170 (1980) 171
- E. Bertolini and the Jet Team, in « The Jet Project :Progress toward a Tokamak Thermonuclear Reactor », JET-P(1993)02
- Biersack J. P. et Haggmark L. C., Nucl. Inst. and Metho. 174 (1980) 257
- Biersack J. P. et Eckstein W., Appl. Phys. 34 (1984) 73
- Bohdansky J., Nucl. Inst. and Metho. B2 (1984) 587
- Doyle B. L. et Percy P. S., Appl. Phys. Lett. Vol. 34 (1979) 811
- Eckstein W., Garcia-Rosales C., Roth J. et Ottenberger W., Sputtering Data, IPP 9/82 February 1993, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik
- Fermi E., Z. Phys. 48 (1928) 73
- Glanz J., Science 262 (1993) 1966
- L'Ecuyer J. et al., J. Appl. Phys. Vol. 47 (1976) 881
- Robinson M. T. et Torrens I. M., Phys. Rev. B9 (1974) 5008
- Ross G. G. et al., J. of Nucl. Mater. 128-129 (1984) 730
- Ross G. G. et Leblanc L., Nucl. Inst. and Method. B62 (1992) 484
- Roux B. et al., Vacuum, 46, 7 (1995) 629
- Sigmund P., *Sputtering by Particle Bombardment I*, Topics in Applied physics, Vol. 47 (Springer, Berlin, Heidelberg 1981)
- Terreault B., Nuclear Fusion, Vol. 32, 7 (1992)
- Thomas L. H., Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542
- Tirira J. et Bodart F., Nucl. Inst. and Meth. B74 (1993) 496
- Ziegler J. F., Biersack J. P. et Littmark U., *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford (1985)



NOM : <b>BARBIER</b> (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)		DATE de SOUTENANCE	
Prénoms : <b>Gauzelin</b>		<b>10 Avril 1997</b>	
TITRE :  <b>Étude du comportement de l'hydrogène dans des matériaux amorphes hydrogénés de type a-C:H et a-SiC:H devant faire face au plasma des réacteurs à fusion</b>			
NATURE :		Numéro d'ordre : <b>1057-97</b>	
DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR-INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Spécialité :		<b>Physique Nucléaire/ Physique des Matériaux</b>	
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis			CLASSE :
RESUME : <p>Les matériaux faisant face au plasma des réacteurs à fusion expérimentaux (tokamaks) sont soumis à de multiples contraintes (irradiation, fortes températures). L'érosion (par pulvérisation ou érosion chimique) ainsi que le recyclage de l'hydrogène de ces matériaux affectent la qualité du plasma et par là même la qualité du fonctionnement des tokamaks.</p> <p>Dans un premier temps, nous détaillerons les multiples interactions entre les matériaux (ou parois) et le plasma. Nous verrons que ces interactions et les effets qui en découlent sont, en grande partie, liées à la nature chimique et physique du matériau des parois.</p> <p>Afin d'améliorer les performances, nous avons sélectionné deux matériaux amorphes hydrogénés a-C:H et a-SiC:H pour leur utilisation comme matériau devant faire face au plasma. Dans le but de limiter le refroidissement du plasma, ces matériaux ont été implantés en lithium puis irradiés en deutérium pour étudier le recyclage de l'hydrogène.</p> <p>Les résultats obtenus, par différents moyens spectroscopiques, montrent deux possibilités d'amélioration du cycle utile du tokamak ; l'implantation de lithium et l'utilisation d'un substrat a-SiC:H améliorant la fixation de l'hydrogène.</p> <p>Afin de compléter l'approche expérimentale, nous avons étudié la désorption thermique de ces matériaux. Les courbes de désorption indiquent que la fixation de l'hydrogène est nettement plus efficace dans a-SiC:H que dans a-C:H. L'ensemble des études sur échantillons a été confirmé par une expérience en conditions réelles en exposant des matériaux des deux types au tokamak de Varennes (Canada). Une modélisation du comportement de l'hydrogène sous ces différentes contraintes a été entreprise.</p>			
MOTS-CLES : <b>Matériaux amorphes hydrogénés - Hydrogène - Caractérisation - Diffusion - Implantation ionique - Lithium - Irradiation - Réacteur à fusion</b>			
Laboratoire(s) de recherches : <b>Institut de Physique Nucléaire - UCBLyon I en collaboration avec l'INRS - Énergie et Matériaux (Varennes, Canada)</b>			
Directeur de recherches : <b>Chevarier Alain</b>			
Président du jury : <b>Remillieux Joseph</b>			
Composition du jury : <b>M. Charbonnier, N. Millard-Pinard, P. Trocellier, G. G. Ross, A. Chevarier, E. Gauthier</b>		<b>117 pages</b>	

