



**HAL**  
open science

# Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène

Pierre-Emile Lhuillier

► **To cite this version:**

Pierre-Emile Lhuillier. Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène. Autre. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT : 2010ORLE2032 . tel-00587482

**HAL Id: tel-00587482**

**<https://theses.hal.science/tel-00587482>**

Submitted on 20 Apr 2011

**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.



**UNIVERSITÉ D'ORLÉANS**



**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux :  
Haute Température et Irradiation

**THÈSE** présentée par :  
**Pierre-Emile LHUILLIER**

soutenue le : **10 novembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**  
Discipline : Physique des Matériaux

**Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène**

**THÈSE dirigée par :**  
**M.-F. BARTHE**

Chargée de recherche H.D.R., CNRS, Orléans

**RAPPORTEURS :**  
**C. BECQUART**  
**S. BOUFFARD**

Professeur, ENSCL, Lille  
Directeur de recherche, CIMAP, Cern

---

**JURY :**

**P. HENNEQUIN**  
**A. AL MAZOUZI**  
**P. MAGAUD**  
**M. ELDRUP**  
**P. BRAULT**

Directrice de recherche, CNRS, Palaiseau  
Ingénieur-Chercheur, EDF R&D  
Docteur, Ingénieur, CEA, Cadarache  
Senior Scientist, Risø, Denmark  
Directeur de recherche, CNRS, Orléans







## Remerciements

Je remercie tout d'abord sincèrement Marie-France BARTHE qui a encadré et inspiré cette thèse, et avec qui s'est établi un dialogue et des discussions, parfois vifs, mais toujours enrichissants.

Je souhaite également adresser mes remerciements à Charlotte BECQUART et Serge BOUFFARD qui m'ont fait l'honneur d'assumer la charge de rapporteurs.

Je remercie également Pascale HENNEQUIN, Philippe MAGAUD, Morten ELDRUP, Abderrahim AL MAZOUZI et Pascal BRAULT d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Pierre-DESGARDIN pour sa disponibilité, ses conseils avisés, et ses connaissances sur la spectroscopie d'annihilation des positons ainsi que Thierry SAUVAGE pour son aide sur les expériences de NRA et pour le regard critique qu'il a su apporter à mes expérimentations.

Je remercie également Robin SCHEAUBLIN, Eugenia MINIKUS et Julijana KRBANJEVIC pour m'avoir accueilli au CRPP (Paul Scherrer Institut, Suisse) et pour m'avoir permis de réaliser des observations au Microscope Electronique à Transmission.

Je remercie chaleureusement Virginie MOINEAU et Blandine COURTOIS pour leur aide incomparable et le temps qu'elles ont consacré aux expérimentations de cette thèse.

J'adresse ma gratitude envers les équipes de recherche des laboratoires en charges des dispositifs JANNUS de Saclay et PLEPS de Munich, pour le support technique qu'elles m'ont apporté.

Je remercie également Anne-Lise THOMANN, Tayeb BELHABIB, Pascal BRAULT et l'ensemble des personnels du GREMI ayant contribué aux implantations d'hélium à basse énergie.

J'adresse également un clin d'œil amical et reconnaissant à Mr DEMOULIN, professeur de physique au collège G. Brassens de Montmédy, pour avoir contribué à insuffler chez moi la passion de la physique.

Un grand merci, à mes amis thésards et post-doctorants, à tous les membres du CEMHTI Cyclotron,... et aux « Irradiés ». Chacun d'eux a participé à faire de mon séjour au CEMHTI, une expérience enrichissante et agréable, dans une ambiance chaleureuse.

Enfin, je dédie ce travail à Adeline, qui m'a toujours apporté un soutien sans faille, ainsi qu'à toute ma famille qui m'a donné l'envie et la motivation pour mener ce travail.



# Tables des matières

Introduction générale .....	11
I. Synthèse bibliographique	
1. Contexte : les réacteurs à fusion thermonucléaire .....	14
2. Les propriétés de l'hélium et des défauts ponctuels dans le tungstène.....	28
3. Conclusion .....	45
II. Techniques expérimentales	
1. Description des échantillons .....	48
2. Spectroscopie d'annihilation des positons (PAS) .....	52
3. Analyse par Réaction Nucléaire (NRA) .....	80
4. Techniques d'implantation et d'irradiation .....	83
III. Création et comportement des défauts lacunaires dans le tungstène	
1. Elimination des défauts natifs et évolution de la microstructure.....	88
2. Défauts lacunaires induits par implantation / irradiation.....	100
3. Conclusion .....	144
IV. Comportement de l'hélium dans le tungstène	
1. Implantation à basse énergie : rétention de l'hélium et stades précoces de nucléation .....	146
2. Migration, désorption et précipitation de l'hélium implanté à moyenne énergie .....	162
3. Comportement de l'hélium implanté à haute énergie .....	175
4. Synthèse .....	193
Conclusion générale.....	195
Références.....	200
Annexes.....	208



## Remarque sur les notations

Nous tenons à faire remarquer que bien que ce travail soit rédigé en français, les figures et diagrammes sont annotés en anglais. En effet, une partie des figures incluses dans ce travail sont extraites de publications en langue anglaise, et il nous a paru plus commode de conserver l'anglais dans les figures. En outre, les techniques expérimentales sont désignées par leur acronyme anglais car il s'agit de la forme la plus usitée pour désigner une technique expérimentale.

## Liste des acronymes

DB-PAS	Doppler Broadening Positron Annihilation Spectroscopy
DIADDEHEM	DIspositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'HElium dans les Matériaux
ELM	Edge Localised Mode
IFMIF	International Fusion Material Irradiation Facility
ITER	<i>International Thermonuclear Experimental Reactor</i>
JANNUS	Jummalage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation Joint Accelerators for Nanosciences and Nuclear Simulation
JET	Joint European Torus
NEPOMUC	NEutron-induced Positron source in MUniCh
NRA	Nuclear Reaction Analysis
OKMC	Object Kinetic Monte Carlo
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy
PAS	Positron Annihilation Spectroscopy
PKA	Primary Knock-on Atom
PLEPS	Pulsed Low Energy Positron System
SEM	Scanning Electron Microscope
SIA	Self Interstitial Atom
SRIM	Stopping and Ranging of Ion in Matter
TEM	Transmission Electron Microscope
TOKAMAK	<i>тороидальная камера с магнитными катушками</i> (chambre toroïdale à bobines magnétiques)
TRIM	TRansport of Ion in Matter
VEPFIT	Variable Energy Positron FIT



# Introduction générale

Dans la perspective d'un appauvrissement des ressources énergétiques mondiales et face au changement climatique qui impose de réduire les émissions de gaz à effet de serre, l'énergie nucléaire par fusion thermonucléaire laisse entrevoir des potentialités prodigieuses qui pourraient, à long terme, mettre l'humanité à l'abri du besoin énergétique pour plusieurs millénaires.

Cependant, la fusion thermonucléaire n'est qu'à l'aurore de son développement technologique. Dans la voie des réacteurs à fusion thermonucléaire par confinement magnétique un projet international, ITER, doit démontrer la maîtrise de la fusion thermonucléaire, avant d'envisager le premier prototype électrogène industriel, DEMO. Pour arriver à cet objectif, un grand nombre de verrous technologiques devront être levés, parmi lesquels les problématiques liées aux comportements et à la tenue des matériaux dans un environnement de réacteur à fusion.

Dans ce contexte, le tungstène, métal réfractaire à haut point de fusion, est actuellement le candidat privilégié pour constituer le matériau de première paroi du divertor d'ITER. Ce composant essentiel du réacteur a pour fonction d'évacuer les cendres du milieu réactionnel. C'est donc l'élément du réacteur qui est soumis aux contraintes les plus extrêmes. Ainsi, le tungstène subirait une irradiation neutronique intense qui provoque l'endommagement du matériau et la création de déplacements atomiques. En outre, le tungstène doit supporter le bombardement ionique intense des particules du plasma où s'opèrent les réactions de fusion. Les noyaux atomiques légers présents dans le plasma s'implantent donc dans le tungstène et peuvent mettre en péril les propriétés thermomécaniques du matériau. Ces sollicitations introduisent des défauts et des atomes d'hélium qui sont susceptibles de dégrader le tungstène en provoquant, entre autre, gonflement, fragilisation, cloquage.

L'étude du comportement du tungstène dans cet environnement est donc un enjeu crucial de la recherche sur les matériaux pour les futurs réacteurs à fusion.

Les études traitant cette problématique peuvent être séparées en 2 groupes suivant l'orientation méthodologique qu'elles empruntent. Une partie des études sur ce sujet traite des conséquences sur le tungstène de sollicitations (irradiation, bombardement ionique, flux de chaleur) proches de celles rencontrées dans les futurs réacteurs. Le second axe méthodologique envisage de modéliser le comportement du tungstène en couplant des outils de simulations numériques à des données expérimentales sur les propriétés fondamentales du matériau à l'échelle atomique. L'étude présentée ici s'inscrit dans cette dernière démarche.

C'est pour répondre à cette problématique que ce travail de thèse a été mené. Elle vise à l'étude expérimentale du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène.

Ce travail se décompose en 4 volets.

Le premier chapitre rappelle le contexte des réacteurs à fusion thermonucléaire et en particulier la filière par confinement magnétique, dite filière TOKAMAK. Un exposé des sollicitations subies par les matériaux, et en particulier par le tungstène, dans les réacteurs à fusion est proposé. Ce chapitre dresse enfin un bilan des données concernant le comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène disponibles dans la littérature.

Un second chapitre expose l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Nous nous sommes attachés à décrire en détails les techniques de caractérisation des défauts par spectroscopie d'annihilation des positons par élargissement Doppler et par temps de vie. La caractérisation de l'hélium par analyse par réaction nucléaire est également présentée ainsi que les différentes techniques expérimentales d'implantation ou d'irradiation utilisées.

Le troisième chapitre présente l'axe concernant l'étude expérimentale des défauts ponctuels dans le tungstène. Cette partie traite tout d'abord de l'élimination des défauts initialement présents et des conséquences des traitements de préparation sur la microstructure. Ensuite l'exposé porte sur l'étude de la nature et du comportement thermique des défauts ponctuels. Une large gamme de conditions d'implantation ou d'irradiation est investiguée et permet d'identifier des défauts de natures différentes.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement de l'hélium dans le tungstène. L'hélium a été introduit dans le matériau dans différentes conditions et son devenir a été étudié en fonction de la température. Grâce à des analyses couplées de microscopie électronique à transmission, d'analyse par réaction nucléaire et de spectroscopie d'annihilation des positons, les domaines d'occurrence des phénomènes de migration et de nucléation de l'hélium ont été mis en évidence. Ce qui nous a permis de préciser l'origine de la compétition entre précipitation et désorption de l'hélium.

Enfin une conclusion générale permet de dresser une synthèse des principaux résultats obtenus.

Chapitre I :

## **Synthèse bibliographique**

### **Le comportement du tungstène dans les réacteurs à fusion thermonucléaire.**

1.	Contexte : les réacteurs à fusion thermonucléaire .....	14
1.1.	La fusion thermonucléaire .....	14
1.2.	Les réacteurs à fusion magnétique contrôlée .....	16
1.3.	Les sollicitations des matériaux dans les réacteurs à fusion .....	20
2.	Les propriétés de l'hélium et des défauts ponctuels dans le tungstène .....	28
2.1.	Généralités sur le tungstène .....	28
2.2.	Propriétés et comportement des défauts dans le tungstène .....	31
2.3.	Propriétés et comportement de l'hélium dans le tungstène .....	37
3.	Conclusion .....	45

Ce chapitre présente tout d'abord le contexte général de l'étude. Ainsi les concepts généraux de la fusion thermonucléaire et des réacteurs à fusion sont rappelés. Ceci permet d'appréhender les enjeux concernant les sollicitations des matériaux dans les réacteurs à fusion et en particulier les contraintes appliquées au tungstène. Ensuite, cette synthèse bibliographique s'attache à fournir les données expérimentales et théoriques ainsi que les concepts nécessaires à la compréhension de la suite de l'étude sur les propriétés et le comportement de l'hélium et des défauts dans le tungstène.

## 1. Contexte : les réacteurs à fusion thermonucléaire

### 1.1. La fusion thermonucléaire

La fusion thermonucléaire est à l'œuvre dans la plupart des étoiles. Les réactions de fusion ont lieu lorsque deux noyaux atomiques s'approchent suffisamment pour que la force d'interaction nucléaire responsable de la cohésion des noyaux soit supérieure à la répulsion coulombienne. Pour franchir cette barrière énergétique, il faut communiquer aux noyaux une énergie cinétique très élevée. Dans les étoiles, ces conditions sont réunies pour que s'opèrent des réactions de fusion thermonucléaire entre les noyaux d'hydrogène. La pression ( $\sim 2,2 \times 10^4$  GPa) et la température ( $\sim 15 \times 10^6$  K) extrêmes qui règnent au cœur des étoiles comme le soleil permet d'initier les réactions de fusion qui fournissent leur énergie aux étoiles et les font briller. La fusion de noyaux de masse atomique inférieure à 56 (Fe) entraîne une forte libération d'énergie. C'est cette propriété qui est mise à profit dans les réacteurs à fusion pour produire de l'énergie. Le choix de la réaction de fusion utilisée dans les futurs réacteurs repose sur un compromis entre d'une part, un dégagement énergétique maximal consécutif à la réaction et d'autre part, une section efficace maximale permettant un taux de réaction optimal. Parmi les réactions de fusion entre noyaux légers, la fusion du deutérium et du tritium (réaction I.1) ci-dessous) est une de celles qui produit le plus grand dégagement énergétique. En outre, c'est la réaction qui présente la plus grande section efficace.



C'est la réaction qui présente la section efficace la plus grande (voir [figure 1](#)). L'énergie dégagée lors de cette réaction est portée par les produits de fusion. La particule alpha émise porte une énergie de 3,5 MeV et le neutron 14,1 MeV [3]. Aux températures requises pour atteindre la fusion thermonucléaire, le milieu réactionnel est sous forme de plasma.

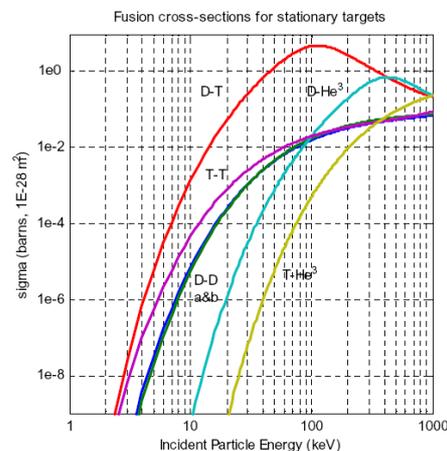


Figure 1 : Section Efficace des réactions de fusion entre les ions légers D, T et  ${}^3\text{He}$  en fonction de l'énergie des particules incidentes, d'après [4].

Les prémices des recherches sur la fusion se retrouvent dès 1920 avec le physicien Aston qui mesure le défaut de masse de l'hélium, c'est-à-dire la quantité d'énergie libérée par la création d'un noyau d'hélium à partir de noyaux plus légers. Le premier prototype de réacteur à fusion date quant à lui de 1946 et fut proposé par Blakman et Thomson[5]. L'ensemble des conditions que le cœur d'un réacteur à fusion doit remplir pour fonctionner de manière permanente est connu sous le nom de critère de Lawson. Il peut se résumer en une relation numérique comportant la densité  $n$  du plasma et le temps de confinement  $\tau$  de l'énergie. Ce temps correspond au temps caractéristique de décroissance de l'énergie du milieu réactionnel en l'absence de toute source de puissance extérieure. Le critère de Lawson peut s'exprimer [6, 7]:

$$n\tau \cong 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s} \quad \text{I.2}$$

L'une des voies possibles pour remplir ce critère est de se placer dans des conditions de densité faible, et donc de pression relativement faible, et avec un confinement énergétique important, donc un temps de décroissance de l'énergie long. Dans ce cas, le milieu réactionnel doit être maintenu dans les conditions du critère de Lawson pendant un temps relativement long, de l'ordre de la seconde. Or le milieu réactionnel doit être porté à une température de l'ordre de  $\sim 20$  keV soit plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de millions de K. Dans ces conditions, aucun matériau ne peut confiner le milieu réactionnel. Le plasma doit donc être confiné à l'aide de champs magnétiques, c'est le confinement magnétique ou fusion magnétique contrôlée.

Si elle était maîtrisée, la fusion thermonucléaire permettrait de produire de l'électricité en grande quantité. Avec la réaction deutérium – tritium, les ressources utilisées par la fusion sont limitées par la production de tritium. Cet élément radioactif de courte période radioactive – 12,32 ans – doit en effet être produit in situ à partir du lithium [8] par capture de neutrons sur une couverture tritigène [9] contenant du  ${}^6\text{Li}$  (isotope naturel du lithium d'abondance naturelle 7,59 % [10]).



Avec les ressources actuellement connues de lithium, les ressources en combustibles représentent 250 à 600 années [8] de production énergétique mondiale. A titre de comparaison, le contenu en  ${}^6\text{Li}$  de 250 g de minerai classique contenant du lithium et le contenu en deutérium de 21 g d'eau de mer permet de produire l'énergie équivalente aux besoins moyens d'une famille occidentale pendant 1 an [11]. En imaginant que dans l'avenir, la réaction deutérium – deutérium (ne mettant en œuvre que le deutérium, très largement disponible sur Terre) pourrait être utilisée, c'est plusieurs MILLIONS d'années de ressources en combustible qui seraient disponibles pour la fusion.

Cette voie de production d'énergie grâce à la fusion thermonucléaire présente de très nombreux avantages en termes de déchets car les produits de la réaction (des noyaux alpha) sont des isotopes non radioactifs. Un réacteur à fusion de 1 GW produirait environ 250 kg de  ${}^4\text{He}$  par an, ce qui doit être comparé aux  $\sim 7 \times 10^9$  kg de  $\text{CO}_2$  relâchés par une centrale thermique à charbon en 1 an. En outre, les seules matières radioactives engendrées par le fonctionnement d'un réacteur nucléaire proviendraient de l'activation des matériaux de structure par le bombardement neutronique et du tritium implanté et piégé dans les matériaux de couverture. Les matériaux activés par l'irradiation neutronique sont principalement des isotopes à courte période et il a été calculé que l'activité totale

des matières activées devraient décroître de 4 ordres de grandeurs en 100 ans. Ce qui place le niveau de radioactivité en-dessous du seuil acceptable pour le recyclage des matériaux [11].

## 1.2. Les réacteurs à fusion magnétique contrôlée

### 1.2.1. La configuration TOKAMAK

Parmi les configurations de réacteurs à confinement magnétique, la configuration TOKAMAK (acronyme russe pour chambre toroïdale à bobines magnétiques, *тороидальная камера с магнитными катушками*) est l'architecture de réacteur à fusion la plus développée actuellement. Dans les tokamaks, le plasma de fusion est confiné dans un champ magnétique toroïdal hélicoïdal. La composante toroïdale du champ magnétique est générée par un ensemble de bobines qui forment un solénoïde toroïdal (bobines rouges de la figure 2). L'hélicité des lignes de champ magnétique est ensuite créée en ajoutant une composante de champ magnétique poloïdale. La particularité des tokamaks réside dans le fait que cette composante poloïdale du champ magnétique est créée par induction entre un bobinage central, le solénoïde central (bobinage bleu de la figure 2), et la spire de courant constituée par le plasma lui-même.

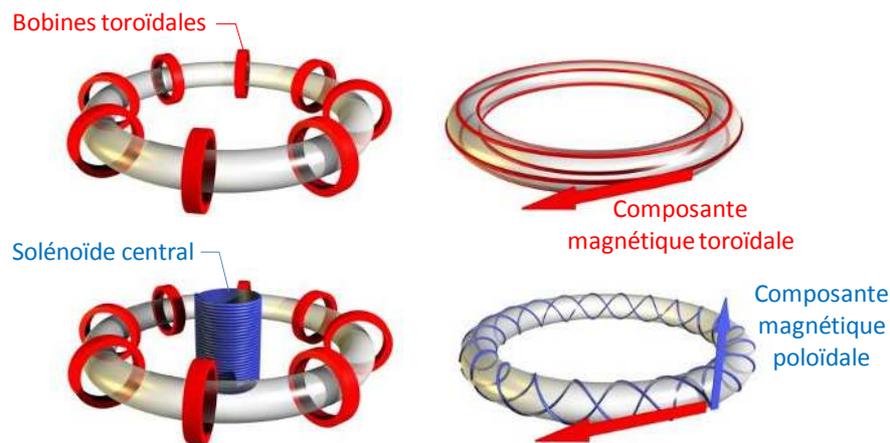


Figure 2 : Schéma des dispositifs magnétiques principaux de la configuration TOKAMAK (à gauche) et représentation schématique des lignes de champs magnétiques résultantes (à droite)

On compte actuellement une dizaine de tokamaks en activité dans le monde, dont les trois plus avancés sont les tokamaks anglais *JET*, français *Tore Supra* et japonais *JT60*.

### 1.2.2. Le réacteur ITER

Le futur réacteur ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), dont la construction a commencé à Cadarache, Bouches-du-Rhône en 2009, a pour but de démontrer la maîtrise technique de la fusion contrôlée par confinement magnétique pour le développement des futurs prototypes industriels. ITER va notamment rassembler l'ensemble des innovations technologiques des différents tokamaks actuels. Les principales caractéristiques d'ITER sont résumées dans le [tableau 1](#) et sont comparées à celles du tokamak JET qui est, en 2010, le plus grand et le plus puissant tokamak en fonctionnement. Outre la puissance nominale de 500 MW que devrait atteindre ITER, son objectif principal est d'atteindre le régime de fonctionnement où la majeure partie de l'énergie thermique

injectée dans le plasma provient des réactions de fusion elles-mêmes (principalement de l'énergie des particules  $\alpha$ ). Les régimes de fonctionnement d'un tokamak sont déterminés par le facteur d'amplification  $Q$ , qui se définit comme le rapport de la puissance apportée au plasma par les réactions de fusion sur la puissance apportée par les moyens de chauffage extérieurs. ITER doit donc atteindre un facteur d'amplification supérieur à 10, où les pertes thermiques sont complètement compensées par l'apport des réactions de fusion et la réaction s'auto-entretient, c'est l'ignition.

Dans la perspective de l'industrialisation de la production d'énergie par fusion thermonucléaire, le réacteur prototype successeur d'ITER est déjà à l'étude par la communauté scientifique internationale. Le but du réacteur serait de démontrer la faisabilité technique d'un réacteur électrogène à visées industrielles. Un des principaux enjeux du développement de DEMO réside dans le fonctionnement quasi continu du réacteur.

Tableau 1 : Principales caractéristiques techniques et objectifs d'ITER [Source CEA web] et du tokamak JET (Culham, UK)

CARACTERISTIQUES		JET 	ITER 
Grand rayon du plasma	<i>m</i>	3	3,21
Petit rayon	<i>m</i>	1,25	2
Volume de plasma	<i>m</i> <sup>3</sup>	155	837
Courant plasma	<i>MA</i>	5-7	15
Champ magnétique	<i>T</i>	3,4	5,3
Durée des chocs plasma	<i>s</i>	~ 10	> 300
Type de plasma		D-D & D-T	D-T
Puissance thermonucléaire	<i>MW</i>	10	500
Facteur d'amplification $Q$		~ 1	> 10

### 1.2.3. Le divertor : un composant critique

A l'instar des conditions dans les réacteurs nucléaires classiques, le cœur d'un réacteur à fusion thermonucléaire fournit des conditions extrêmes pour les matériaux qui le composent. Non seulement les matériaux subissent des agressions sévères qu'ils doivent supporter mais ils doivent également remplir des conditions particulières pour être opérationnels en réacteur à fusion.

Dans un environnement de réacteur à fusion les matériaux doivent avoir un comportement compatible avec le fonctionnement du réacteur. En tout premier lieu, les matériaux doivent présenter un faible taux d'érosion vis à vis du plasma. En effet, les impuretés qui pénètrent dans le plasma ont un impact fort sur le contenu énergétique du plasma et les particules chargées créées dissipent l'énergie du plasma par rayonnement Bremsstrahlung. L'introduction d'impuretés dans le plasma a donc tendance à « refroidir » celui-ci et donc à pénaliser les performances du réacteur. Il faut donc limiter au maximum l'introduction de particules provenant des matériaux des parois dans le plasma. Ensuite, les matériaux doivent présenter une bonne conductivité thermique afin de pouvoir extraire l'énergie qu'ils reçoivent. Les PFM (*Plasma Facing Materials*) doivent également supporter les conditions d'irradiation intense et en particulier l'irradiation par les neutrons de 14 MeV issus de la réaction deutérium – tritium. En outre, les matériaux de paroi doivent avoir un faible taux de rétention des isotopes de l'hydrogène. En effet, pour des raisons de sécurité et de sûreté nucléaire, la quantité de tritium contenu dans le réacteur est limitée à 3 kg [12]. Le tritium résiduel contenu dans le réacteur se trouvera sous forme implantée dans les matériaux de premières parois. La quantité de tritium restant dans le réacteur doit donc être minimisée en choisissant des matériaux qui retiennent peu les isotopes de l'hydrogène. Enfin l'irradiation neutronique va engendrer l'activation et l'endommagement des matériaux de structure du réacteur. Ceci peut conduire à l'accumulation de grande quantité de matière radioactive qu'il faut limiter. Il faut donc que les matériaux de structure présentent une faible activation sous irradiation neutronique.

Le divertor est un des composants essentiels du réacteur. Le divertor se situe en bas de l'enceinte à vide ([figure 3](#)) et a pour fonction de permettre l'élimination des particules d'hélium et des impuretés ainsi que d'évacuer l'énergie des particules alpha. Le divertor se situe juste au-dessous du point où les lignes de champ magnétique se croisent (donc où le champ magnétique s'annule), appelé point X ([figure 3.c](#)). Le divertor comporte trois cibles qui interceptent les lignes de champ magnétique et qui reçoivent le flux de particules provenant du plasma. Pendant le bombardement sur les cibles, l'énergie cinétique des particules du plasma est transformée en chaleur. La chaleur est ensuite évacuée par le système de refroidissement actif du divertor.

Parmi les matériaux susceptibles de supporter de telles contraintes, le tungstène a été sélectionné comme candidat privilégié pour les cibles du divertor. A l'heure actuelle, les prototypes de cible en tungstène [13] pour le divertor d'ITER sont fabriqués dans un alliage de tungstène contenant 1% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  [14] afin de lui conférer de bonnes propriétés de mise en forme.

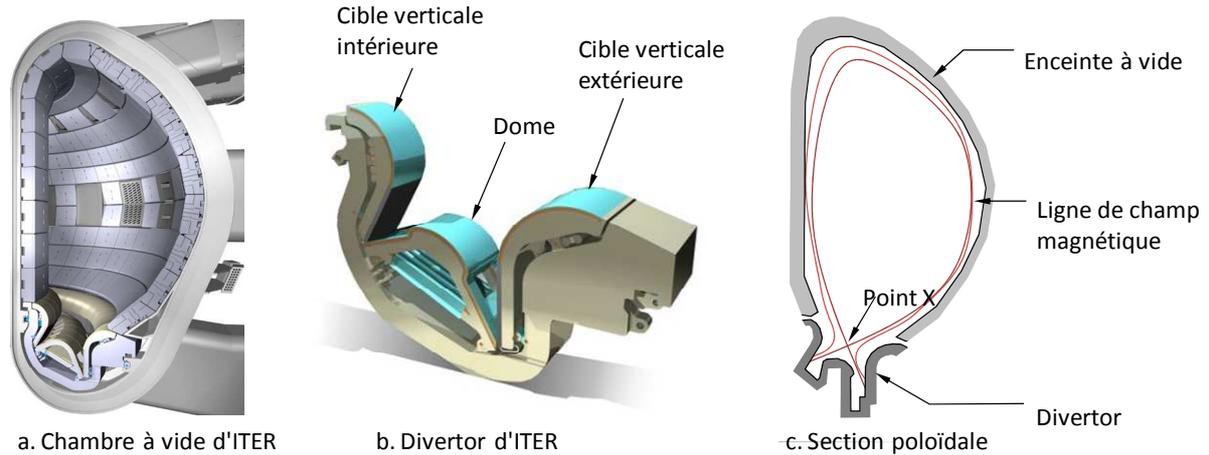


Figure 3 : a) Intérieur de la chambre à vide d'ITER (source [www.iter.org](http://www.iter.org)) et b) Élément du divertor d'ITER (source [www.efda.org](http://www.efda.org)). Les zones en bleu représentent les parties qui seront en W. c) Schéma d'une section poloïdale du tokamak ITER avec la configuration magnétique à point X.

Ainsi le tungstène a été choisi pour ces propriétés thermiques et son comportement vis-à-vis du bombardement ionique. Cependant, un enjeu critique de l'utilisation du tungstène réside dans ces propriétés mécaniques. Bien que le tungstène présente un module d'Young particulièrement élevé (~411 GPa contre ~210 GPa pour Fe), c'est également un matériau particulièrement fragile, dont la température de transition fragile-ductile est nettement au-dessus de la température ambiante. Pendant les phases de fonctionnement du réacteur, le tungstène va subir des agressions qui vont progressivement dégrader ses propriétés mécaniques et thermo-physiques. Or pour assurer le fonctionnement pérenne du réacteur, ces propriétés doivent être maintenues à un niveau acceptable pendant un temps raisonnable. Un des enjeux de la recherche sur le tungstène consiste à prévoir la durée de vie des composants en tungstène, notamment pour prévoir et améliorer leur taux de remplacement dans les futurs réacteurs à fusion thermonucléaire.

### 1.3. Les sollicitations des matériaux dans les réacteurs à fusion

Les matériaux de première paroi de l'enceinte à vide des réacteurs à fusion seront soumis à des conditions extrêmes. Notamment, une intense irradiation et un bombardement constant par les particules du plasma. Couplés à un très fort flux de chaleur, ces phénomènes endommagent les matériaux, peuvent modifier leur structure et détériorer de manière considérable leur propriétés.

Dans un environnement de réacteur à fusion magnétique contrôlée, les matériaux de l'enceinte du réacteur sont soumis à deux régimes d'irradiation très différents. D'une part, le divertor subit des agressions de surface causées par le bombardement ionique des particules du plasma. D'autre part, les matériaux de structure sont irradiés sur une grande profondeur par les neutrons de 14 MeV. Dans la suite, les contraintes auxquelles sera soumis le tungstène dans le divertor d'ITER sont présentées.

#### 1.3.1. Flux de chaleur et haute température

Dans ITER, la configuration magnétique à point X permet le drainage des particules vers les cibles du divertor. L'énergie portée par les particules  $\alpha$  est donc communiquée aux parties du divertor qui interceptent les lignes de champ magnétique. La puissance surfacique transférée au matériau des cibles du divertor est de l'ordre de 5 à 10 MW/m<sup>2</sup> en fonctionnement normal. Le dépôt d'énergie sera évacué par un système de refroidissement actif intégré dans la structure du divertor. En fonctionnement normal, les cibles du divertor pourront atteindre une température entre ~780 K et 1720 K [15, 16].

Des événements transitoires peuvent ponctuellement amener le flux de puissance surfacique reçu par le divertor à plus de 20 MW/m<sup>2</sup>. Tout l'enjeu est de configurer la machine et de limiter l'apparition des événements exceptionnels (disruptions, ELMs,...) pour que la température des cibles du divertor ne dépasse pas la température de fusion des matériaux. Les ELMs (*Edge Localised Mode*) sont parmi les événements les plus dommageables pour les cibles du divertor et sont dus à une perturbation transitoire du confinement du plasma qui entraîne une brusque augmentation du flux de particules sur le divertor. Les ELMs ont une durée typique de l'ordre de 0,5 ms [17] et les plus critiques peuvent entraîner un dépôt d'énergie de 1MJ/m<sup>2</sup> pendant ~0,3 à 0,6 ms [18]. La conductivité thermique et le refroidissement actif sont alors insuffisants pour maintenir la température des cibles en tungstène en dessous de la température de fusion. Face à ces contraintes, les efforts se concentrent sur l'établissement de scénarios de confinement qui limitent la fréquence et l'intensité des ELMs.

Dans ITER, le tungstène subira des charges thermiques très élevées et répétées, notamment durant les événements accidentels (ELMs, disruptions,...). Ces chocs thermiques peuvent avoir des conséquences dramatiques sur la tenue mécanique du tungstène. Wittlich et al [18] ont notamment étudié la formation de fractures dans le tungstène soumis à des chocs thermiques. Le tungstène soumis à une répétition de 100 charges thermiques de 0,2 MJ/m<sup>2</sup> pendant 500  $\mu$ s montre l'initiation de fractures à la surface du matériau (figure 4). De même après la même séquence de charge thermique à 1 MJ/m<sup>2</sup>, la surface du tungstène a partiellement fondu et des fractures de plusieurs millimètres se développent (figure 4). Il a été identifié que les fractures s'initiant dans les premiers chocs thermiques sont principalement dues à la fragilité du matériau. Les fractures secondaires qui se développent après un grand nombre de chocs thermiques sont dues à l'endommagement du

matériau par phénomène de fatigue. Il faut noter que l'apparition de telles fractures est particulièrement problématique si les fractures sont parallèles à la surface du composant. Dans ce cas, le développement des fractures peut conduire à la rupture du matériau et à l'évacuation d'un fragment de tungstène dans le plasma.

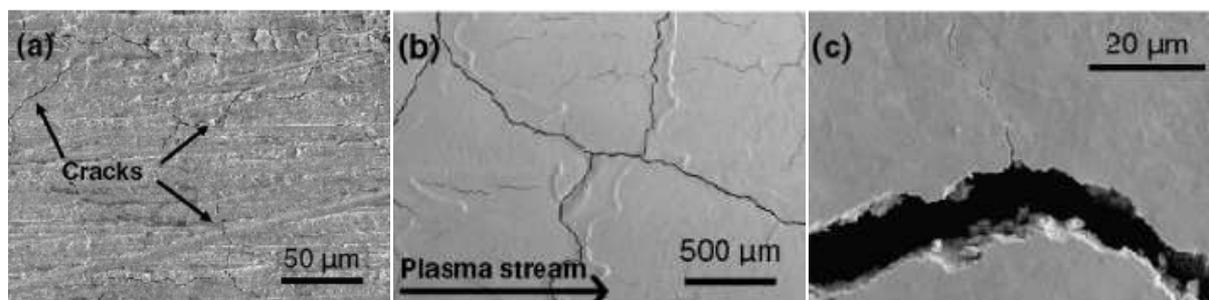


Figure 4 : Clichés de microscopie Electronique à Balayage de la surface d'échantillons de tungstène soumis à des chocs thermiques similaires aux ELMs (*Edge Localised Mode*) prévus dans ITER. A) Initiation de fractures consécutive à 100 charges thermiques de  $0,2 \text{ MJ/m}^2$  pendant  $500 \mu\text{s}$ . b) Fusion partielle de la surface et fractures consécutive à 100 charges thermiques de  $1 \text{ MJ/m}^2$  pendant  $500 \mu\text{s}$ . c) Fort grossissement de l'intérieur d'une fracture obtenue pour des charges thermique de  $1 \text{ MJ/m}^2$ , d'après [18].

### 1.3.2. Irradiation neutronique

Les matériaux des réacteurs à fusion sont soumis à une intense irradiation par les neutrons de 14 MeV issus de la réaction de fusion. Comme ils ne sont pas chargés, les neutrons échappent au confinement magnétique. Ils provoquent donc une irradiation isotrope sur toutes les parois de l'enceinte du réacteur. Les neutrons de 14 MeV pénètrent de plusieurs dizaines de cm dans les matériaux de structure du réacteur [19]. Ces derniers subissent donc un endommagement homogène sur une grande profondeur. Le flux de neutrons reçu par le tungstène pendant tout le fonctionnement d'ITER devrait être de l'ordre de  $4,5 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  [19], ce qui correspond à une puissance déposée d'environ  $1 \text{ MW/cm}^2$ . Ainsi la fluence neutronique totale reçue par les matériaux de paroi serait de l'ordre de  $1,4 \times 10^{25} \text{ cm}^{-2}$  pour une année de fonctionnement à pleine puissance. Pendant l'irradiation les neutrons produits par les réactions de fusion sont aléatoirement diffusés, absorbés ou engendrent des neutrons secondaires dans les matériaux de première paroi du réacteur. L'intensité et la distribution en énergie de ces neutrons moins énergétiques dépendent principalement de la masse atomique du matériau de première paroi dans lequel les neutrons de fusion sont ralentis. La figure 5 présente un spectre en énergie des neutrons obtenu par simulation et correspond au spectre neutronique attendu dans ITER.

La première conséquence de l'irradiation neutronique est de provoquer des déplacements d'atomes dans les matériaux de première paroi et les matériaux de structure du réacteur. Les déplacements par atomes sont une unité de mesure de l'endommagement subi par un matériau sous irradiation. Elle correspond à l'estimation du nombre de fois pour lequel chaque atome de la matrice du matériau a été déplacé consécutivement à l'irradiation. Ainsi une irradiation induisant un niveau de dpa de  $10^{-1}$ , signifie que 1 atome sur 10 aura été déplacé de son site cristallographique initial par suite de l'irradiation. Le niveau de déplacement par atome (dpa) induit par les neutrons dans le tungstène a été calculé par plusieurs auteurs et est de l'ordre de 3,5 dpa [20] pour une année de

fonctionnement à pleine puissance, c'est-à-dire pour une fluence de neutrons de l'ordre de  $1,4 \times 10^{25} \text{ n/cm}^2$ .

L'irradiation par les neutrons a également pour conséquence de provoquer des transmutations nucléaires dans la matrice des matériaux. Les réactions nucléaires entre les neutrons incidents et les atomes de tungstène entraînent la création d'atomes d'impuretés - Hf, Ta, Re, Os et Ir – et de leurs isotopes. Dans le cas de  $^{187}\text{Re}$  (stable), la production de cette impureté peut atteindre 0,3 at% par année de fonctionnement à pleine puissance [19]. Des éléments légers sont aussi créés par l'irradiation neutronique. Les réactions nucléaires de type (n, $\alpha$ ) ou (n,H) peuvent conduire à l'implantation d'hydrogène ou d'hélium en profondeur dans le tungstène.

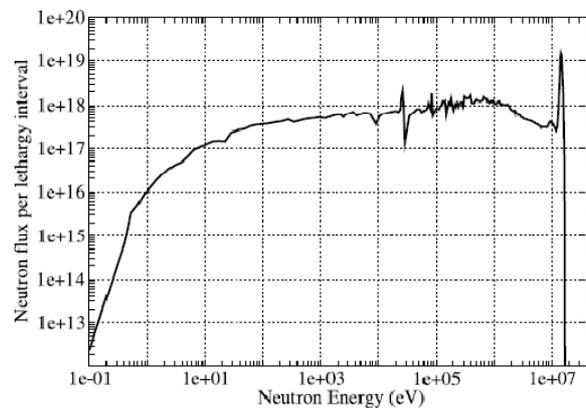


Figure 5 : Spectre neutronique sur les matériaux de premières parois attendu pour ITER, d'après [21].

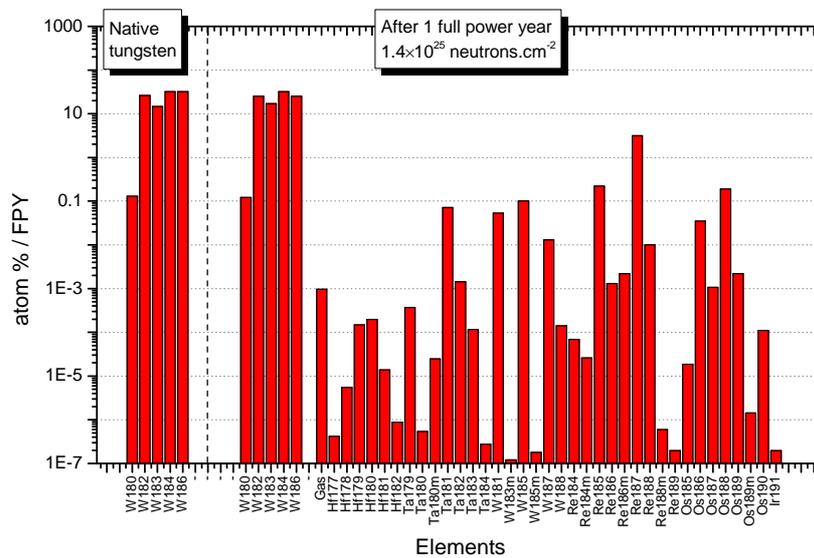


Figure 6 : Impuretés produites dans le tungstène par irradiation neutronique pendant 1 an de fonctionnement à pleine puissance d'un réacteur à fusion (ITER) d'après [19]. L'histogramme de gauche montre la composition des cinq isotopes naturels du tungstène :  $^{180}\text{W}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{183}\text{W}$ ,  $^{184}\text{W}$  et  $^{186}\text{W}$ .

L'irradiation neutronique peut également modifier drastiquement les propriétés mécaniques du tungstène. Notamment, il a été montré que le bombardement neutronique augmente la température de transition fragile-ductile (DBTT). Ce phénomène peut provoquer la fragilisation du tungstène à basse température. Ainsi la DBTT du tungstène pur, se situe entre 373 K et 673 K [22]. L'irradiation neutronique peut augmenter drastiquement la DBTT du tungstène. Ainsi une fluence de neutrons de  $1,5 \times 10^{25} \text{ cm}^{-2}$  [23] peut amener la DBTT du tungstène à  $\sim 1080 \text{ K}$ . De plus, outre la fluence, c'est également la température d'irradiation qui détermine en grande partie l'intensité du durcissement sous irradiation et l'augmentation de la DBTT. Selon Barabash et al [20], il existe un espoir pour qu'une température d'irradiation supérieure à  $\sim 1180 \text{ K}$  laisse la DBTT inchangée. La connaissance précise de ces phénomènes est cruciale pour déterminer les scénarios de fonctionnement optimal des futurs réacteurs à fusion. C'est pourquoi il est important d'être capable de modéliser les phénomènes qui impliquent les défauts induits par irradiation qui sont à l'origine du changement des propriétés du matériau sous irradiation.

### 1.3.3. Création de défauts par implantation / irradiation

Les fondamentaux théoriques des mécanismes physiques qui sous-tendent la création de défauts par implantation / irradiation sont brièvement rappelés. Lors d'une implantation ou d'une irradiation, les particules incidentes vont transférer une partie de leur énergie aux atomes du réseau, soit par collisions élastiques, soit par collisions inélastiques.

Dans les métaux et dans les conditions d'implantation investiguées ici, ce sont les collisions élastiques qui sont principalement responsables de la création des défauts ponctuels primaires dans la matrice du matériau. Pour un choc élastique entre une particule incidente d'énergie  $E_i$  et de masse  $M_1$  et une particule au repos de masse  $M_2$ , l'énergie  $T$  transmise à la particule cible s'exprime en fonction de l'angle de diffusion  $\varphi$  de la particule cible (figure 7).

$$T = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \cos\varphi \cdot E_i \quad 1.4$$

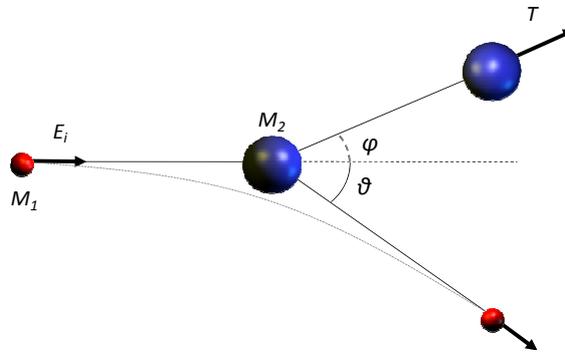


Figure 7 : Collision élastique par choc primaire

L'énergie transmise  $T_{max}$  est donc maximale lorsque la particule cible est éjectée dans la direction de la trajectoire de la particule incidente[24].

$$T_{max} = \gamma E_i \quad 1.5$$

où

$$\gamma = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad 1.6$$

Dans le modèle simpliste des phères dures, l'énergie moyenne  $\langle T \rangle$  transférée est obtenue pour un angle de diffusion de  $\varphi = \pi/4$ .

$$\langle T \rangle = 2 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_i \quad 1.7$$

Dans le cas où l'atome incident possède la même masse que l'atome cible l'énergie moyenne transférée est :

$$\langle T \rangle = \frac{E_i}{2} \quad 1.8$$

Le régime de création de défauts va alors être caractérisé en comparant la valeur de l'énergie maximale transmise par collision élastique à l'énergie seuil de déplacement  $E_D$ . Cette énergie représente l'énergie minimale à fournir à un atome du réseau du matériau cible pour que l'atome percuté soit éjecté suffisamment loin de son site d'origine pour permettre la création d'une paire lacune / interstitiel stable. Lors d'une implantation ou d'une irradiation, la particule incidente va donc heurter le premier atome de la cible ou PKA (Primary Knock-on Atom) et lui transmettre l'énergie  $T$ . La nature des dommages engendrés dans le matériau va alors dépendre de la valeur de  $T$  par rapport à l'énergie seuil de déplacement :

- Si  $T < E_D$ , l'atome cible n'a pas assez d'énergie pour sortir de son site, il n'y a pas de création de paire de Frenkel
- Si  $T \approx E_D$ , l'atome cible va être déplacé de son site et créer une paire de Frenkel isolée
- Si  $T \gg E_D$ , l'atome cible va être déplacé de son site avec l'énergie moyenne  $T$  ( $>E_D$ ). Le PKA ainsi déplacé va à son tour entrer en collision avec un des atomes du réseau qui l'entourent. L'atome se verra transférer une énergie moyenne de  $\frac{T}{2}$ . Au troisième choc, l'énergie moyenne transmise à l'atome cible sera de  $\frac{T}{4}$ , au  $n^{\text{ième}}$  choc, elle sera de  $\frac{T}{2^{n-1}}$ . Tant que l'énergie transmise est supérieure à  $2E_D$ , le processus se poursuit « en cascade ». On parle alors de cascade de déplacements (figure 8).

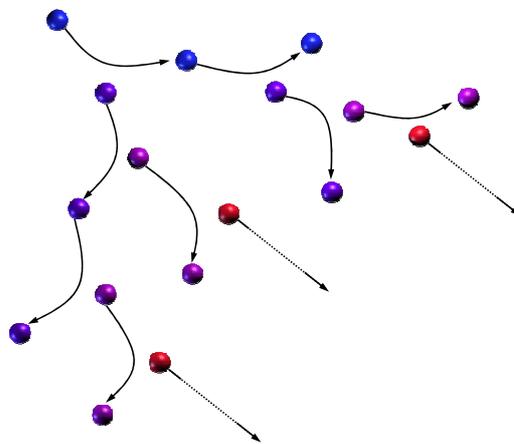


Figure 8 : Illustration du phénomène de cascade de déplacements. Le premier atome déplacé (PKA) a été heurté par la particule incidente (ion ou neutron).

Le paramètre essentiel dans l'évaluation de la quantité de défauts créés pendant une implantation ou une irradiation est l'énergie seuil de déplacements  $E_D$ .

### 1.3.4. Bombardement ionique et implantation de surface

Les cibles du divertor sont soumises au bombardement des particules chargées du plasma qui sont accélérées dans la gaine entre le plasma et les matériaux de paroi. Le flux de particules sur les cibles du divertor est estimé à  $\sim 10^{24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour ITER [23]. Par comparaison, les matériaux de paroi du réacteur (autre que les cibles du divertor) seront soumis à un flux de particules n'excédant pas  $\sim 10^{22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [16]. Ce contraste permet d'appréhender toute l'importance du divertor dans l'extraction des particules et l'intensité des agressions qu'endurent les cibles du divertor. Les particules incidentes sur les parois du divertor seront principalement des isotopes de l'hydrogène (deutérium et tritium) et des particules alpha.

L'accumulation d'hélium dans le tungstène peut provoquer, à haute fluence, du cloquage (ou *blistering*). Ce phénomène résulte de l'accumulation de contraintes dans la matrice du matériau à cause de bulles d'hélium ou d'hydrogène en croissance. A partir d'un certain seuil critique, le matériau relaxe ses contraintes internes en se déformant à la surface pour former des cloques. Ce type de modification de surface peut avoir des conséquences dramatiques sur la tenue du W face au plasma. Les cloques ont un mauvais contact thermique avec la matrice du matériau. Le flux thermique que reçoit la matière des cloques est donc très mal évacué vers la profondeur du matériau. Les cloques sont donc particulièrement sensibles aux chocs thermiques transitoires intenses. La matière constituant les cloques peut ainsi être facilement évaporée lors des fortes charges thermiques et contaminer dramatiquement le plasma. L'apparition du *blistering* est gouvernée par plusieurs paramètres que sont l'énergie des ions incidents, la fluence d'implantation et la température d'irradiation. Le phénomène a été observé aussi bien avec une implantation d'ions hélium qu'avec une implantation d'ion hydrogène [25, 26]. Cependant la fluence critique au-delà de laquelle le blistering apparaît est nettement inférieure pour He que pour H (ou ses isotopes). Enomoto et al [26] ont rapporté une fluence critique de  $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  pour l'implantation d'He, contre  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  pour l'implantation de H, avec dans les deux cas des ions incidents de 1,5 keV. La [figure 9](#) présente l'état de la surface du tungstène soumise à l'implantation d'ion He ou D rapporté par Enomoto et al.

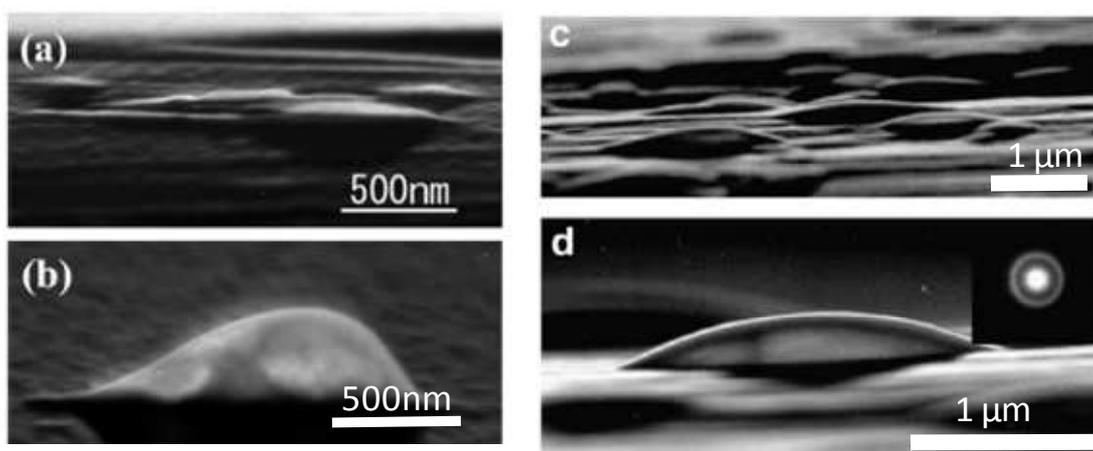


Figure 9 : Image de microscopie électronique en incidence rasante (GIEM) d'échantillons de tungstène polycristallin soumis à l'implantation d'He<sup>+</sup> ou D<sup>+</sup> [26]. a) implantation de He<sup>+</sup> à 1,5 keV à la fluence de  $5,0 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  à  $\sim 300 \text{ K}$  et b) Vue à plus haut grossissement d'une grosse cloque ou la structure de peau de la capsule est visible. c) et d) implantation de D<sup>+</sup> à 1,5 keV à la fluence de  $1,0 \times 10^{20} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  à  $\sim 350 - 400 \text{ K}$ , d'après [26].

Ainsi il apparaît que dans les réacteurs à fusion, les matériaux vont subir des sollicitations multiples qui peuvent drastiquement modifier leurs propriétés. Les conséquences de l'irradiation neutronique et du bombardement ionique revêtent une importance particulière dans l'évaluation du comportement et de la durée de vie des composants en tungstène des cibles du divertor. Les phénomènes d'endommagement sont liés à l'accumulation des espèces telles que He ou H (et ses isotopes) et les défauts ponctuels créés par irradiation, et leurs interactions en fonction des conditions d'opération. La démarche employée pour étudier le comportement du tungstène dans un environnement de fusion thermonucléaire peut être envisagée sous deux méthodologies différentes et hautement complémentaires.

D'une part, un nombre important d'études récentes s'est attaché à identifier le comportement du tungstène soumis à des conditions d'irradiation ou d'implantation ionique ou de flux de chaleur [13, 27] telles que celles que rencontrera le tungstène dans ITER. Il faut noter que cette voie d'étude nécessite la mise en œuvre de dispositifs expérimentaux dédiés et souvent de grande taille. A ce titre, le projet IFMIF [28] (*International Fusion Material Irradiation Facility*) prévoit la construction d'un accélérateur permettant de recréer les conditions d'irradiation neutronique attendues dans les futurs réacteurs à fusion.

D'autre part, la seconde démarche, dans laquelle s'inscrit le travail présenté ici, consiste à investiguer les propriétés fondamentales du tungstène. Cette optique nécessite la mise en œuvre de programmes expérimentaux capables de mettre en évidence les propriétés du matériau à l'échelle atomique et le comportement des diverses espèces présentes dans le matériau (défaut d'irradiation, hydrogène, hélium, impuretés). Pour être pertinente, cette démarche se doit de coupler des campagnes d'expérimentations soigneusement paramétrées avec le développement de méthodes de simulations numériques capables d'inclure les propriétés du tungstène obtenues expérimentalement. Il est important de préciser que dans cette démarche expérimentale, les conditions expérimentales peuvent souvent être éloignées des conditions réellement subies par le tungstène dans les réacteurs à fusion.

La suite de ce chapitre va donc présenter les résultats expérimentaux ou théoriques sur les propriétés des défauts et de l'hélium dans le tungstène.

## 2. Les propriétés de l'hélium et des défauts ponctuels dans le tungstène

Cette section présente d'abord les propriétés générales du tungstène. Elle propose ensuite une synthèse bibliographique des propriétés des défauts ponctuels, puis de l'hélium dans le tungstène.

### 2.1. Généralités sur le tungstène

Le tungstène est un métal dur, de couleur gris acier. Le nom « *Tungstène* », dérivé du suédois signifiant pierre lourde (*tung sten*), a été probablement introduit pour la première fois par Cronstedt en 1755 pour désigner le minerai « schellite » dont il peut être extrait. Bien que son existence ait été suggérée en 1781 par Scheele et Berman, sa découverte est attribuée aux frères José et Fausto Elhuyar, qui l'isolèrent en 1783 par réduction de l'acide tungstique avec du charbon. Le nom « Wolfram » utilisé pour désigner le tungstène, en russe notamment, et qui lui a donné son symbole chimique W est dérivé du nom d'un des minerais contenant du tungstène, la « wolframite » [29]. En termes industriels, l'utilisation du tungstène a connu un essor dès 1904, avec le développement de l'industrie des lampes à incandescence, qui l'utilise comme métal réfractaire pour les filaments. La production annuelle mondiale de tungstène est de l'ordre de 70 kt. Le nombre atomique du tungstène est 74 et sa configuration électronique est  $[Xe] 4f^{14}5d^46s^2$ . Le rayon atomique est de 136.6 pm [29] et le tungstène cristallise sous forme cubique centrée, *bcc* (figure 10).

Tableau 2 : Principales propriétés et caractéristiques physico-chimiques du tungstène d'intérêt pour cette d'étude.

Tungstène		
Propriété	Unité remarque	Valeur
Densité	à 300 K	19,3
Masse molaire	$g.mol^{-1}$	183,85
Densité molaire	$mol.L^{-1}$	104,97
Densité atomique	$at.m^{-3}$	$6,316 \times 10^{28}$
Paramètre de maille	<i>pm</i>	315,6 [29]
Température de fusion	<i>K</i>	3680
Température de vaporisation	<i>K</i>	5828
Emissivité	à $\lambda = 1.6 \mu m$	$0,342 \pm 0,03$ [30]
Température de recristallisation	<i>K</i>	1323 [29] à 1673 [31-33]
Conductivité thermique	$W.K^{-1}$ (à 300K)	0,145
Isotopes naturels	(*)	$^{180}W(0,13)$ ; $^{182}W(26,3)$ ; $^{183}W(14,3)$ ; $^{184}W(30,67)$ $^{186}W(28,6)$

(\*) : Isotope (abondance naturelle en at.%)

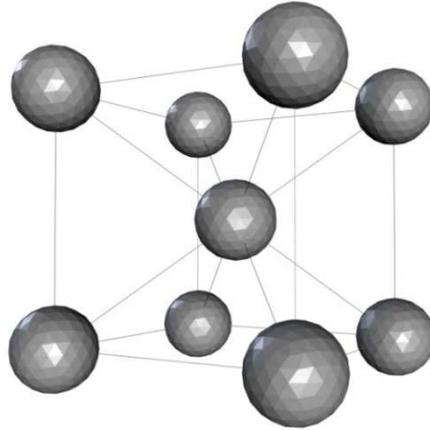


Figure 10 : Représentation de la maille cubique centrée du tungstène.

### Energie seuil de déplacement

Dans un matériau cristallin, comme le tungstène, l'énergie seuil de déplacement dépend de la direction cristallographique choisie, ainsi que l'on peut le voir sur la figure 11. Les valeurs de l'énergie seuil de déplacement disponibles dans la littérature sont très dispersées (tableau 3). La valeur la plus fréquemment citée qui a été retenue pour cette étude est de 90 eV (valeur recommandée par l'*American Society for Testing of Materials*, dans son handbook annuel).

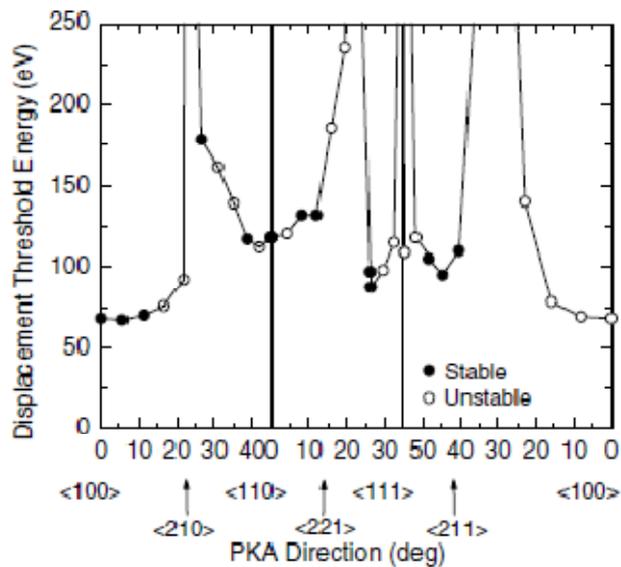


Figure 11 : Simulation numérique de l'énergie seuil de déplacement dans le tungstène en fonction de la direction du PKA calculée par Xu et al [34].

**Tableau 3 : Valeurs de la littérature pour l'énergie seuil de déplacement dans le réseau du tungstène. La valeur de 90 eV est souvent citée et a été retenue comme valeur raisonnable pour l'énergie seuil de déplacement.**

Source	$E_D$ (eV)	Méthode	Remarques
[35, 36]	41-43	E / e <sup>-</sup> m(100)	Moyenne calculée sur 680 directions cristallographiques différentes
[37]	44	E / e <sup>-</sup> m (111)	
[38] (cité par [39])	52	E / field ion	
[34]	68	T	
[40, 41]	84	E / e <sup>-</sup> p	
[42]	88,3 ± 0,7	T	
[43, 44]	90	E / e <sup>-</sup> p	Recommandé par [43]
[45] (cité par [43])	100	T	
cité par [43]	150		

Note : (E) valeur expérimentale (e<sup>-</sup> : irradiation aux électrons, m : monocristaux(orientation), p : polycristaux)  
(T) valeur théorique

Dans le cas, où les particules incidentes induisent des cascades de déplacements, on peut comparer différentes conditions d'implantation ou d'irradiation du point de vue de la création de défauts en définissant une grandeur particulière, l'énergie médiane. Il s'agit de l'énergie du premier atome de recul (PKA) pour laquelle 50 % des défauts sont créés pour des PKA d'énergie inférieure et 50 % pour des PKA d'énergie supérieure.

### Régime d'implantation ionique sans création de défaut

Pour chaque type de particule incidente de masse M, on peut définir une énergie maximale au-delà de laquelle la particule cible pourra engendrer des déplacements dans le matériau, et donc des défauts (tableau 4), (avec  $E_D = 90$  eV).

**Tableau 4 : Energie maximale transférable par des ions de masses différentes aux atomes d'une matrice de tungstène, calculée pour une énergie seuil de déplacement de 90 eV.**

Espèce	Masse atomique relative	$\gamma = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$	Energie maximale d'implantation sans création de défaut (eV)
H	1	0,0215	4200
D ( <sup>2</sup> H)	2	0,0425	2100
T ( <sup>3</sup> H), <sup>3</sup> He	3	0,063	1400
<sup>4</sup> He	4	0,0833	1000
W	183,85	0,5	180

## 2.2. Propriétés et comportement des défauts dans le tungstène

La connaissance des mécanismes fondamentaux régissant le comportement de défauts ponctuels est primordiale pour envisager la modélisation de l'évolution du matériau sous irradiation / implantation. Cette section traite d'abord de certaines méthodes de simulations du dommage d'implantation, puis dresse un bilan des données disponibles dans la littérature sur les propriétés des défauts ponctuels.

### 2.2.1. Méthodes de simulation du dommage d'implantation

La trajectoire des ions qui pénètrent dans la matière lors d'une implantation ou d'une irradiation et les pertes d'énergie peuvent être calculées par le logiciel de simulation SRIM (*Stopping and Range of Ion in Matter*). SRIM est un ensemble de programmes qui permet d'évaluer l'arrêt des ions dans la matière par un traitement des collisions entre les ions incidents et les atomes de la matrice. TRIM, un élément particulier de SRIM, est un code de type Monte Carlo développé par J.F. Ziegler et J.P. Biersack [46] qui calcule la distribution finale des ions incidents ainsi que les phénomènes cinétiques associés aux pertes d'énergie des ions (déplacement d'atomes, ionisation et création de phonons,...). Les particules incidentes ou les atomes de recul voient leurs trajectoires modifiées par des collisions binaires avec les atomes de la matrice du matériau. Le matériau cible est considéré comme amorphe avec les atomes occupant des positions aléatoires avec une distance moyenne respectant la distance interatomique du matériau considéré. La structure cristalline du matériau est donc ignorée. Le logiciel SRIM permet, entre autre, d'obtenir le profil d'implantation en profondeur des ions incidents dans le matériau cible. Il permet également d'évaluer le niveau d'endommagement du matériau et en particulier le nombre de déplacements par atomes de la matrice, exprimé en dpa. Il fournit le profil en profondeur de déplacements atomiques engendrés dans la matrice par les particules incidentes. Un des paramètres cruciaux de ce calcul est l'énergie seuil de déplacement  $E_D$ . Dans les simulations TRIM, le matériau cible est supposé à 0 K et les atomes déplacés lors des collisions sont immobiles. Le niveau d'endommagement calculé par SRIM ne tient donc pas compte des phénomènes de recombinaisons entre les atomes déplacés en position interstitielle et les lacunes.

Malgré ces limitations fortes, le logiciel SRIM est largement employé pour estimer le dommage d'implantation. Cependant d'autres codes de simulations permettent de simuler l'effet d'une implantation de particules chargées sur l'état du matériau cible. Le logiciel MARLOWE est, à l'instar de SRIM, un code de simulation basé sur l'approximation des collisions binaires [47]. Le code MARLOWE a été mis au point au Oak Ridge Laboratory (USA) par Robinson [48]. Le code MARLOWE tient compte de l'arrangement cristallin du matériau. Ainsi le calcul du profil d'implantation des particules incidentes ou le profil de déplacement atomique généré peut être simulé sur un matériau monocristallin, polycristallin ou amorphe. En outre, le code MARLOWE autorise d'introduire dans l'arrangement cristallin une dispersion des positions des atomes, par rapport à l'ordre parfait, due au désordre thermique. Cependant, le code de simulation MARLOWE ne permet pas de rendre compte des phénomènes dynamiques tels que les recombinaisons entre atomes auto-interstitiels et les lacunes dues à l'agitation thermique lors d'une implantation à une température non nulle. Une méthode utilisée pour simuler, de la manière la plus fiable possible, l'état du matériau consécutif à une implantation consiste à coupler les résultats issus de MARLOWE à des simulations de type Monte Carlo cinétique d'objets (*OKMC, Object Kinetic Monte Carlo*) qui permettent de simuler la dynamique des entités créées en fonction de la température d'implantation.

## 2.2.2. Propriétés des défauts dans le tungstène

Parmi les défauts primaires qui peuvent être créés pendant une irradiation, les paires de Frenkel sont les défauts les plus simples qui puissent être générés. Il s'agit des défauts créés lorsqu'une particule communique à l'atome cible une énergie suffisante pour que celui-ci soit déplacé de son site d'origine et donne naissance à un auto-interstitiel (SIA) et à une lacune qui ne se recombinent pas spontanément. Les défauts ponctuels peuvent s'accumuler pour former des défauts étendus.

### 2.2.2.1. Dumbbell et auto-interstitiels

Dans le processus de création de défauts par irradiation / implantation, l'auto-interstitiel créé se trouve, la plupart du temps, dans une configuration appelée *dumbbell* où il partage un site du réseau avec un autre atome de la matrice. L'orientation cristallographique du *dumbbell* d'auto-interstitiels est primordiale pour la migration de celui-ci. Dans ce domaine, les résultats de calculs numériques ne s'accordent pas à prédire une orientation préférentielle pour le *dumbbell*. Néanmoins, les différents résultats de calculs (réalisés soit par méthode *ab initio* soit par dynamique moléculaire) montrent que les deux configurations les plus stables sont les *dumbbells*  $\langle 110 \rangle$  [49-51] ou  $\langle 111 \rangle$  [52]. La configuration particulière des auto-interstitiels en *dumbbell* induit la relaxation des atomes avoisinant dans le réseau qui engendre un champ de contrainte relativement élevé dans l'entourage du *dumbbell* [53]. Ce champ de contrainte est à l'origine de l'interaction forte qui existe entre les atomes auto-interstitiels individuels ainsi que de la forte propension qu'ont les atomes auto-interstitiels à former des amas stables. En ce qui concerne la migration des *dumbbells*, les données expérimentales de l'énergie de migration sont données entre 0,054 eV et 0,08 eV [54]. L'énergie de migration du *dumbbell* est proche de 0 et le *dumbbell* est mobile à très basse température (1,5 K selon certains auteurs [55]). Il faut noter qu'il a été montré par Dudarev [56] que, dans les métaux bcc, les clusters d'interstitiels présentent également une très faible énergie de migration.

### 2.2.2.2. Monolacune

Une monolacune, notée  $v$ , consiste en un site vacant (*vacancy*) du réseau cristallin, et dont la position des atomes des sites avoisinant est légèrement relaxée en direction de la lacune [53]. L'énergie de formation de la monolacune de tungstène a été déterminée expérimentalement en 1979 par Maier et al [57]. Dans cette étude basée sur l'utilisation de la spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation des positons, Maier et al ont déterminé la température d'apparition des lacunes thermiques et en ont déduit l'énergie de formation de la monolacune à la valeur de  $4,0 \pm 0,3$  eV. La valeur de l'énergie de formation de la monolacune a également été calculée par différents auteurs utilisant diverses méthodes (*ab initio*, potentiels empiriques). La valeur rapportée par Becquart et al par méthode *ab initio* est de 3,11 eV [52] alors que Xu et al ont rapporté la valeur de 3,57 eV obtenue grâce à un potentiel empirique [58]. En outre, une revue des valeurs déterminées par méthodes numériques de l'énergie de formation de la monolacune  $E_v^{for}$  est proposée dans un papier de Becquart et al [54]. La moyenne des valeurs rapportées est  $3,7 \pm 0,7$  eV. L'énergie de formation de la monolacune permet notamment d'estimer la concentration d'équilibre en lacunes thermiques à une température donnée. La concentration en lacunes thermiques est donnée par la relation suivante [59] :

$$C_v = N_v/N_w = \sim \exp(-E_v^{for}/kT) \quad 1.9$$

$N_v$  et  $N_w$  sont respectivement les densités de lacunes et d'atomes de W dans la matrice ( $\sim 6,316 \times 10^{28}$  W.cm<sup>-3</sup>),  $k$  la constante de Boltzman et  $T$  la température absolue. La [figure 12](#) représente

l'évolution de la concentration en lacunes thermiques dans le tungstène en fonction de la température absolue. En comparant cette concentration à la limite de détection des lacunes par la technique DB-PAS, il apparaît que les lacunes thermiques ne sont détectables qu'à très haute température, > 2600 K.

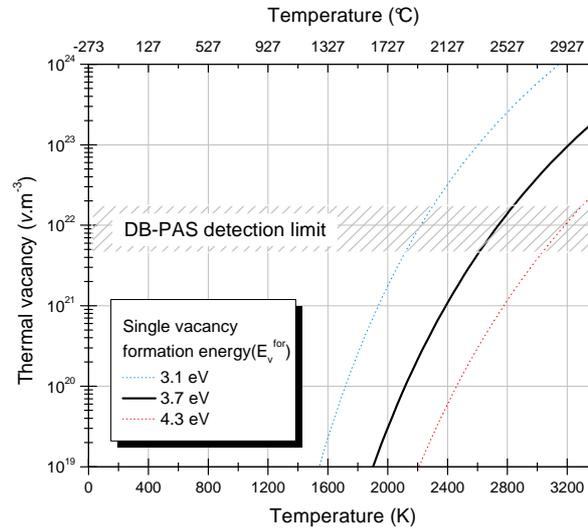


Figure 12 : Concentration en lacunes thermiques en fonction de la température dans le tungstène.

Les données expérimentales disponibles sur l'énergie de migration de la monolacune sont dispersées entre 1,8 eV (cited by [60]) et 2,02 eV [61].

Les interstitiels et les monolacunes peuvent également être piégés par les impuretés présentes dans la matrice. Le piégeage de  $v$  ou  $SIA$  avec une impureté donnée est caractérisé par l'énergie de liaison des deux entités. Le [tableau 5](#) regroupe les énergies de liaisons de  $SIA$  et  $v$  avec quelques impuretés que l'on peut usuellement trouver dans du tungstène commercial (H, C, Mo) ainsi que le rhénium Re qui est une impureté introduite par transmutation du tungstène consécutive à l'irradiation neutronique (voir § 1.1.3.2). Plus l'énergie de liaison de  $SIA$  ou  $v$  avec une impureté est grande, plus la température à laquelle l'agitation thermique sera suffisante pour dissocier les deux entités sera grande. Si on considère que les auto-interstitiels ou les lacunes liés à une impureté sont immobiles, l'énergie de liaison déterminera également la température à laquelle la lacune ou l'auto-interstitiel pourra migrer dans la matrice du matériau. L'auto-interstitiel est fortement lié au carbone. Le molybdène, qui est une impureté native du tungstène très difficile à éliminer par les techniques usuelles de préparation, ne semble pas établir d'interaction particulière avec la lacune de tungstène.

Tableau 5 : Energie de liaison (en eV) de la mono lacune de tungstène  $v$  et de l'auto-interstitiel  $SIA$  avec quelques impuretés du tungstène, d'après [62].

Espèces	H	C	Mo	Re
$SIA$	0,33	0,62	0,44	0,8
$v$	1,22	2,01	0,04	0,23

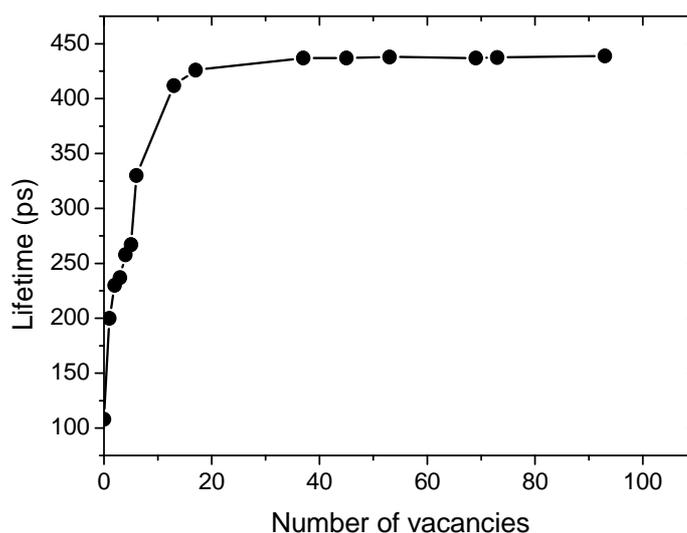
### 2.2.2.3. Caractéristiques d'annihilation des positons dans les défauts

L'étude présentée ici est en grande partie basée sur l'utilisation de la spectroscopie d'annihilation des positons qui est une technique particulièrement adaptée à l'investigation de la nature et du comportement des défauts primaires d'irradiation. C'est pourquoi, une revue des données disponibles dans ce domaine est présentée ici. Les valeurs expérimentales du temps de vie dans le réseau du tungstène varient entre 102 ps [63] et 116 ps [64]. La valeur la plus couramment rapportée et qui semble la plus valable est 105 ps [65-67]. D'autre part, de récents calculs théoriques réalisés par Troev [68] ont prédit le temps de vie dans le réseau du tungstène à 107,6 ps.

Les valeurs des temps de vie des positons dans les défauts du tungstène sont données dans le [tableau 6](#). Expérimentalement, le temps de vie dans la monolacune a été rapporté entre 180 ps [69] et 190 ps [70]. Les résultats théoriques prévoient en revanche une valeur de 200 ps [68]. Pour les amas lacunaires, l'évolution du temps de vie en fonction de leur taille a été proposée par Troev et est rapportée dans la [figure 13](#). Les calculs de l'énergie de liaison de la monolacune avec le positon de Gupta et Siegel [71] montrent que le positon est fortement lié à la lacune, et que la monolacune peut être considérée comme un piège profond pour le positon.

**Tableau 6 : Valeur du temps de vie des positons dans les différents sites d'annihilation du tungstène.**

	Temps de vie					
	Expérimental			Théorique		
Réseau W	102 [63, 72]	105 [65-67]	116 [64]	100 [73]	101 [74]	107,6 [68]
Dislocation	150 [75]					
v	180 [69]	190 [70]		199,7 [68]		
nv (n = 3-4)	319 [69]			247 ± 10 [68]		
nv (n = 8-9)	380 [69]			355 ± 15 [68]		
Cavité	400-450 [76]			<437 [68]		



**Figure 13 : Evolution théorique du temps de vie dans un amas lacunaire en fonction du nombre de lacunes, calculée par Troev [68].**

#### 2.2.2.4. Comportement des défauts primaires en température

Dans les métaux irradiés, les défauts ponctuels sont mobiles et se recombinaient à différentes températures qui sont désignées de manière générique par 5 stades de recuits [77] (Figure 14):

- le stade I<sub>D2</sub> : recombinaison des paires de Frenkel corrélées (lacune et interstitiel proches)
- le stade I<sub>E</sub> : migration des interstitiels libres et recombinaison avec les lacunes
- le stade II : migration des di-interstitiels
- le stade III : migration des lacunes
- le stade IV : dissociation et / ou des complexes lacunaires formés au stade III.

Chacun de ces stades peut être dégénéré, i.e. subdivisé en plusieurs sous-stades.

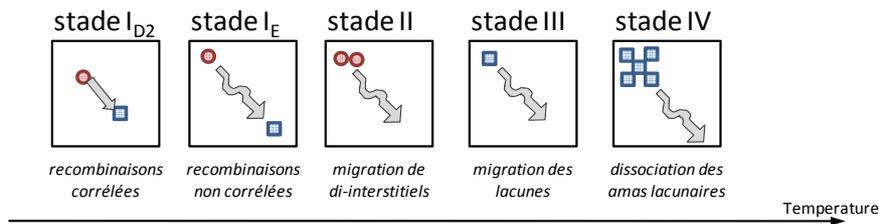


Figure 14 : Représentation schématique des différents stades de recuits dans les métaux en fonction de la température.

La migration de l'interstitiel a été rapportée vers  $\sim 15$  K par Okuda et al [51], et un stade dégénéré, correspondant à la dissociation de l'interstitiel  $\langle 110 \rangle$  et des impuretés, a été observé expérimentalement vers 30 K. De nombreux autres auteurs rapportent des valeurs différentes pour les températures des stades I et II. En outre, le nombre de stades dégénérés varie largement selon les auteurs [36, 50, 78]. Il faut finalement retenir que les stades de recuit I et II et les stades dégénérés associés interviennent à des températures bien en-dessous de l'ambiante. Dans la plupart des conditions d'irradiation courantes, et surtout l'irradiation dans les réacteurs nucléaires, les interstitiels sont donc mobiles et se recombinaient avec les lacunes disponibles ou forment des amas d'interstitiels.

Concernant la migration des monolacunes, Nambissan et al ont observé dans une étude par spectroscopie d'annihilation des positons un stade intervenant vers 520 K. Les auteurs ont attribué ce stade de recuit à la dissociation de complexes lacune-impureté, i.e. un stade dégénéré du stade III. Dans le même papier, Nambissan et al suggèrent que la migration et l'agglomération des monolacunes (stade III) interviennent à 673 K – 773 K. Cependant, les échantillons étudiés par Nambissan avaient été irradiés par des particules alpha d'énergie variable jusqu'à 32 MeV. Une concentration non négligeable d'hélium est introduite dans l'échantillon dans la zone sondée par les positons.

Dans une étude similaire, basée sur la spectroscopie de temps de vie des positons, de Vries [75] a étudié l'évolution des caractéristiques d'annihilation après recuit thermique jusqu'à 900 K, du tungstène irradié par des protons de 6 MeV pour des fluences de l'ordre de  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. De Vries attribue le changement brutal des caractéristiques d'annihilation à 750 K à la mobilité et à l'agglomération des monolacunes. Cependant, l'attribution de ce stade de recuit à la mobilité de la monolacune de tungstène est sujette à caution. En effet, l'irradiation par des protons de 6 MeV

semble pouvoir conduire à la création de défauts plus étendus que la monolacune. Le stade de recuit observé à 750 K pourrait donc provenir de la mobilité d'amas lacunaires de petite taille.

#### 2.2.2.5. Amas lacunaires

Dans le tungstène, les monolacunes peuvent s'agglomérer pour former des amas lacunaires. Le plus simple des amas lacunaires est constitué des deux lacunes en premiers voisins, c'est la bilacune  $2v$ . La stabilité de la bilacune est un point actuellement en débat, car les résultats des simulations numériques ne s'accordent pas sur ce point. En effet, l'énergie de liaison de deux lacunes calculée à l'aide de potentiels empiriques donne une valeur positive [79]. A contrario, les calculs *ab initio* proposés par Becquart et al [52] donnent une valeur négative pour l'énergie de liaison de la bilacune de tungstène. En outre, ces calculs *ab initio* montrent que l'interaction entre deux lacunes est répulsive jusqu'à la position de cinquième voisin.

Pour les amas lacunaires contenant plus de 2 lacunes, l'énergie de liaison totale d'amas lacunaires contenant jusqu'à 7 lacunes a été calculée par Becquart et al par méthode *ab initio*. Comme il apparaît sur la [figure 15](#), extraite de [52], l'énergie de liaison d'un amas contenant 3 lacunes est très légèrement positive et elle augmente significativement lorsque le nombre de lacunes dans l'amas augmente.

Dans le fer bcc, il a été montré par Fu et al [77], que les amas lacunaires de petite taille (contenant 2 à 4 lacunes) sont très mobiles et pourraient même migrer à des températures inférieures à la température de migration de la monolacune. Cependant aucun résultat similaire n'a été proposé pour le tungstène. En outre, il est important de noter que la migration collective des amas lacunaires de petite taille est relativement peu probable dans W du fait de la faible mobilité des amas de petite taille.

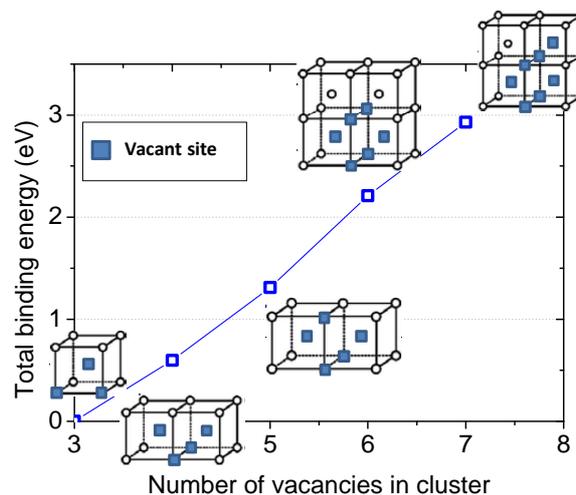


Figure 15 : Energie de liaison totale d'un amas lacunaire en fonction du nombre de lacunes contenues dans l'amas, d'après [52].

## 2.3. Propriétés et comportement de l'hélium dans le tungstène

Le devenir de l'hélium dans le tungstène est gouverné par différentes propriétés de transport telles que sa diffusivité, sa solubilité et des propriétés thermodynamiques qui régissent notamment son piégeage et ses interactions avec les autres entités et les défauts ponctuels présents dans la matrice.

### 2.3.1. Diffusivité et migration de l'hélium

La diffusivité de l'hélium dans le tungstène, c'est-à-dire sa propension à migrer dans le réseau atomique du tungstène, est présentée sur la base des résultats issus de simulations numériques et de travaux expérimentaux. Elle est caractérisée par des paramètres comme l'énergie (ou l'enthalpie) de migration et le coefficient de migration.

La migration de l'hélium dans la matrice du tungstène résulte de sauts aléatoires d'un site interstitiel métastable à un autre. Le coefficient de migration de l'isotope 3 de l'hélium ( $^3\text{He}$ ) a été proposé par Amano et al en 1983. Dans cette étude expérimentale, Amano et al ont [24] déduit la valeur de 0,28 eV pour l'enthalpie de migration de  $^3\text{He}$  et ont déterminé que le coefficient de migration  $D$  de  $^3\text{He}$  dans W suit une loi d'Arrhénius.

$$D_{^3\text{He}}(T) = (5,4 \pm_{3,8}^{10,6}) \times 10^{-3} \exp(-0,28/kT) \quad \text{I.10}$$

où  $D_{^3\text{He}}$  est exprimé en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k$  est la constante de Boltzman et  $T$  la température absolue en K.

Cependant, une valeur beaucoup plus faible de l'énergie de migration a été calculée par Becquart et al [80] en 2006 - 0,06 eV. Cette valeur calculée par méthode *ab initio* semble en contradiction avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature car elle est relativement faible. Pour expliquer cette divergence, Becquart et al invoque la très grande propension de l'hélium à former des clusters d'interstitiels d'hélium dont la migration est nettement plus faible que celle de l'hélium interstitiel isolé. Ces explications s'appuient sur les résultats expérimentaux de Soltan et al [81] qui ont montré qu'une concentration de 350 ppm atomique d'hélium est suffisante pour supprimer la diffusivité de l'hélium observée à basse température. Dans leur étude expérimentale, Soltan et al ont montré qu'en faible concentration, l'hélium est mobile dans le tungstène dès la température de 6 K.

En ce qui concerne la migration de l'hélium piégé dans une lacune, deux mécanismes de migration ont été rapportés par Fu et al [82] dans le fer bcc, la migration par les lacunes et la migration par dissociation :

i) La migration par les lacunes implique qu'un complexe  $He.v$  se retrouve à proximité d'une lacune libre  $v$ . Un complexe  $He.2v$  va temporairement se former dans lequel l'hélium est au centre des deux lacunes. Le chemin de migration le plus favorable énergétiquement a été proposé par C.C. Fu [83] pour la migration de He dans le fer bcc. Une des lacunes va sauter vers un des sites immédiatement adjacents, créant ainsi un site  $He.2v^*$  métastable où He est en position interstitielle. La seconde lacune saute alors vers un site adjacent pour retrouver la configuration  $He.2v$  stable. Le mécanisme de migration par les lacunes est gouverné par la migration du complexe  $He.2v$ . Ce mécanisme est donc dominant lorsqu'on est en sursaturation de lacunes libres. Il est cité ici à titre indicatif car il suppose une interaction attractive entre les monolacunes en situation de proche voisin, or dans le tungstène certains résultats de simulations numériques laissent penser que l'interaction entre deux monolacunes est répulsive jusqu'au 5<sup>ème</sup> voisin.

ii) La migration par dissociation s'opère quand la barrière énergétique de la dissociation du complexe  $He.v$  peut être franchie par agitation thermique. L'atome d'hélium remis en solution selon la transformation  $He.v \leftrightarrow He^i + V$ , migre rapidement jusqu'à ce qu'il soit piégé par une autre lacune et ainsi de suite. Ce mécanisme est prédominant lorsque la concentration en lacune libre est relativement faible.

## 2.3.2. Piégeage et interaction de He avec les défauts

### 2.3.2.1. Insertion d'hélium dans le tungstène

Il a été montré précédemment que l'énergie maximale pour qu'un atome d'hélium introduit dans le tungstène n'induit pas de déplacement atomique par collision élastique est de l'ordre de 1000 eV pour  $^4He$  et de l'ordre de 1400 eV pour  $^3He$ . Nishijima et al ont montré qu'une énergie minimale de 5 eV [59] à 15 eV [84] est nécessaire pour que les atomes d'hélium incidents franchissent la barrière de potentiel de surface du tungstène et pénètrent dans le tungstène.

### 2.3.2.2. Site d'insertion préférentiel

Le site d'insertion préférentiel de l'hélium dans la matrice de tungstène est une donnée importante pour la détermination de l'état du tungstène consécutif à une implantation d'hélium. Il a été montré par Becquart et al [52], grâce à des résultats de calculs *ab initio*, que l'hélium occupe préférentiellement la position substitutionnelle. Ces résultats sont cohérents avec les données de Picraux et Vook [85] issues d'une étude expérimentale par analyse par faisceau d'ion. Dans cette étude, il a été montré que les atomes d'hélium implantés à 60 keV à température ambiante dans le tungstène se localisent dans les sites lacunaires de la matrice créés par l'implantation.

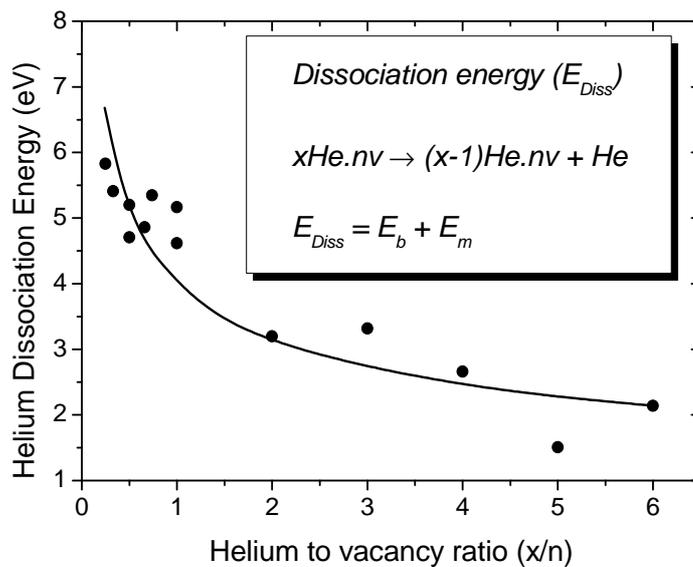
### 2.3.2.3. Pièges de l'hélium

Lorsqu'il est implanté dans le tungstène, l'hélium peut se lier aux défauts et aux impuretés. Ces interactions entre l'hélium et les défauts, qui vont drastiquement influencer la capacité de l'hélium à diffuser dans le réseau, sont caractérisées par l'énergie de liaison de l'hélium avec les entités qu'il rencontre et la température de dissociation correspondante.

Les défauts lacunaires sont des pièges profonds pour l'hélium. La température à laquelle un atome d'hélium se dissocie d'une monolacune dépend du nombre d'atomes d'hélium que contient la lacune. Les températures de dissociation de l'hélium à partir de complexes  $xHe.v$  ont été déterminées expérimentalement par Kornelsen et Van Gorkun [86], ainsi que par Van Veen ([87] cité dans [88]). Ces valeurs de températures de dissociation sont présentées dans le [tableau 7](#) dans lequel sont également exposées les valeurs des énergies de liaison de l'hélium avec un complexe  $xHe.v$  calculées par Becquart et al [62]. Les résultats expérimentaux montrent clairement que l'hélium se dissocie d'autant plus facilement, c'est-à-dire à plus faible température, d'une lacune que celle-ci contient un grand nombre d'atomes d'hélium. Cette tendance a été généralisée par des résultats de calculs numériques [62] qui montrent que l'énergie de dissociation d'un atome d'hélium à partir d'un complexe  $xHe.nv$ , diminue lorsque le rapport hélium sur lacune  $x/n$  augmente ([figure 16](#)). En d'autres termes, plus un complexe mixte hélium-lacune sera pressurisé, plus la dissociation des atomes d'hélium sera facilitée et pourra intervenir à faible température.

**Tableau 7 : Température de dissociation (déterminée expérimentalement par Kornelsen et al [86]) et énergie de dissociation (calculée par Becquart et al [62]) de l'hélium à partir d'un complexe  $xHe.v$ .**

$xHe$	Température de dissociation [86] (K)	Energie de dissociation [62] (eV)	Réaction
1	1580	4,57	$He + v \rightarrow He.v$
2	1220	3,11	$He + He.v \rightarrow 2He.v$
3	1130	3,28	$He + 2He.v \rightarrow 3He.v$
4	1080	2,61	$He + 3He.v \rightarrow 4He.v$
5	~960	1,44	$He + 4He.v \rightarrow 5He.v$
6	~960	2,08	$He + 5He.v \rightarrow 6He.v$



**Figure 16 : Energie de dissociation d'un atome d'hélium d'un complexe  $xHe.nv$  en fonction du rapport hélium sur lacune  $x/n$  d'après Becquart et al [62]. L'énergie de dissociation correspond à la somme de l'énergie de liaison d'un atome d'hélium au complexe  $xHe.nv$  avec l'énergie de migration  $E_m$  de l'hélium en position interstitielle ( $E_m = 0,06$  eV).**

L'hélium peut également être lié aux impuretés contenues dans le tungstène. Le [tableau 8](#) regroupe les énergies de liaison d'un atome d'hélium avec différents types d'impuretés (H, C, Mo et Re) ainsi qu'avec des clusters d'héliums interstitiels de type  $n\text{He}$  ( $n = 1$  à  $4$ ). Ceci montre notamment que l'hélium présente une très forte interaction avec lui-même, étant donné que l'énergie de liaison d'un atome d'hélium avec un autre atome d'hélium est de 1,03 eV et que l'énergie de liaison augmente pour les héliums suivants qui viennent s'agglomérer. Dans le [tableau 8](#) est également reportée l'énergie de liaison d'un hélium avec un auto-interstitiel de tungstène. Cette énergie est de 0,94 eV et montre que l'hélium peut être fortement lié aux S/As.

**Tableau 8 : Energie de liaison (en eV) de l'hélium avec différents types d'impuretés (ou SIA) dans le tungstène, calculée par méthode *ab initio* par Becquart et al [62].**

		Energie de liaison [62]								
		He	2He	3He	4He	H	C	Mo	Re	SIA
He		1,03	1,36	1,52	1,64	0,2	0,37	0,21	0,02	0,94

#### 2.3.2.4. Mutation

Dans certains métaux, l'introduction d'hélium révèle un mécanisme très particulier spécifique à l'introduction de cette espèce, la mutation. La mutation intervient lorsqu'une lacune absorbe des atomes d'hélium présents dans la matrice. L'adjonction d'atomes d'hélium dans le volume fini de la lacune va engendrer une augmentation du champ de contrainte environnant le complexe  $x\text{He}.v$ . A partir d'un certain seuil de remplissage de la lacune, le complexe va relaxer ces contraintes en éjectant dans la matrice un auto-interstitiel et libérant ainsi un volume libre supplémentaire pour les atomes d'hélium. Dans le tungstène, ce mécanisme a été décrit en détails par Iwakiri et al [89].

En outre, des calculs réalisés par Wilson et Bisson [90] suggèrent que, dans les matériaux *bcc*, ce mécanisme pouvait être initié directement par un amas d'atomes d'hélium en interstitiel. En effet, du fait de la très grande énergie de liaison entre les atomes d'hélium en position interstitielle dans le tungstène, ceux-ci peuvent former des complexes très stables qui vont croître par adjonction d'autres atomes d'hélium. La croissance de ces amas d'hélium interstitiel va engendrer des distorsions du réseau dans leur voisinage et une augmentation du champ de contrainte. Les contraintes peuvent alors être relaxées par l'éjection d'un auto-interstitiel de tungstène. Les résultats théoriques de Wilson et al [90] montrent qu'un amas de 5 atomes d'hélium est suffisant pour provoquer l'éjection d'auto-interstitiel dans le réseau et ainsi initier la formation de complexes mixtes hélium-lacunes  $x\text{He}.nv$ . Ce mécanisme a également été invoqué pour expliquer les résultats expérimentaux de microscopie électronique à transmission de Thomas et Bastasz dans Au [91]. Cependant, les codes de simulations numériques utilisés actuellement par certains auteurs ne prédisent pas l'apparition des seuils de mutation. Becquart et al [54] ont mentionné très récemment que la paramétrisation de code LAKIMOCA de calcul OKMC ne permet pas de faire apparaître la mutation de piège et Henrikson [92] a rapporté, dans un papier traitant de résultats de dynamique moléculaire, qu'un cluster de 100 atomes d'hélium est stable et n'engendre pas de mutation.

Il a été proposé par Iwakiri et al [89] que les impuretés pouvaient jouer un rôle important dans l'apparition du phénomène de mutation à partir d'un amas d'interstitiels d'hélium. En effet, les atomes d'impuretés peuvent constituer des sites d'ancrage fort pour l'hélium interstitiel (voir ci-dessus) et favoriser leur agglomération. En outre, l'éjection d'un atome d'impureté en position

interstitielle par mutation peut être nettement plus favorable que l'éjection d'un auto-interstitiel, surtout en ce qui concerne les petits atomes d'impuretés.

Un effet corolaire de la mutation de piège dans le tungstène résulte du fait que l'atome auto-interstitiel éjecté dans la matrice pourrait rester fortement lié au complexe hélium-lacune qui l'a engendré. De ce fait, lorsque les seuils successifs de mutation sont franchis, les auto-interstitiels créés se retrouvent dans un volume très restreint à proximité du complexe en mutation. Cette proximité entre les auto-interstitiels favorise la formation de boucles d'interstitiels. Ce phénomène a été invoqué par Arakawa et al [93] pour expliquer la densité de boucles d'interstitiels plusieurs fois plus importante dans le cas d'implantation en hélium que dans le cas d'implantation en H. En outre, par dynamique moléculaire, Henrikson et al ont montré que le mécanisme de croissance de complexes  $xHe.nv$  contenant 10 atomes d'hélium pouvait provoquer la création d'un *crowdion* d'interstitiels de tungstène dans la matrice. Un *crowdion* est une assemblée unidimensionnelle d'atomes d'hélium qui sont décalés de leur site cristallographique dans une même direction. Ce genre de motif n'a cependant jamais été observé expérimentalement.

### 2.3.3. Rétenion et précipitation de l'hélium

#### 2.3.3.1. Nucléation de bulles d'hélium

Le phénomène de nucléation des bulles a été détaillé par Trinkaus dans un papier de revue [94]. Sans dresser un tableau complet des mécanismes de nucléation et croissance des bulles, on va s'attacher à décrire certains fondements théoriques qui sous-tendent la nucléation des bulles et qui sont d'intérêt particulier pour la suite de cette étude.

En particulier, il est intéressant de décrire les mécanismes en jeu dans la compétition entre la nucléation homogène et hétérogène. La nucléation homogène désigne la formation de bulles dans le réseau alors que la nucléation hétérogène qualifie la création de bulles au niveau de zones d'interface de la matrice comme les joints de grain ou des précipités. Les mécanismes de compétition entre nucléation hétérogène et homogène diffèrent si on se trouve dans le domaine des hautes ou des basses températures. La « frontière » qui distingue les deux domaines correspond à la température où la dissociation thermique de l'hélium de ses sites de piégeage devient importante. Bien que cette limite dépende très fortement du type de piège, on peut raisonnablement considérer qu'elle peut être estimée par la température de dissociation d'un atome d'hélium d'une monolacune de tungstène, qui est de l'ordre de 1520 K.

A haute température, du fait de la dissociation thermique, les embryons de bulles de très petite taille ne sont pas thermodynamiquement stables. Seuls les clusters de taille supérieure à une certaine taille critique sont stabilisés par l'absorption des atomes d'hélium présents dans leur voisinage à la concentration d'équilibre thermodynamique avec les clusters. Le taux de nucléation ne devient important que lorsque la concentration d'équilibre en hélium dissout est proche de la concentration critique  $c^*$ . Cette concentration critique correspond à la concentration d'hélium dissout en équilibre thermodynamique avec des germes de bulles dont la taille est très légèrement supérieure à la taille critique de nucléation. Dans ce système, la présence d'interfaces aux sites de nucléation (notamment de joints de grain) joue un rôle crucial sur l'état thermodynamique des germes de bulles et en particulier sur la forme d'équilibre de l'embryon de bulle. La [figure 17](#) illustre l'effet d'un joint de grain sur l'aspect du germe de bulle et partant sur la concentration en hélium dissout dans leur

entourage. La pression  $P$  à l'intérieur d'une bulle de rayon de courbure  $r$  est donnée par la relation de Laplace.

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{I.11}$$

Où  $\gamma$  est la tension de surface

La concentration critique  $c^*$  dépend de la pression  $P$  dans les bulles et varie dans le même sens que  $P$ . Pour un volume de nucléation donné, les germes de bulles qui se forment sur une interface ont un rayon de courbure plus grand que les bulles sphériques qui procèdent par nucléation homogène (figure 17). Ainsi la pression dans une bulle sur un joint de grain est plus faible que la pression dans une bulle de même volume dans un grain.

La nucléation des bulles aux interfaces (nucléation hétérogène) se fait donc pour une concentration en hélium dissout plus faible que la nucléation homogène. Par suite, la nucléation plus efficace aux joints de grain induit un appauvrissement local en hélium dissout qui empêche l'apparition de bulles à l'intérieur des grains (nucléation homogène) dans la zone déplétée en hélium entourant les joints de grain.

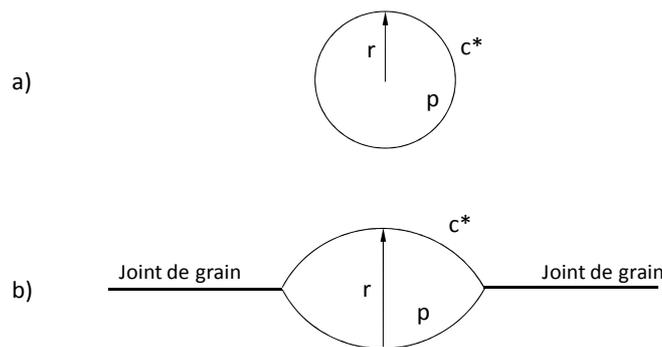


Figure 17 : Nucléation homogène vs nucléation hétérogène. Illustration des effets des joints de grain sur la forme et le rayon de courbure des bulles d'hélium, d'après [94]. a) bulle sphérique à l'intérieur d'un grain de la microstructure. b) bulle ellipsoïde sur un joint de grain. La pression à l'intérieure de la bulle est donnée par la relation de Laplace  $p = \frac{2\gamma}{r}$ , et  $c^*$  représente la concentration en hélium dissout dans la matrice en équilibre thermodynamique avec la bulle, qui varie dans le même sens que  $p$ .

### 2.3.3.2. Création de bulles

La limite de solubilité de l'hélium dans le tungstène n'est pas disponible en tant que telle dans la littérature. En revanche, certaines grandeurs expérimentales permettent d'appréhender le fait que l'hélium s'agglomère très facilement et précipite également très rapidement dans le tungstène. Notamment, les expériences de Soltan et al [81] ont montré qu'une très faible concentration d'hélium ( $\sim 350$  ppm) pouvait provoquer l'agglomération de l'hélium, qui constitue le stade primordiale de la limite de solubilité de l'hélium.

Différentes équipes de recherche japonaises ont étudié l'évolution de la microstructure du tungstène soumis à des implantations d'hélium à faible énergie et ont ainsi donné une estimation de la fluence critique d'apparition des bulles d'hélium. Par implantation à 5 keV, Yoshida et al mentionnent l'apparition de bulles de taille nanométrique (taille moyenne : 1,6 nm) à une fluence critique supérieure à  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  [95]. Iwakiri et al [89] ont rapporté la présence de bulles après implantation d'hélium à 0,25 keV pour des fluences supérieures à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Dans cette même étude, Iwakiri et

al ont comparé les microstructures d'échantillons implantés à 0,25 keV et 8 keV soit respectivement au-dessous et au-dessus de l'énergie requise pour déplacer un atome de W. La morphologie des bulles observées dans les deux cas est identique et laisse penser que le facteur prépondérant qui domine la formation des bulles n'est pas l'énergie d'implantation des ions mais la quantité d'hélium introduite.

En outre, la température du matériau lors de l'implantation d'hélium joue également un rôle crucial dans la microstructure finale et dans la morphologie des bulles d'hélium observées [89, 96]. Ainsi Iwakiri et al ont montré que l'augmentation de la température d'implantation provoque l'augmentation de la taille des bulles observées par microscopie électronique à transmission [89]. Il est important de préciser que les valeurs de fluence critique rapportées dans ces études correspondent à la fluence incidente et non à la quantité d'hélium effectivement retenue par le matériau après implantation.

### 2.3.3.3. Effet de l'hélium sur les amas lacunaires

L'hélium joue également un rôle important dans la formation et la stabilisation des amas lacunaires. Il a notamment mentionné ci-dessus que différents auteurs prévoient que la bilacune de tungstène serait instable. Or l'énergie de liaison d'une lacune au complexe  $He.v$  est très légèrement positive (0,07 eV [62]). Ainsi l'adjonction d'un atome d'hélium à la bilacune stabilise cette dernière. Au regard des résultats de calculs Monte Carlo de Becquart et al, il semble que cette tendance puisse se généraliser, comme le montre la [figure 18](#) qui présente l'évolution de l'énergie de liaison d'une lacune sur un complexe de type  $xHe.nv$  pour différentes valeurs de  $x$  entre 0 et 3. La tendance globale montre que plus le complexe contient d'atomes d'hélium, plus l'incorporation d'une nouvelle lacune est énergétiquement favorable. Ce phénomène est également clairement visible sur la [figure 19](#), qui montre que l'énergie de liaison d'une lacune à un complexe de type  $xHe.nv$  augmente lorsque le rapport hélium sur lacune augmente.

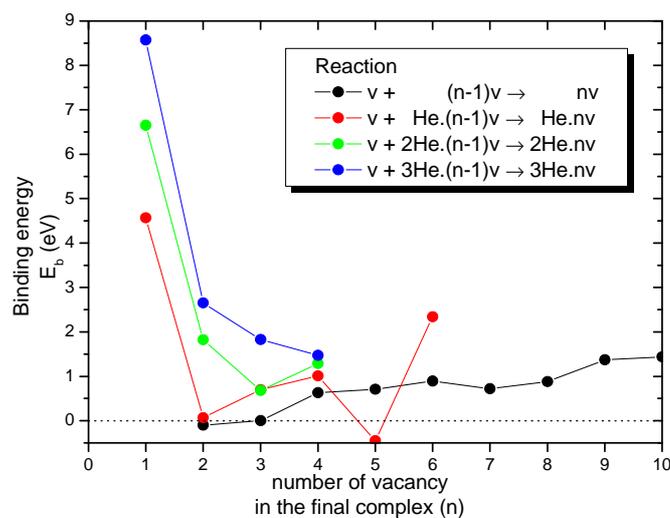


Figure 18 : Energie de liaison d'une lacune de tungstène à un complexe  $xHe.nv$  pour différentes valeurs de  $x$ , d'après [62].

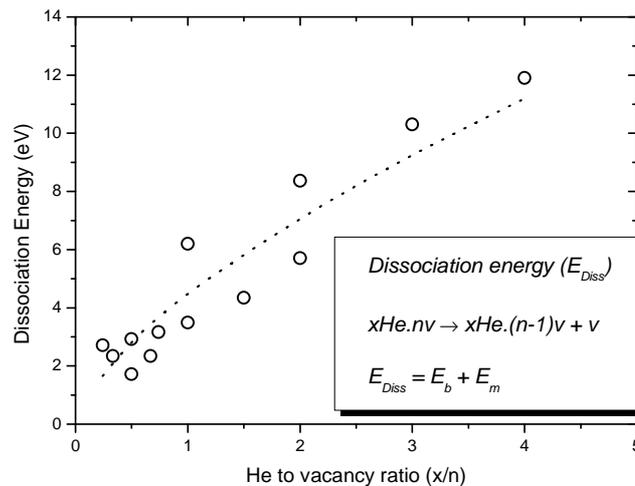


Figure 19 : Energie de dissociation d'une lacune d'un complexe  $xHe.nv$  en fonction du rapport hélium sur lacune  $x/n$  d'après Becquart et al [62]. L'énergie de dissociation correspond à la somme de l'énergie de liaison et de l'énergie de migration  $E_m$ .

#### 2.3.3.4. Rétention de l'hélium

La rétention de l'hélium dans les matériaux pour les réacteurs à fusion thermonucléaire a été étudiée par Hino et al. et 1999 [97]. Après implantation d'hélium à 5 keV à différentes fluences dans le tungstène, il apparaît que la quantité d'hélium implantée sature pour une fluence incidente de l'ordre de  $5 \times 10^{17} \text{ He.cm}^{-2}$ . La quantité maximale d'hélium effectivement implantée dans le tungstène est de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  [97]. En outre, la désorption d'hélium dans le tungstène en fonction de la température met en évidence deux températures auxquelles un pic de désorption est observé. Pour une fluence d'implantation de  $7 \times 10^{18} \text{ He.cm}^{-2}$ , le pic principal de désorption apparaît pour 770 K alors que pour une fluence de  $10^{18} \text{ He.cm}^{-2}$ , deux pics d'égale importance apparaissent pour 770 K et 1200K. Le pic à 770 K correspond à une énergie d'activation de l'ordre de 2,2 eV.

Une analyse de microscopie électronique à transmission menée par Hashimoto et al [98] a montré que la microstructure joue un rôle important dans la rétention de l'hélium dans le tungstène. L'existence de joint de grain induit la formation d'une quantité importante de bulles (ainsi qu'une meilleure croissance de celle-ci) dans des échantillons de tungstène polycristallins en comparaison des échantillons monocristallins. De ce fait, les échantillons présentent moins de sites de piégeage de l'hélium et favorisent donc la diffusion de l'hélium sur de longues distances pendant les recuits.

### 3. Conclusion

La fusion thermonucléaire contrôlée par confinement magnétique, si elle laisse entrevoir un mode de production d'énergie aux potentialités prodigieuses, n'en est qu'à ses balbutiements technologiques. De nombreux verrous technologiques restent à lever pour accéder aux prochains prototypes de réacteurs industriels électrogènes. La recherche sur les matériaux constitue en des enjeux primordiaux du développement des futurs réacteurs à fusion. Dans les réacteurs de type TOKAMAK, le tungstène a été choisi comme matériau de première paroi du divertor, un composant essentiel qui reçoit le plus fort flux de chaleur et de particules et qui doit satisfaire à des exigences drastiques telles qu'une bonne conductivité thermique, un faible taux de pulvérisation ou encore une température de fusion très haute. Le tungstène sera soumis à l'irradiation neutronique induisant des déplacements atomiques et l'endommagement du matériau, ainsi qu'au bombardement des particules du plasma provoquant l'implantation d'atomes légers dans le matériau.

Le comportement du tungstène dans un environnement de fusion est directement lié à l'évolution et à l'accumulation des défauts primaires et à l'implantation d'atomes légers, parmi lesquels l'hélium. Il est donc nécessaire, pour être capable de prévoir la durée de vie du tungstène dans les futurs réacteurs à fusion, de connaître l'évolution des espèces primaires introduites par implantation ou irradiation. Le couplage entre les résultats d'expérimentations et des méthodes de simulations numériques et de modélisation doit permettre d'atteindre cet objectif.

Sur les propriétés des défauts ponctuels dans le tungstène, La température du stade III (migration de la monolacune) est donnée entre 673 K et 750 K mais les conditions d'expérimentation dont sont issues ces valeurs laissent penser que cette température ne correspond pas rigoureusement au stade III. En outre, la question de la stabilité de la bilacune de tungstène est une question en suspens tant du point de vue théorique qu'expérimental. En ce qui concerne le comportement de l'hélium dans le tungstène, des résultats théoriques ont mis en évidence la difficulté à identifier le coefficient de diffusion de He dans W, en raison de la très grande propension de l'hélium à être piégé, notamment par lui-même. Le phénomène de mutation est invoqué pour expliquer le piégeage et la rétention de l'hélium en l'absence de défauts lacunaires mais les preuves expérimentales directes de ce phénomène restent peu nombreuses.

Vu l'orientation méthodologique de ce travail de thèse, les expérimentations sont axées sur deux aspects différents. Une partie des expérimentations va porter sur la détermination des propriétés fondamentales de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène. Ce travail de synthèse bibliographique montre qu'il est nécessaire de poursuivre l'étude de la nature des défauts d'implantation/irradiation créés dans différentes conditions et leur comportement thermique, afin notamment de préciser la température du stade III, ainsi que l'influence des paramètres d'implantation sur la nature et le comportement des défauts. L'utilisation complémentaires des différentes techniques de spectroscopie d'annihilation des positons devrait permettre de traiter cette problématique. En ce qui concerne l'hélium, il est pertinent d'envisager l'étude du comportement de l'hélium implanté dans diverses conditions (énergie, fluence, concentration,...). En outre, une partie des expérimentations aura pour but de collecter des données expérimentales « relativement facilement » modélisables par les techniques actuelles de simulations numériques afin de se doter d'un ensemble cohérent de données pour la validation expérimentale des méthodes de simulation.



## Chapitre II :

# Techniques expérimentales

1.	Description des échantillons .....	48
1.1.	Echantillons .....	48
1.2.	Fours et recuits mis en œuvre.....	49
2.	Spectroscopie d'annihilation des positons ( <i>PAS</i> ) .....	52
2.1.	Le positon et son interaction avec la matière .....	52
2.2.	Annihilation du positon .....	58
2.3.	Spectroscopie de temps de vie du positon ( <i>PALS</i> ) .....	60
2.4.	Spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation .....	68
2.5.	Modèle de piégeage des positons.....	76
3.	Analyse par Réaction Nucléaire ( <i>NRA</i> ) .....	80
3.1.	Principe.....	80
3.2.	Mesure de fluence.....	80
3.3.	Mesure du relâchement d'hélium en température .....	80
3.4.	Mesure de la distribution d'hélium en profondeur .....	81
4.	Techniques d'implantation et d'irradiation .....	83
4.1.	Implantation à basse énergie par procédé plasma ( $\sim 0,1$ keV).....	83
4.2.	Implantation à moyenne et haute énergie ( $\sim 10$ keV à $\sim 1$ MeV).....	84
4.3.	Irradiation aux ions légers de hautes énergies ( $\sim 10$ MeV).....	84
4.4.	Implantation par faisceaux multiples : le dispositif <i>JANNUS</i> .....	85

Les données expérimentales sur la nature et le comportement des défauts induits par implantation ou irradiation dans le tungstène sont relativement difficiles à obtenir et peu de techniques d'analyse permettent d'atteindre les caractéristiques des défauts à l'échelle atomique. La spectroscopie d'annihilation des positons donne des informations sur la nature des défauts lacunaires. De même, dans l'analyse du comportement des éléments légers, l'étude de l'hélium est une problématique difficile à mettre en œuvre avec les techniques classiques comme le SIMS. L'utilisation de l'analyse par réaction nucléaire fournit un outil puissant pour l'investigation de l'hélium. Ainsi dans ce chapitre, les échantillons utilisés et les méthodes de préparation sont succinctement présentés, puis la spectroscopie d'annihilation des positons est passée en revue. Et pour finir, la technique d'investigation de l'hélium par Analyse par Réaction Nucléaire (NRA) ainsi que les différents appareils d'implantation ou d'irradiation utilisés sont présentés

## 1. Description des échantillons

### 1.1. Échantillons

La très grande majorité des échantillons utilisés dans cette étude sont des feuilles minces de tungstène polycristallin dont la taille la plus couramment utilisée est de  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ . L'épaisseur est de  $150 \mu\text{m}$ ,  $300 \mu\text{m}$  ou  $500 \mu\text{m}$  selon les impératifs des techniques de caractérisation mises en œuvre. Les échantillons ont été polis miroir sur une face. La quasi-totalité des échantillons ont été fournis par Goodfellow et sont découpés dans des feuilles de tungstène laminées à l'épaisseur voulue. La pureté nominale de ces échantillons est de 99,95 % en masse. La liste des impuretés présentes et leur concentration MAXIMALE est donnée par le fournisseur (figure 20). L'impureté majoritairement présente est le molybdène ( $< 600 \text{ at.ppm}$ ). La teneur atomique totale en impuretés est de l'ordre de  $3000 \text{ at.ppm}$ . Dans certaines parties de l'étude, des échantillons particuliers ont été utilisés, notamment des échantillons monocristallins ou des échantillons de haute pureté. Dans ce cas, la nature des échantillons est mentionnée en début de paragraphe et brièvement discutée.

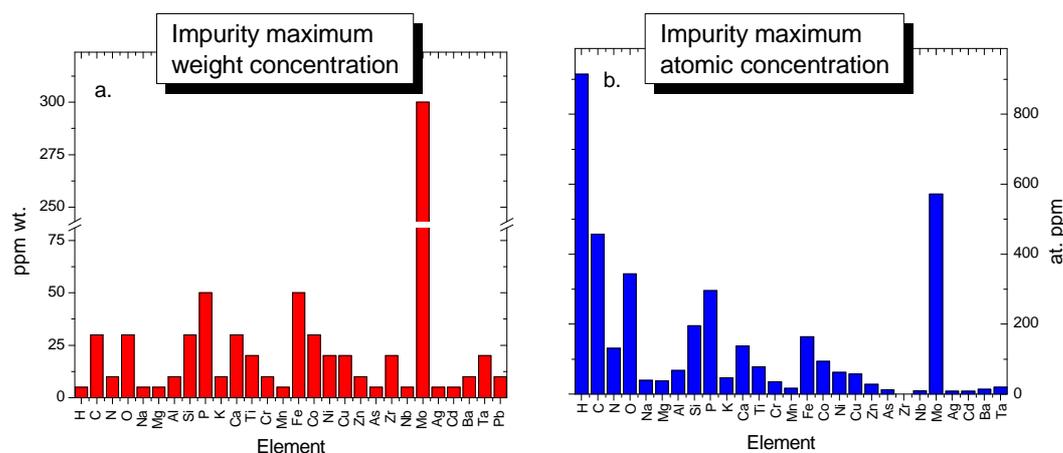


Figure 20 : Concentration maximale en impuretés dans les échantillons de tungstène classiques utilisés dans cette étude. a) concentration massique (en ppm massique). b) concentration atomique (en ppm atomique).

## 1.2. Fours et recuits mis en œuvre

Avant toute implantation ou irradiation, les échantillons ont subi un traitement thermique de recuit visant à éliminer les défauts natifs et les défauts de préparation induits par le laminage et le polissage. Deux méthodes de traitement thermique différentes ont été utilisées pour la préparation des échantillons. En outre, après irradiation et/ou implantation, les échantillons ont également été recuits afin d'étudier leur comportement en fonction de la température. Les fours et les conditions de recuits qui ont été utilisés sont décrits dans cette section.

### 1.2.1. Recuits sous atmosphère contrôlée

Cette première méthode de traitement a été utilisée pour la préparation des échantillons et consiste en un recuit à 1773 K dans un four tubulaire. Il s'agit d'un four dans lequel le dispositif de chauffage est constitué de quatre barres de carbure de silicium (SiC) dans lesquelles circule un courant électrique dont l'intensité (et donc la puissance de chauffage) est régulée par un thermocouple. Les recuits ont été réalisés sous atmosphère contrôlée d'Argon hydrogénée (Ar & H<sub>2</sub>, l'hydrogène permettant d'absorber l'oxygène résiduel en formant H<sub>2</sub>O) à 1773 K. Pendant les recuits, les échantillons sont placés sur une plaque en alumine, elle-même située à l'extrémité d'un tube creux en alumine, dont la hauteur est calculée de manière à ce que l'échantillon soit dans la zone de température homogène. La température effective au niveau de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type C. Les éléments chauffants étant constitués de carbure de silicium et d'un tube en alumine, la vitesse de montée en température est limitée à ~10 K / min (figure 21). Pour ce type de préparation, les échantillons ont donc été recuits à 1773 K, pendant 1 heure sous Ar & H<sub>2</sub>.

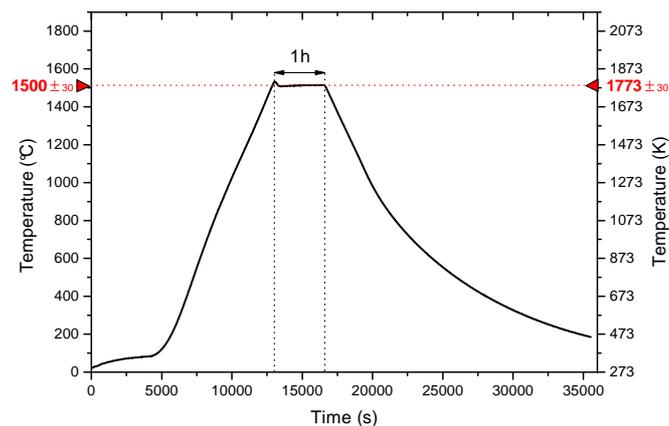


Figure 21 : Courbe de montée en température typique lors des recuits à 1773 K pendant une heure sous Ar & H<sub>2</sub> dans le four tubulaire.

### 1.2.2. Recuits sous vide

Cette seconde méthode de recuit consiste à recuire les échantillons pendant 1 heure sous un vide poussé. Cette technique de recuit a été mise en œuvre pour la préparation de la majorité des échantillons présentés dans cette étude. Ces recuits ont été réalisés dans un four à bombardement électronique. Les échantillons sont posés sur un porte-échantillon en tungstène qui se situe au-dessus d'un filament en tungstène. Les échantillons sont maintenus en place par une feuille de molybdène fixée par des vis en Ta. Le vide initial avant allumage du chauffage se situe entre  $10^{-8}$  et  $\sim 5 \times 10^{-7}$  mbar. Le filament est traversé par un courant électrique et une tension accélératrice est appliquée entre le filament et le porte-échantillon. La mesure de température se fait par visée pyrométrique sur un échantillon de molybdène identique pour tous les recuits, l'émissivité est de 0,342 [30] (pour  $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$ ). Le faisceau infrarouge d'analyse passe à travers un hublot qui engendre une absorption de 5%, la valeur effective de l'émissivité est donc de 0,324. Pour des raisons de commodité, cette valeur a été arrondie à 0,3 afin d'éviter les erreurs d'un utilisateur à l'autre. En tout état de cause, avec ce dispositif de mesure et la géométrie du système de chauffage, l'incertitude sur la mesure de température varie entre 30 K et 50 K selon la température. Ce dispositif permet d'atteindre des pentes de montée en température de l'ordre de 600 K/min et une température maximale d'environ 2173 K. Ce type de recuit a été utilisé à la fois pour la préparation initiale des échantillons, par des recuits à 1873 K pendant 1h sous vide, et également pour les recuits post implantation/irradiation pour le suivi en température du comportement des échantillons. L'évolution de la courbe de température pendant un recuit à 1873 K est présentée sur la [figure 22](#). L'image de la [figure 23](#) montre l'aspect du porte-échantillon lorsque les échantillons (posés sur la face supérieure) sont portés à 2073 K. Pendant l'élévation de température dans l'enceinte, le vide subit une augmentation et pendant une phase de recuit à 1873 K, le vide reste systématiquement compris entre  $10^{-7}$  et  $5 \times 10^{-5}$  mbar.

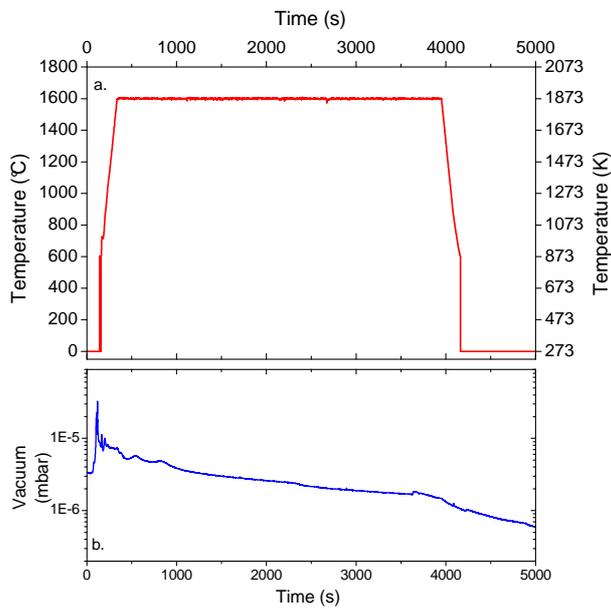


Figure 22 : a) Evolution typique de la température pour un recuit à 1873 K pendant 1 heure sous vide. b) Evolution de la pression dans l'enceinte à vide pendant le recuit.



Figure 23 : Aspect du porte-échantillon (composé de Mo et W) du four à bombardement électronique pendant un recuit à 2073 K sous vide.

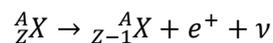
## 2. Spectroscopie d'annihilation des positons (PAS)

Parmi les moyens d'études non destructifs de la matière, l'annihilation des positons permet de sonder la structure électronique des matériaux en mesurant les caractéristiques d'annihilation qui dépendent de la densité électronique et de la distribution des quantités de mouvement des électrons qui s'annihilent avec les positons. Le positon, chargé positivement, est sensible aux variations de potentiel coulombien dans un matériau. Il sonde préférentiellement les régions éloignées des noyaux atomiques, c'est-à-dire de préférence les défauts de types lacunaires.

### 2.1. Le positon et son interaction avec la matière

#### 2.1.1. Emission et source de positons

Prédit en théorie par le physicien britannique Paul DIRAC dès 1930 [99], l'existence du positon fut découverte en 1932 par le jeune physicien Carl David ANDERSON [100] tout juste deux ans après l'obtention de son diplôme de doctorat. Il obtint le prix Nobel de physique en 1936 pour cette découverte. Ainsi en observant l'interaction du rayonnement gamma sur certains matériaux, il découvre une particule possédant des propriétés en tout point identiques à celles de l'électron, excepté sa charge électrique de signe positif : le positon (ou *positron* en anglais). Il s'agit de la première particule d'antimatière identifiée et c'est pourquoi elle ne porte pas le nom composite habituel « antiparticule » des particules d'antimatière découverte par la suite. Dans le vide, le positon est stable et possède une durée de vie supérieure à  $4,2 \times 10^{23}$  ans. En revanche, dans la matière, l'interaction du positon avec un électron provoque leur annihilation mutuelle et l'émission de photons gammas qui conservent l'énergie et la quantité de mouvement de la paire annihilée. Le positon ( $e^+$ ) provient, entre autre (voir encadré), de la désintégration  $\beta^+$  d'un noyau radioactif qui se résume sous la forme suivante :



II.1

Où  $\nu$  désigne un neutrino et  ${}^A_ZX$  un noyau de l'élément  $X$  contenant  $A$  nucléons et  $Z$  charges.

Divers radioéléments sont couramment utilisés pour obtenir des positons en laboratoire ( ${}^{64}\text{Cu}$ ,  ${}^{19}\text{Ne}$ ,  ${}^{58}\text{Co}$ ), le plus utilisé (notamment au CEMHTI) est le  ${}^{22}\text{Na}$ . Cet élément est choisi pour sa période de désintégration relativement longue ( $T_{1/2} = 2,6 \text{ ans}$ ) et sa facilité de mise en œuvre. En outre, la technique de spectroscopie de temps de vie (avec source de positons rapides qui sera décrite en détail plus loin) nécessite l'utilisation de radionucléides pour lesquels l'émission du positon coïncide

#### Sources de positons atypiques

La production de positons à des fins expérimentales peut être assurée par d'autres phénomènes que la désintégration  $\beta^+$  de certains radionucléides.

Ainsi, la source intense de positons de Munich (NEPOMUC pour NEutron-Induce POsitrone source in MUnich) utilise la formation de paires  $e^+/e^-$  induite par l'exposition d'une cible de Pt à un rayonnement  $\gamma$  intense, ce rayonnement  $\gamma$  étant lui-même obtenu par capture neutronique d'une cible de Cd [1].

Dans la source de positons EPOS de Rossendorf, (Allemagne), la création de paires  $e^+/e^-$  est induite par le rayonnement Bremsstrahlung d'un faisceau d'électron ralentissant sur une cible solide. Le faisceau pulsé d'électron est assuré par un LINAC supraconducteur [2].

La plupart de ces sources de positons permet d'atteindre des flux de positons très élevés mais nécessite des installations d'une complexité sans commune mesure avec l'utilisation de source radioactive de  ${}^{22}\text{Na}$ .

avec l'émission d'un photon gamma. La désintégration du  $^{22}\text{Na}$  (figure 24) s'accompagne de l'émission d'un photon à 1274,6 keV qui marque la « naissance » du  $e^+$ . Les positons ainsi émis par la désintégration du  $^{22}\text{Na}$  ont une énergie maximale de 541 keV (figure 25).

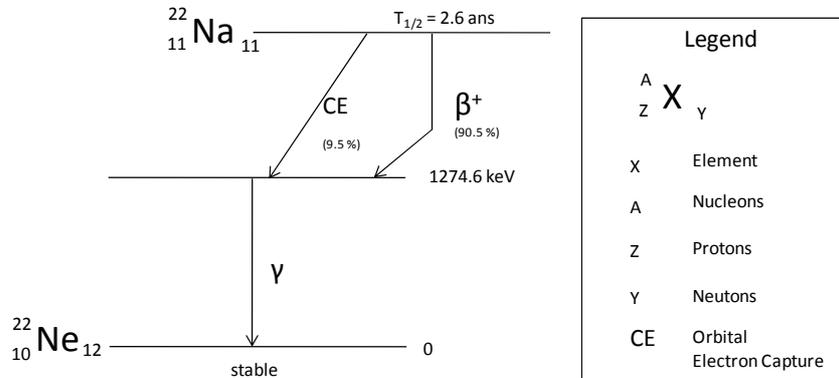


Figure 24 : Schéma simplifié de la désintégration du sodium-22 [101].

Parmi les sources de positons utilisées au laboratoire, il en existe deux types : les sources de positons rapides et les sources de positons lents. La distinction porte sur l'énergie maximale et la dispersion en énergie des positons émis. Les sources de positons rapides utilisent directement les positons émis par le radioélément ( $^{22}\text{Na}$ ), qui produisent des positons très énergétiques et un spectre en énergie large (figure 25). Les sources de positons lents utilisent un appareillage complexe de modération et de filtres électromagnétiques pour fournir un faisceau quasi mono-énergétique de positons de faible énergie (de quelques eV à quelques centaines de keV).

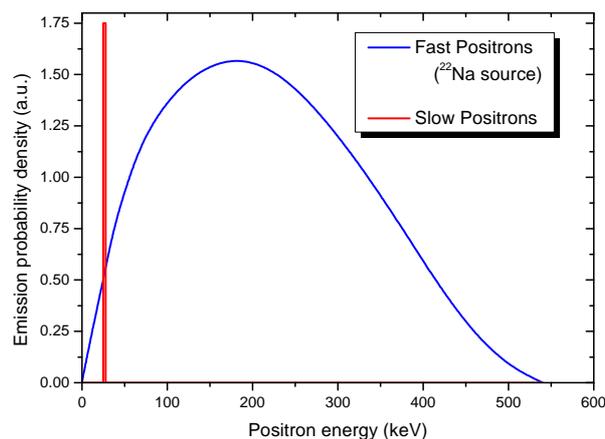


Figure 25 : Spectre en énergie des positons émis par des sources de positons "lents" et "rapides", d'après [102].

### 2.1.2. Thermalisation et diffusion

Lorsque le positon pénètre dans la matière avec une énergie  $E$ , il va rapidement (en 3 à 10 ps [103]) être ralenti jusqu'à être thermalisé. Cette perte d'énergie résulte des phénomènes d'ionisation et d'excitation (électronique ou des modes de vibration du réseau) qu'induit le positon [104]. Le taux de perte d'énergie du positon dans la gamme d'énergie 100 keV – 10 eV est de l'ordre de 100 keV.ps<sup>-1</sup> [105]. De plus, pendant cette phase, la probabilité d'annihilation du positon dans la matière est beaucoup plus faible que la probabilité de diffusion élastique ou inélastique. La probabilité d'annihilation du positon devient importante quand le positon a été thermalisé et qu'il diffuse dans le solide. En effet, la section efficace d'annihilation du positon dans la matière varie comme l'inverse de la vitesse du positon. Ainsi la grande majorité des positons s'annihile lorsqu'ils ont perdu la quasi-totalité de leur énergie, et surtout lorsque leur énergie est nettement inférieure à l'énergie cinétique des électrons de la matière sondée.

Une fois le positon thermalisé, il va diffuser dans l'espace interatomique. En l'absence de défaut dans le matériau (positon non susceptible d'être piégé), la longueur de diffusion intrinsèque du positon  $L^+$  est donnée par la relation [106] :

$$L^+ = \sqrt{D^+/\lambda_L} \quad \text{II.2}$$

Avec  $D^+$  le coefficient de diffusion du positon

$\lambda_L$  le taux d'annihilation du positon dans le réseau du matériau.

Il faut noter que la longueur de diffusion effective  $L^+_{eff}$  du positon dépend en fait de la concentration en défauts lacunaires dans le matériau. Ainsi en présence d'un défaut V avec un taux de piégeage du positon  $K_V$ , l'expression précédente doit s'écrire :

$$L^+_{eff} = \sqrt{\frac{D^+}{\lambda_L + K_V}} \quad \text{II.3}$$

Cette relation permet notamment d'estimer la variation de la longueur de diffusion effective du positon en fonction de la concentration en pièges pour les positons (dont la nature n'est pas évoquée ici). La [figure 26](#) donne l'allure de cette estimation pour les paramètres de simulation mentionnés dans la légende (la signification physique de chacun des termes sera discutée dans la suite du chapitre).

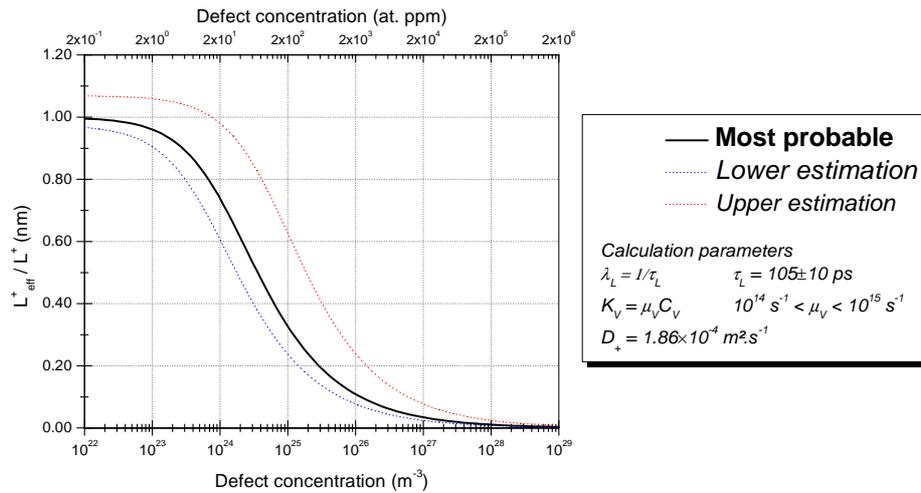


Figure 26 : Estimation de la variation relative de la longueur de diffusion effective du positon dans le tungstène en fonction de la concentration en pièges pour les positons. Les paramètres qui ont permis cette estimation sont détaillés dans la suite de ce chapitre. Pour cette estimation, les pièges sont des monolacunes de tungstène. Les limites haute et basse de l'estimation ont été calculées en tenant compte des incertitudes sur les différents paramètres de calcul.

### 2.1.3. Profil d'implantation

L'évaluation du profil d'implantation des positons dans la matière revêt une importance cruciale pour estimer l'épaisseur de matériau sondée par la Spectroscopie d'Annihilation des Positons. Le profil d'implantation et son expression analytique est différente dans le cas d'une source monoénergétique (source de positons lents) et dans le cas de l'implantation directe de positons émis par une source de  $^{22}\text{Na}$  (source de positons rapides). Dans le cas d'une source monoénergétique, d'énergie  $E$ , le profil d'implantation suivra un profil makhovien [106] :

$$P(z) = -\frac{d}{dz} \left( e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m} \right) \quad \text{II.4}$$

Avec

$$z_0 = \frac{z_m}{0,886} \quad \text{II.5}$$

et

$$z_m = \frac{A}{\rho} E^n \quad \text{II.6}$$

$z_m$  profondeur moyenne d'arrêt des positons (en cm)

$\rho$  densité du matériau (en  $\mu\text{g}.\text{cm}^{-3}$ )

$A, m$  et  $n$  constantes qui dépendent faiblement du matériau

$E$  énergie des positons incidents (en keV)

Les valeurs de  $A, m$  et  $n$  couramment utilisées sont données dans le [tableau 9](#).

Tableau 9 : Paramètres usuellement utilisés pour la détermination du profil d'implantation des positons lents dans la matière, d'après [107].

A	m	n
$\mu\text{g}.\text{cm}^{-3}.\text{keV}^{1.7}$		
2.95	2	1.7

Ainsi le profil d'implantation s'élargit à mesure que l'énergie d'implantation augmente et la résolution en profondeur diminue avec la profondeur de la couche sondée (figure 27).

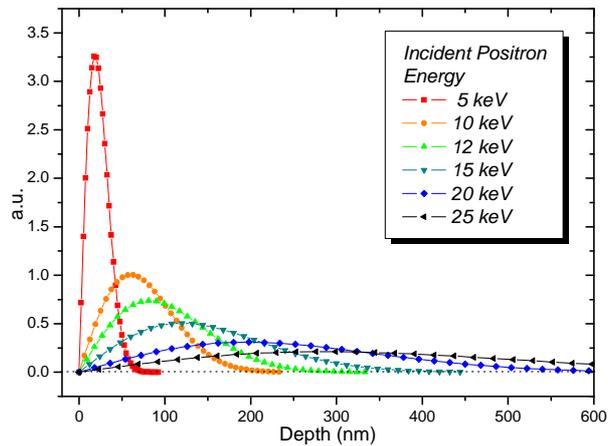


Figure 27 : Profils d'implantation des positons dans le tungstène pour différentes énergies incidentes.

Au laboratoire CEMHTI-Cyclotron, l'accélérateur de positons lents (photo figure 28) fournit un faisceau de positons monoénergétiques d'énergie variable entre 0,5 et 25 keV. Dans le tungstène, cette gamme d'énergie correspond à l'implantation des positons à une profondeur moyenne comprise entre  $\sim 1$  et 370 nm. A ceci s'ajoute l'étalement du profil qui détermine la largeur de la couche sondée. La figure 29 présente la largeur de la couche sondée (en l'absence de diffusion du positon) dans le tungstène en fonction de l'énergie d'implantation. Ainsi, 90% des positons implantés à 25 keV sont stoppés dans la zone comprise entre 100 nm et 700 nm dans le tungstène.

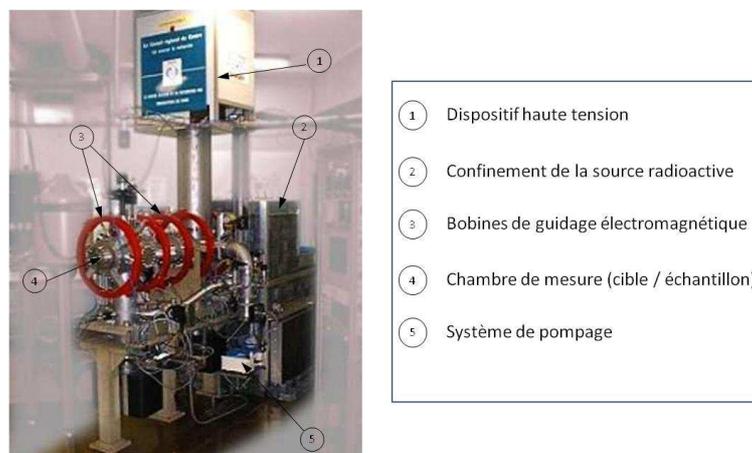


Figure 28 : Photographie de l'accélérateur de positons lents du CEMHTI, Orléans

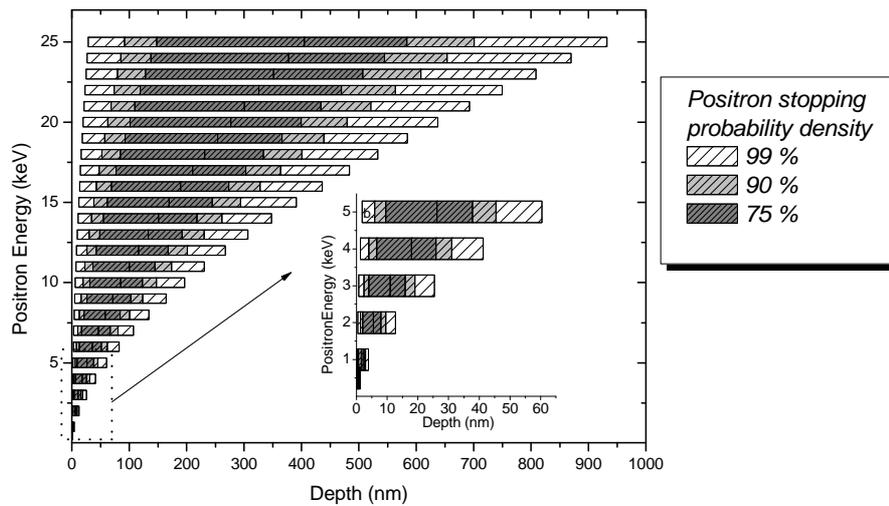


Figure 29 : Largeur du profil d'implantation en profondeur des positons dans le tungstène en fonction de l'énergie d'implantation

Dans le cas de source de positons rapides, vu la large distribution en énergie des positons incidents, le profil d'implantation des positons dans la matière suit une loi exponentielle de la forme [73] :

$$P(z) = e^{-\alpha z} \tag{II.7}$$

Avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption linéaire qui s'exprime en fonction de la densité  $\rho$  du matériau (en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et de l'énergie maximale des positons émis  $E_{\text{Max}}$  (en MeV) :

$$\alpha = 16 \frac{\rho}{E_{\text{Max}}^{1.4}} \tag{II.8}$$

La figure 30 présente l'allure du profil d'implantation des positons rapides dans le tungstène. Plus de 99.9 % des positons s'arrêtent dans les 100 premiers microns sous la surface.

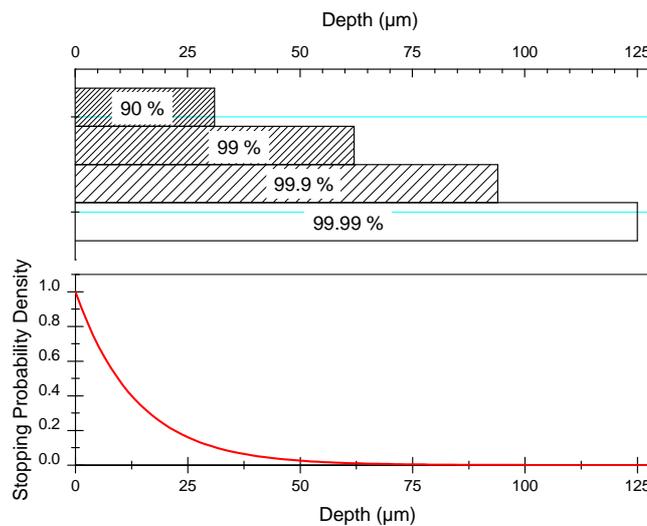


Figure 30 : Profil d'implantation des positons issus de la désintégration d'une source de  $^{22}\text{Na}$  dans le tungstène. En haut est représentée la profondeur en deçà de laquelle est stoppée la fraction X de positons, X = 90 à 99,99 %

## 2.2. Annihilation du positon

### 2.2.1. Modes d'annihilation

Le mode d'annihilation de la paire  $e^+/e^-$  dépend fortement de l'état de spin de la paire de particules. Pour une paire dans un état de spin  $S=0$  (para), le nombre de photons  $\gamma$  émis est pair alors qu'il est impair pour une paire  $e^+/e^-$  dans un état de spin  $S=1$  (ortho).

- l'annihilation à 1 photon  $\gamma$  se produit pour des positons d'énergie cinétique élevée ( $> 1$  MeV) qui peuvent s'approcher suffisamment d'un noyau pour que ce dernier participe à la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Cet état d'annihilation est quasiment inexistant dans nos conditions expérimentales.
- l'annihilation à 2 photons  $\gamma$  a la section efficace la plus importante.
- les annihilations à 3 photons  $\gamma$  ou plus ont des sections efficaces faibles. Les valeurs de section efficace diminuent quand le nombre de photons augmente.

Le processus dominant est l'annihilation à 2  $\gamma$  quand les positons émis par une source radioactive pénètrent dans la matière condensée. L'annihilation du positon avec un électron du cristal peut avoir lieu à partir de deux configurations de la paire électron-positon :

- une configuration libre : le positon est en interaction avec le milieu sans être lié avec un électron particulier
- une configuration liée : le positon forme un atome de type hydrogénoïde avec un électron. Cette configuration est appelée positronium. Cette situation du positon se rencontre principalement à la surface de l'échantillon et dans les volumes libres de grande taille (cavités, nanopores,...)

### 2.2.2. Etats d'annihilation

Dans sa configuration libre, le positon peut s'annihiler librement avec les électrons soit dans un état délocalisé, soit dans un état fortement localisé dans des sites particuliers de piégeage de la matrice, notamment dans les défauts de type lacunaire.

#### Etat délocalisé

Dans un solide cristallin, le positon est soumis au potentiel périodique du réseau. Sa fonction d'onde est donc une fonction de Bloch de la forme :

$$\Psi(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad \text{II.9}$$

où  $u_k(r)$  est une fonction périodique de même périodicité que le réseau cristallin.

L'interaction répulsive entre les noyaux atomiques et le positon fait que la probabilité de présence du positon est maximale dans les régions interstitielles (figure 31). Le taux d'annihilation dans le réseau est défini par la valeur  $\lambda_L$  qui s'exprime (en  $s^{-1}$ ) comme l'inverse du temps de vie du positon dans le réseau  $\tau_L$ . Les caractéristiques d'annihilation du positon à l'état délocalisé définissent ainsi l'annihilation du positon dans le réseau du matériau sondé en l'absence de piège pour le positon.

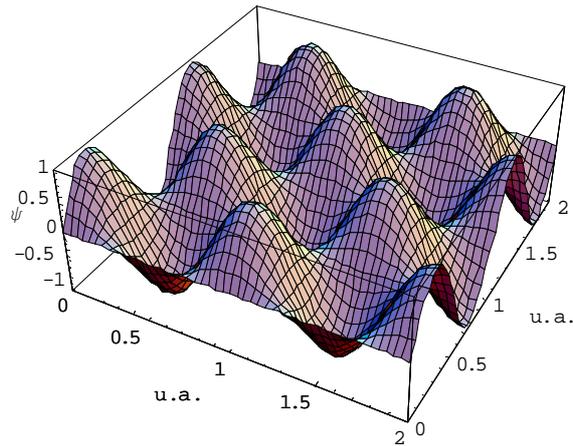


Figure 31 : Représentation schématique tridimensionnelle de la densité de probabilité de présence du positon dans l'état délocalisé, d'après [108]. Les zones de probabilité de présence minimale sont les lieux où se situent les noyaux atomiques de la matrice.

### Etat localisé

Dans les régions où il existe un déficit en noyaux atomiques, les volumes libres se comportent comme des centres attractifs qui piègent les positons si la densité de charges positives est suffisamment faible. Les volumes libres constituent pour le positon des zones de puits de potentiel où le positon peut rester piégé. Ainsi, les lacunes ou les amas de lacunes, les dislocations, les cavités sont autant de pièges pour le positon où celui-ci a tendance à se localiser (figure 32).

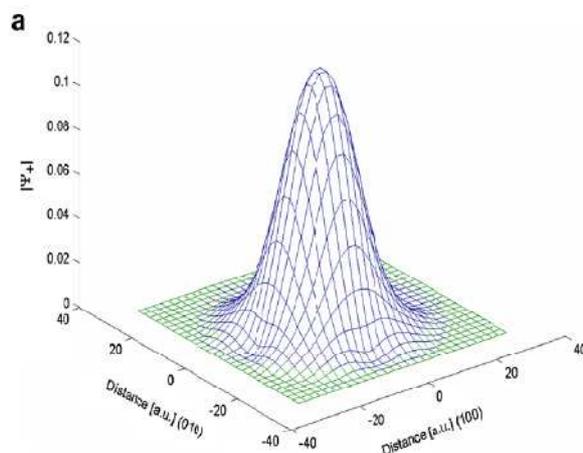


Figure 32 : Fonction d'onde du positon localisé dans une lacune de tungstène d'après [68]. Le maximum de densité de probabilité est centré sur la lacune de la matrice cristalline.

Les caractéristiques d'annihilation couramment mesurées pour étudier les défauts dans les solides sont la distribution des temps de vie des positons et la distribution de l'énergie des photons  $\gamma$  d'annihilation dans le processus d'annihilation à deux photons. La mesure de ces deux grandeurs correspond à deux techniques de mesure différentes qui mettent en jeu l'annihilation du positon dans la matière et qui permettent d'obtenir des informations complémentaires sur les défauts de type lacunaire.

## 2.3. Spectroscopie de temps de vie du positon (PALS)

### 2.3.1. Principe

La spectroscopie de temps de vie des positons (PALS, *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*) repose sur la mesure de la distribution des temps au bout desquels les positons injectés dans la matière disparaissent. En effet, le temps de vie du positon dans la matière dépend directement de la densité électronique qu'il rencontre. Or les pièges pour le positon (défauts lacunaires notamment) présentent localement une densité électronique plus faible que la densité dans le réseau cristallin. Le temps de vie du positon dans ces pièges  $\gamma$  est plus long que le temps de vie du positon à l'état délocalisé dans le réseau cristallin. En mesurant expérimentalement la distribution des temps de vie des positons dans le matériau, il sera possible d'obtenir des informations sur la nature et la concentration des défauts dans le matériau. Le rayonnement  $\gamma$  consécutif à l'annihilation du positon joue un rôle crucial car il date précisément l'instant de disparition du positon.

#### 2.3.1.1. Mesure du temps de vie des positons « rapides »

La spectroscopie de temps de vie des positons « rapides » repose sur l'utilisation de  $^{22}\text{Na}$  dont la désintégration s'accompagne de l'émission d'un photon gamma de 1,274 MeV qui permet de dater précisément la « naissance du positon ». La spectroscopie de temps de vie des positons « rapides » consiste donc à mesurer le temps entre la détection des deux photons gamma correspondant à la « naissance » et à la « mort » du positon. Le dispositif de mesure est constitué de deux détecteurs Ge de type rapide-rapide en coïncidence. La chaîne d'acquisition comporte deux voies de détection : une voie « Start » qui détecte l'émission d'un photon à 1,274 MeV, émis lors de la naissance du positon, et une voie « Stop » qui détecte l'émission d'un photon à 511 keV (parmi datant l'annihilation du positon). Un ensemble numérique, placé en aval des voies de détection, permet de mesurer le temps qui sépare les deux émissions et de transformer cette mesure en données numériques utilisables par traitement informatique.

#### 2.3.1.2. Mesure de temps de vie par faisceau pulsé de positons

Lorsqu'on utilise une source de positons lents, i.e. un faisceau monoénergétique, les positons qui atteignent la cible sont passés par une série de dispositifs de modération ou de filtrage en énergie. Il n'est alors plus possible de « dater » l'instant de leur création par la désintégration de la source radioactive qui les a fournis. Dans ce cas, la technique utilisée qui permet d'obtenir la meilleure résolution temporelle [108] consiste à utiliser un faisceau pulsé de positons. Ainsi le faisceau pulsé de positons de Munich (PLEPS, *Pulsed Low Energy Positron beam System*, [figure 33](#)) permet d'atteindre une résolution temporelle de 240 ps [109]. Les positons modérés sont regroupés par paquet par une série de dispositifs électromagnétiques. Les impulsions de positons, de largeur temporelle de l'ordre de 150 ps, sont envoyés sur la cible toutes les 20 ns (50 MHz). Ainsi l'instant de pénétration du paquet de positons dans la cible peut être connu précisément. Il sert d'instant initial pour la mesure de la distribution des temps de vie des positons.

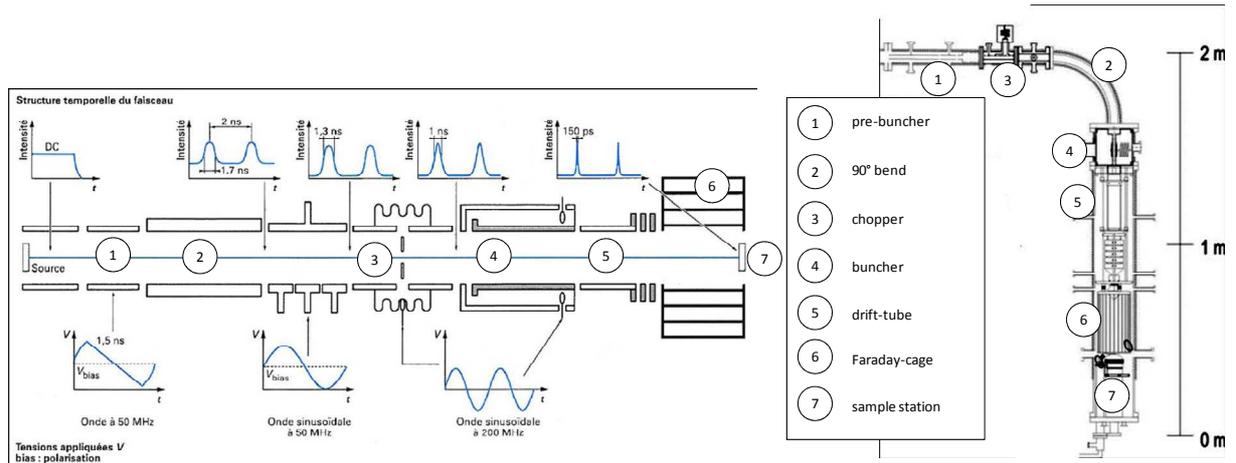


Figure 33 : Vue schématique (à droite) du faisceau pulsé PLEPS installé sur la source de positons intense NEPOMUC de Munich et schéma de principe (à gauche) des divers éléments d'un faisceau pulsé de positons.

## 2.3.2. Analyse et décomposition des spectres de temps de vie

### 2.3.2.1. Méthode de décomposition

Le spectre de temps de vie des positons décrit la probabilité pour qu'un positon émis à l'instant  $t_0$  soit encore « en vie » à l'instant  $t$  [102]. L'annihilation ayant un caractère probabiliste, pour un grand nombre  $N_i$  de positons présents dans la matière (indépendants les uns des autres) dans un état  $i$  quelconque et ayant la probabilité  $\lambda_i$  d'annihilation, pendant un temps  $dt$ , le nombre total de positons présents va subir une variation telle que :

$$dN_i = -\lambda_i N_i dt \quad \text{II.10}$$

En intégrant et en désignant par  $N_i^0$  le nombre de positons présents dans la matière à l'instant  $t_0$ , on obtient le nombre de positons encore présents dans la matière en fonction du temps (en supposant le cas fictif où tous les positons ont été introduits en même temps à l'instant  $t_0$  dans la matière et sont indépendants).

$$N_i = N_i^0 e^{-\lambda_i t} \quad \text{II.11}$$

La population de positons dans l'état  $i$  suit donc une exponentielle décroissante de constante de temps  $\tau_i = 1/\lambda_i$ . La constante de temps est appelée temps de vie des positons de la famille  $i$ . S'il existe  $k$  états d'annihilation possibles pour les positons, le spectre de temps de vie s'écrit :

$$n(t) = \sum_k I_i e^{-t/\tau_i} \quad \text{II.12}$$

Avec  $\sum I_i = 1$  où  $I_i$  est l'intensité de la composante  $\tau_i$ .

Expérimentalement, nous n'avons accès qu'à la probabilité pour qu'un positon s'annihile au bout du temps  $t$  (et non la probabilité pour qu'il soit encore « en vie » au temps  $t$ ), soit la densité de probabilité  $R(t)$  telle que :

$$R(t) = \frac{dn(t)}{dt} \quad \text{II.13}$$

Néanmoins, le spectre de temps de vie effectivement mesuré  $F(t)$  est différent de  $R(t)$ . En effet, en raison de toutes les imprécisions inhérentes à la chaîne d'acquisition, la probabilité de mesurer à

l'instant  $t$  un événement qui est survenu à un instant  $t' \neq t$  n'est pas nulle. Pour caractériser cette dispersion, la fonction d'appareil  $P(t)$  est définie comme la probabilité de mesurer au temps  $t$  une annihilation instantanée (événement idéal tel que le temps entre la naissance et l'annihilation du positon est nul). La distribution effectivement mesurée résulte de la convolution de ces deux distributions :

$$F(t') = P * R(t') = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t' - t)R(t)dt \quad \text{II.14}$$

L'analyse des spectres consiste, après soustraction du bruit de fond, à déconvoluer les distributions  $P(t)$  et  $R(t)$  et à extraire de la distribution  $R(t)$  les valeurs  $I_i$  et  $\tau_i$  des composantes exponentielles. Il s'agit de la décomposition des spectres de temps de vie. Chaque composante de temps de vie déterminée est alors caractéristique d'un type de défauts présent dans l'échantillon et permet la détermination de la nature des défauts lacunaires.

Avec une chaîne de détection classique (dispositif expérimental utilisant une source de positons rapides), la fonction d'appareil peut être mesurée. Il suffit de mesurer le spectre de temps de vie d'une source radioactive émettant simultanément deux photons gamma d'énergie proche de 1,28 MeV et 511 keV (typiquement du  $^{60}\text{Co}$ ). En revanche, dans le cas d'un faisceau pulsé cette fonction d'appareil ne peut être mesurée directement. Elle doit donc être estimée sur un échantillon de référence pour lequel le spectre des temps de vie est connu par ailleurs.

Une fois acquis, les spectres de temps de vie sont analysés à l'aide d'un programme qui ajuste au spectre expérimental un spectre modèle. Le résultat de l'ajustement donne les valeurs des composantes de temps de vie  $\tau_i$  dans l'échantillon (dont le nombre est fixé par l'expérimentateur) ainsi que leurs intensités respectives  $I_i$ . Cette opération est réalisée grâce au logiciel POSFIT.

#### 2.3.2.2. Correction de sources

Dans le cas d'utilisation d'une source de positons rapides, la source de  $^{22}\text{Na}$ , encapsulée dans une feuille de Ni ou Al, est mise en sandwich entre deux échantillons identiques que l'on veut caractériser (figure 34).

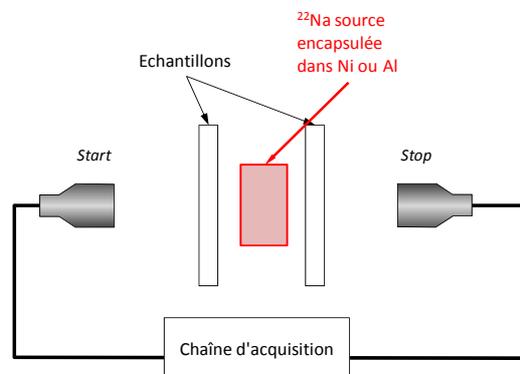


Figure 34 : Schéma simplifié du montage des échantillons pour la mesure du temps de vie avec des positons rapides

De ce fait, certaines composantes de temps de vie mesurées sont en fait relatives à l'annihilation des positons dans la source de  $^{22}\text{Na}$  elle-même ou dans la feuille d'aluminium ou de nickel qui la contient. Ces composantes sont appelées « composantes de source » et doivent être soustraites des spectres expérimentaux. Pour les sources encapsulées avec de l'aluminium, les composantes de sources ont été déterminées sur des échantillons *a priori* exempts de défauts (tableau 10). Pour obtenir des résultats cohérents, il a été nécessaire de déterminer des corrections de source différentes pour les échantillons monocristallins et les échantillons polycristallins. Cette différence a également été observée sur d'autres matériaux et pourrait être attribuée à la canalisation des positons lors de leur implantation dans les échantillons monocristallins.

**Tableau 10 : Valeurs de correction utilisées pour l'analyse des échantillons de tungstène polycristallins et monocristallins avec une source de  $^{22}\text{Na}$  encapsulée dans un feuille d'Al.**

	Temps de vie ( <i>ps</i> )	Intensité (%)
<b>W monocristallin</b>	230	17,55
+	450	1,62
<b>Source (<math>^{22}\text{NaCl} + \text{Al}</math>)</b>	1500	0,01
<b>W polycristallin</b>	230	20,42
+	450	1,38
<b>Source (<math>^{22}\text{NaCl} + \text{Al}</math>)</b>	1500	0,05

### 2.3.2.3. Limite de la décomposition des spectres

Dans la pratique, il est parfois très difficile de déterminer le nombre de composantes de temps de vie et les valeurs de temps de vie. Cette limitation résulte principalement de la difficulté à déconvoluer les composantes de temps de vie dans les spectres expérimentaux. Pour appréhender cette limitation, des spectres de temps de vie ont été simulés avec deux composantes (150 ps et 230 ps) avec une intensité de la première composante variant de 1 à 99 %. Pour le calcul des spectres simulés, le nombre d'annihilation dans le pic est de  $2 \times 10^6$ , la résolution du spectromètre est de 222 ps et l'étalonnage de temps par canal est de 12,3 ps. Ces valeurs sont issues des caractéristiques du système expérimental utilisé. Les spectres simulés ont ensuite été traités normalement avec le logiciel de décomposition des spectres de temps de vie. Les résultats des valeurs des composantes de temps de vie trouvées et de l'intensité de la composante courte sont donnés dans la [figure 35](#) en fonction de la valeur effective de la composante courte. La valeur de la composante longue ( $\tau_2$ ) et l'intensité de la composante courte ( $I_1$ ) sont très fidèlement déterminées par la décomposition de temps de vie quelle que soit l'intensité réelle de la composante longue. En revanche, la valeur de la composante courte ( $\tau_1$ ) n'est pas correctement ajustée lorsque l'intensité de cette composante courte est inférieure à  $\sim 20$  %.

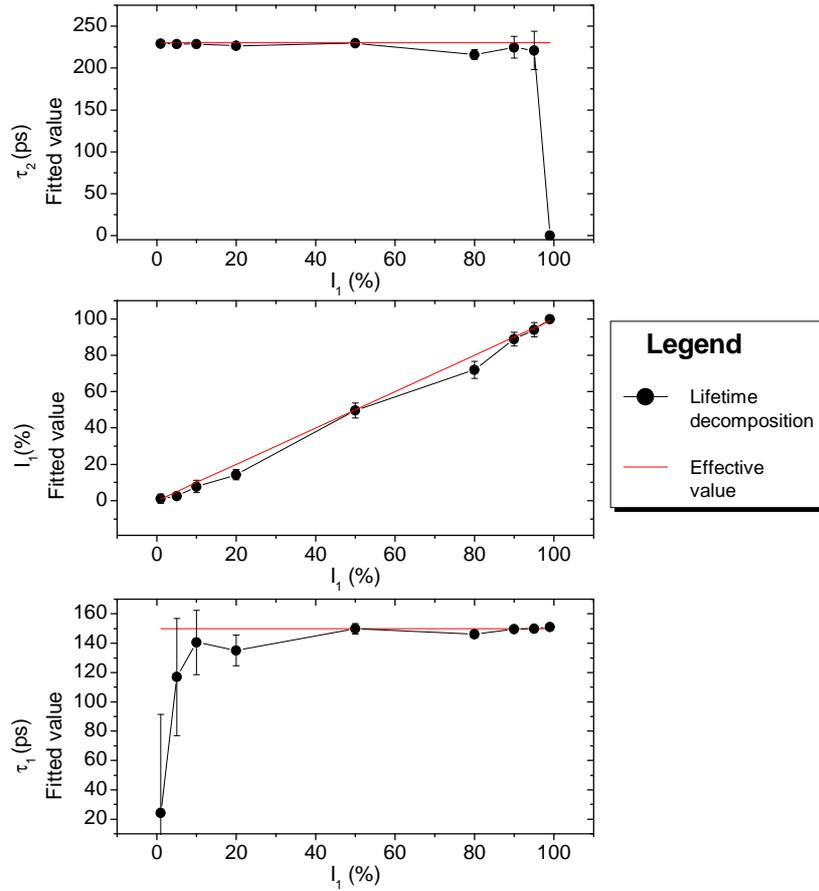


Figure 35 : Résultats des décompositions de temps de vie obtenus pour différents spectres simulés comportant deux composantes de temps de vie (150 ps et 230 ps) en fonction de l'intensité de la composante courte

#### 2.3.2.4. Détails sur l'analyse des spectres de temps de vie PLEPS

Les spectres de temps de vie, mesurés sur le dispositif de spectroscopie installé sur l'accélérateur de positons lents pulsé de Munich PLEPS, ont été décomposés en 2 ou 3 composantes selon les échantillons. Il est important de noter qu'une composante de temps de vie longue ( $> 600$  ps) est apparue sur tous les spectres, celle-ci ne peut pas être attribuée à un type de défaut. Des expérimentations sur d'autres matériaux, notamment le carbure de silicium, ont pu mettre en évidence une composante de temps de vie longue similaire sur des spectres de temps de vie obtenus sur le dispositif PLEPS. Cette composante de temps de vie longue semble être due au dispositif de mesure et varie principalement en fonction du matériau étudié. Elle pourrait provenir de structure parasite dans le bruit de fond des spectres de temps de vie. Ce bruit de fond parasite est lié en partie à la rétrodiffusion des positons sur la surface de l'échantillon. Les positons ré-émis par la surface de l'échantillon sont ré-émis dans l'enceinte de mesure et suivent alors les lignes de champ magnétique de guidage du dispositif. Ils peuvent alors revenir sur l'échantillon ou s'annihiler sur les parois de l'enceinte de mesure. Le temps de vie effectif de ces positons est dû pour partie au temps de vol dans l'enceinte de mesure après leur rétrodiffusion et correspond à des temps de vie longs. Du fait de la configuration magnétique du dispositif de mesure, les annihilations des positons rétrodiffusés donnent un bruit de fond non stochastique dans les spectres de temps de vie. Cette structuration du bruit de fond est particulièrement visible sur un spectre de temps de vie brut (sans traitement numérique) et complet (figure 36). Pour éliminer cet effet, une grande partie du spectre de temps de vie n'est pas prise en compte pour la décomposition en temps de vie. Cependant, les phénomènes liés à la ré-émission des positons sont à l'origine de la composante de temps de vie longue observée, que l'on a appelée « composante machine ».

Pour s'affranchir de cet artefact, la valeur du temps de vie de cette « composante machine » a été fixée la plupart du temps à 600 ps. Dans certains cas, il a fallu fixer cette composante à une valeur supérieure (1000 ps) pour obtenir des résultats valides. Compte-tenu de l'origine de cette composante machine, la contribution de la « composante machine » ne devrait pas changer significativement d'un échantillon à l'autre (pour un matériau donné). Toutefois, si la valeur fixée pour la composante machine (600ps) est trop proche d'une composante intrinsèque de l'échantillon ( $\sim 450$  ps), le calcul de la décomposition en temps de vie peut donner des résultats non cohérents (décomposition absurde, intensités négatives, composante de temps de vie négative). C'est pour ces raisons qu'il n'a pas été possible de fixer la valeur de la « composante machine » à la même valeur pour tous les spectres. Dans tous les cas, l'intensité de cette composante est inférieure à 2 %.

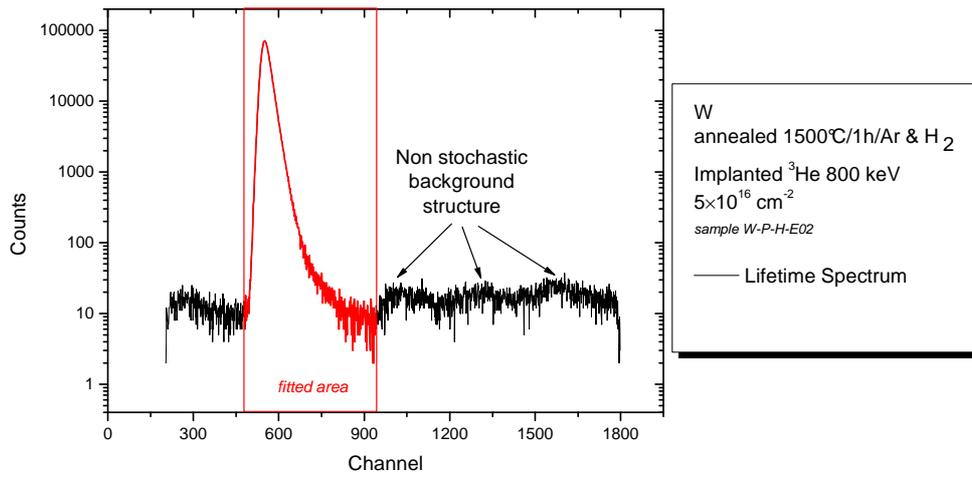


Figure 36 : Spectre de temps de vie mesuré sur le dispositif PLEPS sur un échantillon de tungstène préalablement recuit à 1773 K / 1h / Ar & H<sub>2</sub>, implanté <sup>3</sup>He 800 keV à la fluence de 5×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. La portion en rouge du spectre correspond à la fraction effectivement utilisée pour la décomposition en temps de vie. La structuration du bruit de fond visible pour les temps longs est vraisemblablement due aux positons ré-émis.

## 2.4. Spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation

Le spectre en énergie des photons  $\gamma$  émis lors de l'annihilation à deux photons est le reflet de la distribution des moments des paires  $e^+/e^-$  et peut être mesuré avec des positons lents ou rapides. La mesure de la dispersion en énergie de la raie d'annihilation, fournie par la spectroscopie d'élargissement Doppler (*DB-PAS, Doppler Broadening Positron Annihilation Spectroscopy*), permet d'obtenir des informations sur la nature des défauts dans l'échantillon.

### 2.4.1. Principe, acquisition et traitement des données

#### 2.4.1.1. Principe

Au moment de la formation de la paire  $e^+/e^-$ , le positon est thermalisé (dans la grande majorité des cas), la quantité de mouvement de la paire  $e^+/e^-$  est donc principalement celle de l'électron. Lorsque la paire  $e^+/e^-$  s'annihile, il y a émission de deux photons gamma dont l'énergie  $E$  dans le repère du centre de masse est donnée par la relation :

$$E = \frac{1}{2} m_0 c^2 \quad \text{II.15}$$

Avec  $c$  la vitesse de la lumière  
 $m_0$  la masse du positon / de l'électron

Dans le repère du laboratoire, l'énergie des deux photons diffère de 511 keV en raison de l'élargissement Doppler dû à la quantité de mouvement de la paire  $e^+ / e^-$ . L'énergie des deux photons sera de  $511 \text{ keV} \pm \Delta E$ , et ceux-ci seront émis dans des directions quasi opposées avec un angle de  $180^\circ - \theta$  (figure 37), avec

$$\Delta E = \frac{c \cdot p_L}{2} \quad \text{II.16}$$

$$\theta = \frac{p_T}{m_0 \cdot c} \quad \text{II.17}$$

avec  $p_L$  (resp.  $p_T$ ) la composante longitudinale (resp. transverse) de la quantité de mouvement de la paire  $e^+ / e^-$ .

La spectroscopie d'annihilation des positons par élargissement Doppler consiste donc à mesurer l'élargissement de la raie d'annihilation à 511 keV dû à l'élargissement Doppler (figure 37). Cette mesure permet de déterminer la projection, dans la direction où est placé le détecteur de mesure, de la distribution des moments des paires  $e^+ / e^-$ .

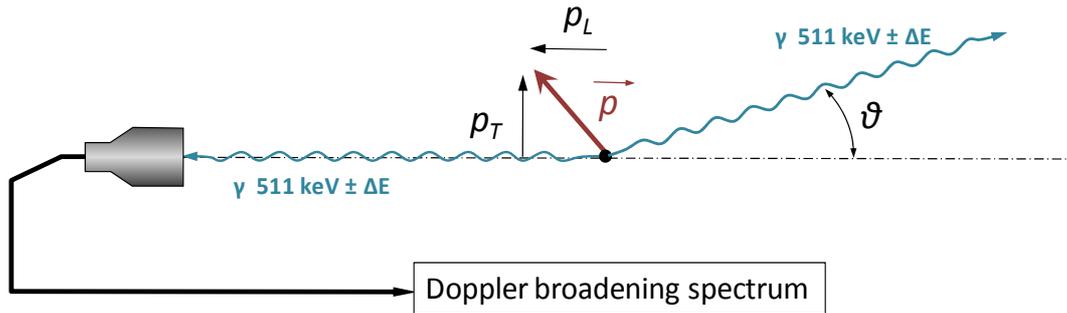


Figure 37 : Quantité de mouvement de la paire  $e^+ / e^-$  à l'origine de l'élargissement Doppler et schématisation de la mesure du spectre d'élargissement Doppler.

*Remarque* : Les spectres Doppler pourront indifféremment être indexés (en abscisses) :

- Soit en fonction de la grandeur  $\Delta E$  : décalage en énergie du photon détecté par rapport à 511 keV, usuellement exprimé en keV.
- Soit en fonction de la grandeur  $p_L$  : quantité de mouvement de la paire  $e^+ / e^-$  dans la direction de détection, usuellement exprimée en  $10^{-3} \times m_0 c^2$ , avec :

$$p_L (10^{-3} \times m_0 c^2) = \frac{2\Delta E (\text{keV})}{511} \times 1000 \quad \text{II.18}$$

#### 2.4.1.2. Acquisition des données

Le système d'acquisition des spectres d'élargissement Doppler se compose d'un détecteur Ge de haute résolution maintenu à la température de l'azote liquide et polarisé sous une tension de +3500 V. Les signaux émis par le détecteur passent ensuite par une série de dispositifs analogiques (amplification, système anti-empilement,...). Les éventuelles dérives du centroïde des spectres (dus aux instabilités de la chaîne d'acquisition) sont compensées par un stabilisateur de pic. Les données sont ensuite converties en données numériques par le biais d'un convertisseur analogique digital. Ces données recueillies par informatique, forment un spectre Doppler dans lequel sont dénombrés les photons  $\gamma$  d'énergie comprise entre  $511\text{keV} \pm n \cdot \text{dE}$  et  $511\text{keV} \pm (n+1) \cdot \text{dE}$ , où dE est la largeur d'un canal en keV. Dans nos expérimentations, la largeur d'un canal est d'environ 0,12 keV/canal. En règle générale, les spectres Doppler comptent environ  $2 \times 10^6$  impulsions.

#### 2.4.1.3. Traitement des données

##### Soustraction du bruit de fond

Le premier traitement des spectres d'élargissement Doppler expérimentaux consiste à soustraire le bruit de fond. Pour les faisceaux de positons lents, le bruit de fond est essentiellement dû à la diffusion Compton des photons à 511 keV. De ce fait, le bruit de fond à gauche du pic à 511 keV est plus élevé que le bruit de fond à droite (figure 38.a). Pour rendre compte au mieux de la discontinuité du front Compton à 511 keV, le bruit de fond est modélisé en fonction de l'énergie par la relation suivante :

$$BG(E) = A + (B - A) \frac{F(E)}{F_{\text{totale}}} \quad \text{II.19}$$

avec	BG(E)	bruit de fond à l'énergie E
	A	moyenne du bruit de fond à droite du pic
	B	moyenne du bruit de fond à gauche du pic
	F(E)	aire du spectre entre l'énergie E et l'extrémité droite du spectre (voir figure 38.a)
	$F_{\text{totale}}$	aire totale du spectre

### Paramètres de formes

Les spectres d'élargissement Doppler sont caractérisés par deux paramètres de formes notés S et W. S représente une fraction de l'aire du spectre dans une région autour du centroïde dans la fenêtre  $(0 - |2,80| \times 10^{-3} m_0 c)$  (figure 38.b). Ce paramètre représente la fraction d'annihilation de paires  $e^+ / e^-$  de faible moment cinétique. Il s'apparente donc à la fraction de positons s'annihilant avec des électrons de faibles moments cinétiques, et donc majoritairement aux annihilations avec des électrons de valence. A l'inverse, le paramètre W représente une portion de l'aire du spectre dans les ailes (*wings*) de la distribution. Ce paramètre est défini par les fenêtres  $(|10,61| - |26,35| \times 10^{-3} m_0 c)$  et correspond à la fraction d'annihilation de paires  $e^+ / e^-$  de forts moments cinétiques. Cette valeur peut être vue comme la fraction de positons s'annihilant avec des électrons de cœur.

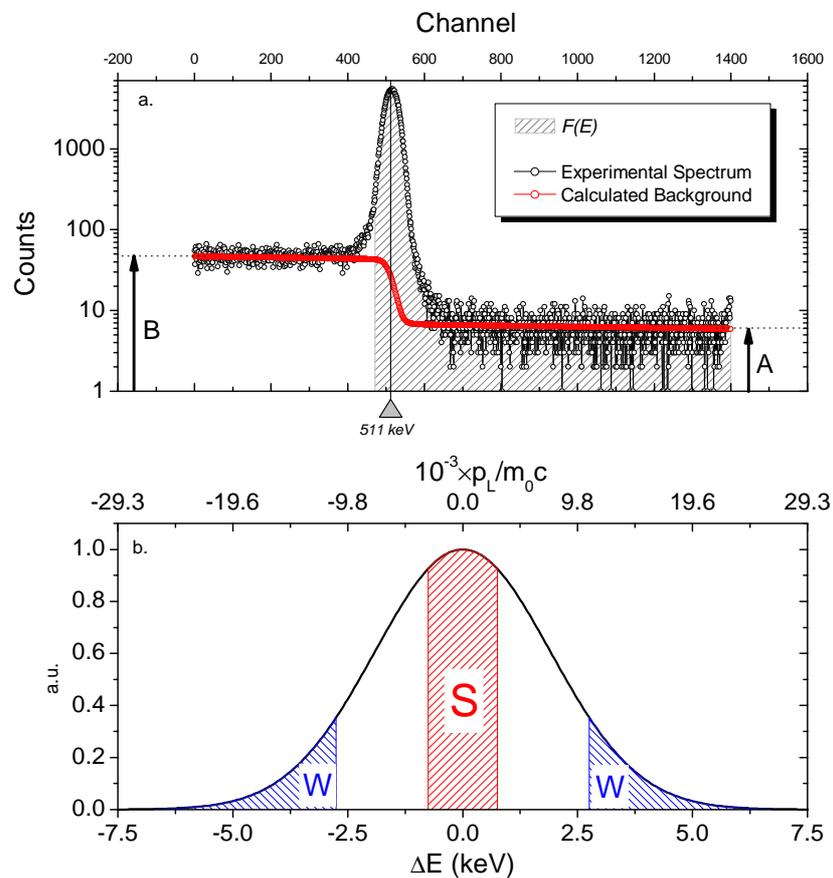


Figure 38 : a) Spectre expérimental mesuré par le spectromètre d'élargissement Doppler et schématisation des paramètres de calcul du bruit de fond. b) Positionnement des zones de calcul des paramètres de forme S et W.

## 2.4.2. Analyse et interprétation des données

### 2.4.2.1. Interprétation des caractéristiques d'annihilation S et W

L'interprétation des données d'élargissement Doppler se base sur le diagramme S en fonction de W. Cette représentation de la fraction d'annihilation de faible quantité de mouvement en fonction de la fraction d'annihilation de forte quantité de mouvement fournit un certain nombre d'informations concernant les différents états d'annihilation dans l'échantillon. Lorsque le cristal comporte des défauts de structure, la distribution en énergie des électrons est localement modifiée. Les défauts lacunaires sont des sites où la densité en électrons « de cœur » diminue en proportion plus que la densité en électron « de valence » par rapport au réseau sans défaut. La présence de défauts lacunaires va donc induire une augmentation de S et une diminution de W. Pour des positons s'annihilant dans le réseau du matériau (cas où le matériau est dépourvu de défaut), les valeurs mesurées de  $S_L$  et  $W_L$  sont caractéristiques du matériau. Pour des positons s'annihilant dans une distribution de pièges  $i$ , la valeur mesurée de S et W est la somme des contributions de chaque type de pièges possédant chacun des caractéristiques  $S_i$  et  $W_i$ .

$$\begin{cases} S = \sum_i f_i S_i \\ W = \sum_i f_i W_i \end{cases} \quad \text{II.20}$$

Avec  $\sum_i f_i = 1$  et  $f_i$  représente la fraction de positons s'annihilant dans un piège de type  $i$ .

Avec l'utilisation d'un faisceau de positon lent ; les caractéristiques d'annihilation sont mesurées à différentes énergies et peuvent donc être représentées en fonction de l'énergie incidente des positons  $E$ . Lorsque les annihilations se produisent à partir de deux états 1 et 2, quelle que soit l'énergie des positons incidents, les fractions d'annihilation de faible moment  $S(E)$  et de fort moment  $W(E)$ , s'expriment par :

$$\begin{cases} S(E) = f_1 S_1 + f_2 S_2 \\ W(E) = f_1 W_1 + f_2 W_2 \end{cases} \quad \text{II.21}$$

Avec  $f_1 + f_2 = 1$ , où  $f_1$  et  $f_2$  sont respectivement les fractions d'annihilations dans l'état 1 et dans l'état 2. En éliminant  $f_1$  et  $f_2$  du système précédent, on obtient :

$$S(E) = A \times W(E) + B \quad \text{II.22}$$

Avec

$$A = -\frac{S_2 - S_1}{W_1 - W_2} \quad \text{II.23}$$

Et

$$B = \frac{S_2 W_1 - S_1 W_2}{W_1 - W_2} \quad \text{II.24}$$

Les points de mesures  $S(W)$  sont donc alignés sur des droites de pentes négatives [110]. La pente de la droite considérée dépend de la nature du défaut et augmente (en valeur absolue) avec la taille du volume libre du défaut. Dans le cas du silicium, il a été montré de manière théorique qu'il est possible de distinguer des défauts de natures différentes grâce à la représentation  $S(W)$  [111].

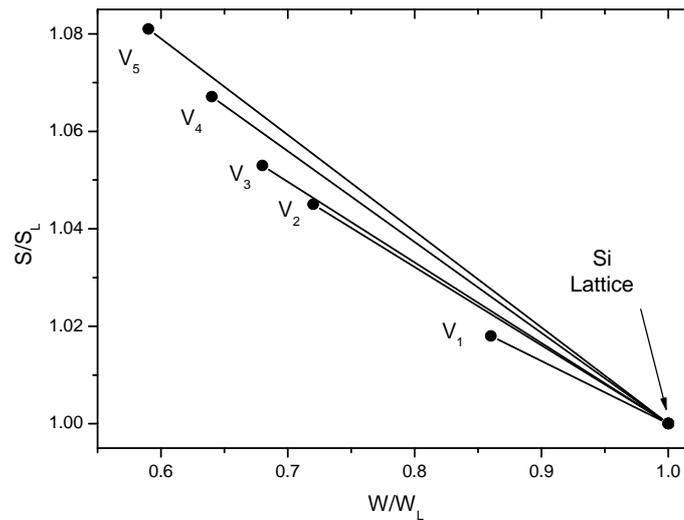


Figure 39 : Evolution théorique de fractions d'annihilation de faible moment  $S$  et de fort moment  $W$  en fonction du nombre de lacunes dans les clusters lacunaires dans le silicium, d'après [111].

Notons que les caractéristiques  $S$  et  $W$  dépendent aussi de l'environnement chimique du positon lors de son annihilation. En présence d'hélium dans des amas lacunaires, la densité électronique des amas lacunaires change. Il y a donc modification des paramètres  $S$  et  $W$  pour chaque taille de complexe hélium lacune  $xHe.nv$  et chaque rapport hélium sur lacune  $x/n$ . L'effet de l'ajout d'hélium dans des défauts lacunaires sur les caractéristiques de temps de vie des défauts a été abondamment étudié. En revanche, très peu d'études théoriques traitent de l'effet de l'hélium sur les caractéristiques d'annihilation  $S(W)$  mesurées par spectroscopie d'élargissement Doppler. L'évolution théorique des paramètres  $S$  et  $W$  en fonction du rapport hélium sur lacune a été calculée dans le Fer par Tang et al [112]. Lorsque le rapport  $x/n$  augmente, les points  $S(W)$  ont tendance à se déplacer dans le sens d'une diminution de  $S$  et d'une faible diminution de  $W$  (figure 40).

Ainsi sur la représentation  $S(W)$ , chaque type de complexe  $xHe.nv$  va se situer sur une droite caractéristique. Cependant, les réactions suivantes ont des effets contraires sur l'évolution des pentes de ces droites  $S(W)$  caractéristiques.



A priori, la réaction (II.26) donnera des effets plus importants sur la représentation  $S(W)$  que la réaction (II.25). En effet, il semble intuitif que la soustraction d'un atome de tungstène va sensiblement plus réduire la densité électronique du complexe que l'adjonction d'un atome d'hélium ne va l'augmenter.

*DIFFUSION RESTRICTED*

Figure 40 : Evolution des paramètres S et W pour différentes concentrations en hélium dans des défauts lacunaires dans le Fer, données calculées par Tang et al [112].

**Détection des précipités d'impuretés par les positons**

Comme les caractéristiques d'annihilation des positons sont sensibles à l'environnement chimique des défauts lacunaires, les positons peuvent également être sensibles à la présence d'impuretés dans la matrice du matériau sondé. Les positons ne détectent un précipité d'impuretés dans la matrice que s'ils peuvent être piégés par les précipités. Le critère qui détermine si un précipité est un piège potentiel pour les positons fait intervenir le concept d'affinité du positon avec un élément donné. L'affinité  $A^+$  du positon avec un élément donné se calcule par la relation suivante :

$$A^+ = \mu_- + \mu_+ \quad \text{II.27}$$

où  $\mu^+$  (resp.  $\mu^-$ ) représente le potentiel chimique du positon (resp. de l'électron) dans la matrice.

Le positon sera piégé par un précipité sphérique de l'élément P dans la matrice formée de l'élément M, si la différence d'affinité  $\Delta A^+ = A_M^+ - A_P^+$  est positive et si le rayon du précipité dépasse un certain rayon critique tel que [113]:

$$r_c = \frac{0.31}{\sqrt{\Delta A^+}} \quad \text{II.28}$$

où  $r_c$  est exprimé en nm et  $\Delta A^+$  en eV.

Il est également à noter que le piégeage du positon dans un précipité dépendra également de la cohérence de ce précipité avec la matrice et de l'interface du précipité.

### 2.4.2.2. Analyse des spectres en fonction de la profondeur

L'intérêt d'utiliser un faisceau de positons lents monoénergétiques est de pouvoir sonder les caractéristiques d'annihilation de l'échantillon sur des couches minces en fonction de la profondeur. Toutefois bien qu'il existe une corrélation directe entre l'énergie d'implantation des positons et leur profondeur moyenne d'implantation selon la relation (II.5)  $z_m = \frac{A}{\rho} E^n$ , les spectres des caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$  en fonction de l'énergie ne donnent pas une image directe du profil en profondeur des caractéristiques d'annihilation. L'information en fonction de la profondeur est obtenue avec un logiciel d'ajustement : VEPFIT [114]. Il permet d'obtenir un ajustement des profils expérimentaux et une modélisation des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur. Pour ajuster les courbes expérimentales, le programme d'ajustement tient compte du profil d'implantation en profondeur des positons pour une énergie donnée (selon le profil Makhovien décrit par la relation (II.4)) ainsi que de la diffusion du positon dans la matière. Pour décrire les caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur, le logiciel utilise un modèle de structure en couches homogènes (figure 41). Pour une énergie donnée, les valeurs  $S$  et  $W$  sont ajustées avec une relation de la forme :

$$S(E) = f_{surf}(E)S_{surf} + \sum_k f_k(E)S_k \quad \text{II.29}$$

$$W(E) = f_{surf}(E)W_{surf} + \sum_k f_k(E)W_k \quad \text{II.30}$$

avec

- $f_k(E)$  fraction de positons s'annihilant dans la couche  $k$
- $S_k(E)$  et  $W_k(E)$  caractéristiques d'annihilation dans la couche  $k$
- $S_{surf}$  et  $W_{surf}$  caractéristiques d'annihilation de surface
- $f_{surf}(E)$  fraction d'annihilation de surface

En plus des caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$ , le logiciel VEPFIT permet de déterminer la valeur de la longueur effective de diffusion des positons  $L_k^+$  dans chaque couche ainsi que l'épaisseur de chaque couche  $B_k$ .

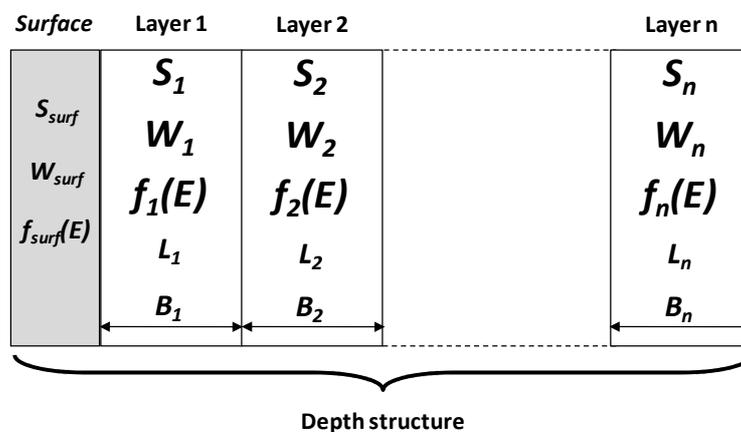
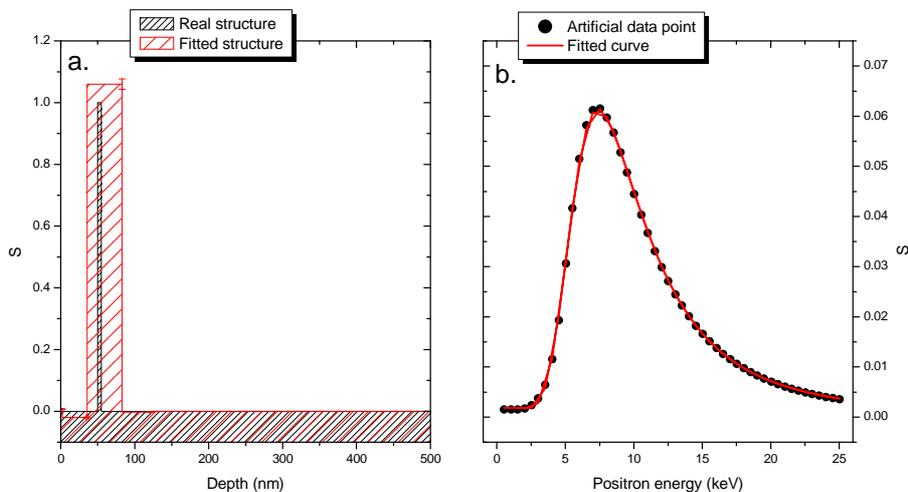


Figure 41 : Schématisation de la structure en couches homogènes modélisée par le logiciel VEPFIT

### 2.4.2.3. Précautions concernant la modélisation de la profondeur

Tous les paramètres décrits dans la [figure 41](#) sont des variables que la procédure d'ajustement explore afin de minimiser l'écart entre les données expérimentales et les spectres calculés. Etant donné le nombre de variables du problème, il est évident qu'il n'existe pas un unique ensemble de paramètres qui optimise l'ajustement. Il est donc nécessaire d'apporter un regard critique sur la pertinence physique des résultats des ajustements. De plus, les spectres complexes doivent être ajustés avec un maximum de paramètres fixés à des valeurs déterminées sur d'autres spectres plus simples. Comme le nombre de variables d'ajustement est grand, il n'est pas possible de modéliser la structure du matériau avec un modèle à plus de 3 ou 4 couches, voire 5 couches. Le modèle en profondeur ne peut donc pas traduire les variations très fines des caractéristiques d'annihilation mais permet d'obtenir les tendances globales de l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur. Pour appréhender les limites de la modélisation en profondeur, un spectre  $S(E)$  (points noirs de la [figure 42.b](#)) a été construit artificiellement à partir d'une structure modèle (en noir sur la [figure 42.a](#)). Cette structure modèle consiste simplement en une couche fine et enterrée (appelée couche perturbée) centrée autour de la profondeur de 52 nm (de largeur 5 nm) aux caractéristiques d'annihilation très différentes des couches qui l'entourent. Ce spectre artificiel a ensuite été ajusté avec le logiciel VEPFIT. La courbe rouge de la [figure 42.b](#) présente le spectre  $S(E)$  issu de l'ajustement. La structure en profondeur modélisée correspondante est visible sur la [figure 42.a](#).

On voit que le spectre  $S(E)$  calculé reproduit très bien le spectre initial. Du point de vue de la structure en profondeur, la distribution calculée donne une distribution de la couche perturbée centrée à 59 nm avec une largeur de 48 nm. La valeur du niveau de chaque couche modélisée est fidèle à la valeur réelle à 6% près. Ainsi l'utilisation du logiciel VEPFIT permet de donner une tendance très fiable sur la position d'une couche particulière. En revanche, la modélisation donne une largeur de la couche perturbée beaucoup plus large que la structure réelle. Pour l'interprétation des données VEPFIT, il faut donc garder en tête que, avec les précautions mentionnées ci-dessus, les valeurs absolues des couches modélisées sont fiables à quelques pour cent près mais que la position des frontières entre les différentes couches est sujette à une grande incertitude.



**Figure 42 :** Evaluation de la pertinence de l'ajustement des courbes expérimentales effectué à l'aide du logiciel VEPFIT. a) Structure modèle (noir) et structure calculée (rouge). b) Données expérimentales générées à partir de la structure modèle (noir) et spectre calculé ajusté avec le logiciel VEPFIT (rouge).

## 2.5. Modèle de piégeage des positons

On va maintenant décrire les modèles qui permettent d'exprimer les grandeurs physiques mesurées en spectroscopie d'annihilation des positons en fonction notamment des concentrations de défauts dans les échantillons sondés et qui peuvent être appliqués dans quelques cas particuliers pour obtenir une évaluation quantitative de la concentration en défauts.

### 2.5.1. Piégeage du positon

On considère ici le cas typique des défauts lacunaires dans les métaux. En général, les défauts lacunaires sont des pièges profonds pour le positon pour lesquels le taux de dépiégeage des positons est nul. Chaque type de défauts lacunaires (noté  $V_i$ ) dans l'échantillon est caractérisé par un temps de vie  $\tau_i$  qui définit le taux d'annihilation  $\lambda_i = 1/\tau_i$  des positons dans les défauts  $V_i$  ainsi que par la distribution des quantités de mouvement  $\rho_i(p)$  des paires  $e^+ / e^-$  qui s'annihilent (et qui peut en première approximation être assimilée à la distribution des moments cinétiques des électrons dans  $V_i$ ) dont la forme est déterminée par les paramètres  $S_i$  et  $W_i$ .

Dans la pratique, la grandeur  $A$  mesurée expérimentalement est la moyenne des caractéristiques d'annihilation  $A_i$  spécifiques de chaque état d'annihilation pondérée par les fractions d'annihilation  $f_i$  dans chaque état.

$$A = \sum_i f_i A_i \quad \text{II.31}$$

Chaque piège  $V_i$  est caractérisé par un taux de piégeage des positons  $K_i$  qui s'écrit comme le produit du coefficient de piégeage spécifique  $\mu_i$  ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) par la concentration en défaut  $C_i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$$K_i = \mu_i C_i \quad \text{II.32}$$

On remarquera que dans la littérature, il est plus fréquent de rencontrer le coefficient de piégeage spécifique atomique  $\mu_i^{\text{at}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) qui se définit par :

$$\mu_i = \frac{\mu_i^{\text{at}}}{N^{\text{at}}} \quad \text{II.33}$$

Où  $N^{\text{at}}$  est la densité atomique du matériau en  $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ , soit  $\sim 6,316 \times 10^{22} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour le tungstène.

Dans les métaux, le taux de piégeage spécifique atomique pour les défauts lacunaires varie usuellement entre  $10^{14}$  et  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Pour les monolacunes de tungstène, la valeur la plus réaliste disponible est celle du coefficient de piégeage spécifique atomique du positon dans la monolacune de Tantale ( $Z = 73$ , contre  $Z = 74$  pour W) ; elle est de  $4 \pm 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  [105].

### 2.5.2. Modèle à un piège profond

On va décrire ici les équations modélisant le piégeage des positons dans un seul piège profond. Le modèle de piégeage à 1 piège profond (défaut V) est schématisé dans le diagramme suivant (figure 43).

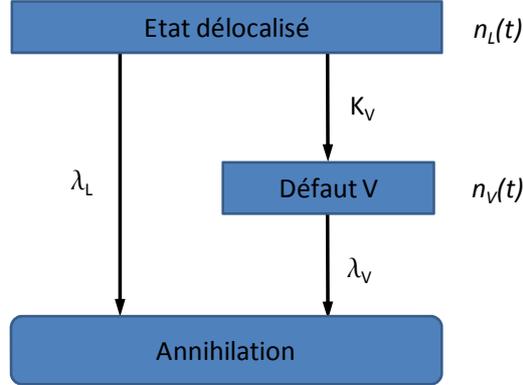


Figure 43 : Schéma des voies d'évolution des populations de positons dans un modèle à 1 piège profond (défaut V).

Ce modèle est donc régi par le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{dn_L(t)}{dt} + (\lambda_V + K_V)n_L = 0 \\ \frac{dn_V(t)}{dt} + \lambda_V n_V = K_V n_L \end{cases} \quad \text{II.34}$$

Les conditions initiales de ce système résultent du fait que les positons ne se piègent pas pendant leur thermalisation [115].

$$\begin{cases} n_L(t=0) = n_0 \\ n_V(t=0) = 0 \end{cases} \quad \text{II.35}$$

Le système s'intègre alors en

$$\begin{cases} n_L(t) = n_0 e^{-(\lambda_V + K_V)t} \\ n_V(t) = n_0 \frac{K_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} (e^{-\lambda_L t} - e^{-(\lambda_L + K_V)t}) \end{cases} \quad \text{II.36}$$

Or comme  $n(t) = n_L(t) + n_V(t)$ , alors la population totale de positons peut s'écrire sous la forme

$n(t) = n_0 \sum I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ , par identification, les expressions analytiques des composantes de temps de vie mesurées  $\tau_j$  et de leurs intensités  $I_j$  sont :

$$\begin{cases} \tau_1 = \frac{1}{\lambda_L + K_V} \\ \tau_2 = \frac{1}{\lambda_V} \end{cases} \quad \text{II.37}$$

$$\begin{cases} I_1 = \frac{\lambda_L - \lambda_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} \\ I_2 = \frac{K_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} \end{cases} \quad \text{II.38}$$

Il s'agit ensuite de déterminer les fractions de positons qui s'annihilent dans l'état 1 et 2 et qui permettent d'exprimer les grandeurs mesurées. En effet la grandeur mesurée expérimentalement  $A$ , s'exprime par la relation :

$$A = f_1 A_1 + f_2 A_2 \quad \text{II.39}$$

Où  $A_i$  est la grandeur correspondant à l'état  $i$  et  $f_i$  est la fraction de positons s'annihilant dans l'état  $i$ .

On identifie alors les deux expressions donnant le temps de vie moyen dans l'échantillon :

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} t \left( -\frac{dn(t)}{dt} \right) dt \quad \text{II.40}$$

Et

$$\bar{\tau} = f_L \tau_L + f_V \tau_V \quad \text{II.41}$$

Il convient de remarquer qu'il n'y a pas identité entre les valeurs des intensités des temps de vie mesurés et les fractions d'annihilation dans chaque état. De plus, la composante de temps de vie courte  $\tau_1 = \frac{1}{\lambda_L + K_V}$  n'est pas égale au temps de vie dans le réseau du tungstène  $\tau_L = 1/\lambda_L$ . En pratique, en présence d'un type de défauts profonds dans l'échantillon, la composante de temps de vie courte est inférieure au temps de vie dans le réseau cristallin sans défaut. D'où les expressions des fractions d'annihilation :

$$\begin{cases} f_L = \frac{1}{\lambda_L} \int_0^{\infty} t \left( -\frac{dn_L(t)}{dt} \right) dt \\ f_V = \frac{1}{\lambda_V} \int_0^{\infty} t \left( -\frac{dn_V(t)}{dt} \right) dt \end{cases} \quad \text{II.42}$$

Tous calculs faits...

$$\begin{cases} f_L = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + K_V} \\ f_V = \frac{K_V}{\lambda_L + K_V} \end{cases} \quad \text{II.43}$$

Avec la relation (II.32), l'expression analytique de la variation de  $S$  ou  $W$  en fonction de la concentration en défauts piégeants est :

$$\begin{cases} S = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \mu_V C_V} S_L + \frac{\mu_V C_V}{\lambda_L + \mu_V C_V} S_V \\ W = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \mu_V C_V} W_L + \frac{\mu_V C_V}{\lambda_L + \mu_V C_V} W_V \end{cases} \quad \text{II.44}$$

La [figure 44](#) présente l'allure théorique de la variation de la grandeur  $S$  en fonction de la concentration en défauts lacunaires. La courbe a été calculée avec les paramètres du tungstène et en considérant que les défauts piégeants sont des monolacunes de tungstène.

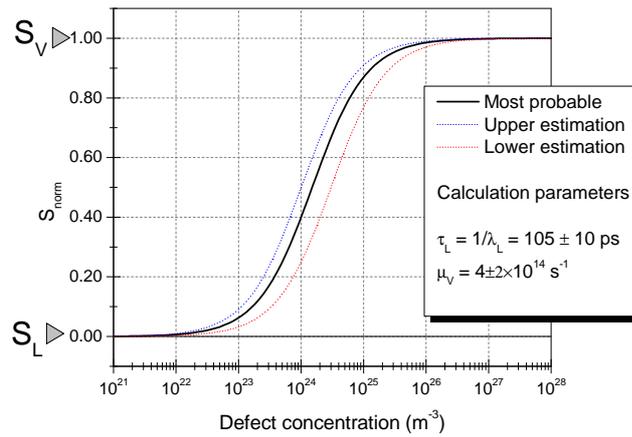


Figure 44 : Variation théorique du paramètre  $S$  en fonction de la concentration en défauts lacunaires (monolacunes de tungstène) calculée dans le cadre d'un modèle de piégeage à 1 seul piège profond.

La spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation des positons sera sensible pour des concentrations en monolacunes entre  $\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $10^{26} \text{ m}^{-3}$  et le maximum de sensibilité sera atteint pour une concentration en monolacunes de quelques  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ . L'allure de cette courbe dépend de la valeur du coefficient de piégeage spécifique qui dépend de la nature du défaut. Pour les amas lacunaires  $nv$  (amas constitués de  $n$  lacunes) dans les métaux, le coefficient de piégeage est directement proportionnel au nombre  $n$  de lacunes composant l'amas [105]:

$$\mu_{nv} = n \times \mu_V$$

II.45

### 3. Analyse par Réaction Nucléaire (NRA)

La détection de l'hélium dans la matrice d'un matériau, et plus encore la détermination de sa distribution en profondeur est une tâche particulièrement difficile qui est accessible par peu de techniques expérimentales. La technique d'Analyse par Réaction Nucléaire (NRA) est une des voies qui permet de mesurer la concentration et le profil en profondeur des atomes d'hélium implantés. Pour que cette technique soit opérationnelle, il est nécessaire que les atomes d'hélium implantés soient l'isotope 3 de l'hélium ( $^3\text{He}$ ).

#### 3.1.Principe

La technique d'Analyse par Réaction Nucléaire consiste à envoyer un faisceau de deutons sur l'échantillon dont on veut analyser la teneur en  $^3\text{He}$  ou la distribution en profondeur de  $^3\text{He}$  implanté. Cette technique se base sur la réaction nucléaire  $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$  [116]. Les particules alpha émises par la réaction nucléaire ont une énergie comprise entre 2 et 3 MeV, alors que les protons sont émis à une quinzaine de MeV. Les protons pourront alors traverser une épaisseur de tungstène de  $\sim 200 \mu\text{m}$ .

#### 3.2.Mesure de fluence

Après une implantation par des ions  $^3\text{He}^+$ , la fluence d'implantation est mesurée par la détection des protons issus de la réaction nucléaire. La détection de protons se fait à l'arrière de l'échantillon sur un détecteur relativement proche de l'échantillon offrant ainsi un angle solide de détection important (figure 46.a). Le nombre de protons détectés  $N$  pour une charge d'analyse  $Q$  est comparé au nombre de protons détectés  $N_{\text{ref}}$  pour une charge d'analyse  $Q_{\text{ref}}$  sur un échantillon de référence dont la fluence d'hélium implanté  $F_{\text{ref}}$  (en  $\text{cm}^{-2}$ ) est connue. La fluence d'hélium  $F$  (en  $\text{cm}^{-2}$ ) dans l'échantillon peut alors se déduire par la relation :

$$F = F_{\text{ref}} \frac{N}{N_{\text{ref}}} \frac{Q_{\text{ref}}}{Q} \quad \text{II.46}$$

En toute rigueur, cette relation n'est valide que lorsque la section efficace de réaction est constante entre l'échantillon de référence et l'échantillon mesuré.

#### 3.3.Mesure du relâchement d'hélium en température

La technique de mesure de la quantité d'hélium présente dans l'échantillon (ci-dessus) usuellement appelée « comptage protons » peut être couplée à un dispositif de chauffage de l'échantillon. Ceci permet alors de suivre l'évolution de la quantité d'hélium restant dans l'échantillon au cours du temps et donc en fonction de la température. Cette technique est implémentée sur le dispositif DIADDEM [117-119] installé sur une ligne de faisceau de l'accélérateur Van de Graaf du CEMHTI. Dans ce dispositif, l'échantillon est monté sur une tête goniométrique qui supporte un four à bombardement électronique ainsi qu'un système de refroidissement à l'azote gazeux froid. Une vue d'ensemble du dispositif est présentée sur la figure 45.

Comme dans la mesure de fluence, les protons sont détectés par un détecteur situé dans une direction de  $0^\circ$  par rapport au faisceau incident (vers l'arrière de l'échantillon). Un second détecteur situé à  $150^\circ$  du faisceau incident (figure 46) permet également de détecter les protons émis vers l'avant et ainsi d'augmenter la statistique de comptage.

On suit alors la fraction d'hélium relâchée  $R$  au cours du temps. Le nombre de protons détectés  $N_t$  pour une charge  $Q_t$  avant le recuit est une mesure de la fluence initiale  $F_i$  d'hélium implanté et sert de référence. En connaissant la fluence initiale  $F_i$  en hélium dans l'échantillon, il est possible de connaître la fluence  $F(t)$  restante à l'instant  $t$  du recuit.

$$F(t) = F_i \frac{N(t) Q_i}{N_i Q} \quad \text{II.47}$$

Avec  $N(t)$  le nombre de protons détectés pendant le point de mesure courant

$Q$  la charge d'analyse du point courant

On en déduit alors le taux de relâchement en % par la relation :

$$R(t) = 100 \times \left( 1 - \frac{F(t)}{F_i} \right) \quad \text{II.48}$$

La courbe de température de recuit  $T(t)$  est également enregistrée au cours du temps par un dispositif de mesure pyrométrique de la température de l'échantillon. Ce qui permet de représenter le taux de relâchement en fonction de la température  $R(T)$ .

### 3.4. Mesure de la distribution d'hélium en profondeur

#### 3.4.1. Acquisition des spectres en coïncidence

L'Analyse par Réaction Nucléaire permet également de déterminer la distribution de l'hélium en fonction de la profondeur. Lorsqu'une particule (alpha ou proton) émise par une réaction nucléaire sort de l'échantillon, elle possède une énergie  $E$  qui dépend de l'énergie avec laquelle elle a été émise au moment de la réaction et de l'épaisseur de matière qu'elle a due traverser avant de sortir de l'échantillon. L'énergie des particules émises porte donc l'information sur la profondeur où se trouve l'hélium dans le matériau. Le principe de la mesure consiste donc à mesurer le spectre en énergie des particules alphas émises dans une direction de  $177,7^\circ$  (sur une diode annulaire, voir [figure 45](#)) par rapport au faisceau incident. Pour un faisceau incident de deutons de 750 keV sur du tungstène contenant de l'hélium dans le premier micron, l'énergie de sortie des alphas dans la direction de détection est de l'ordre de 2 MeV. Or dans cette gamme d'énergie, le détecteur reçoit également un grand nombre de deutons et de protons rétrodiffusés qui engendrent un intense bruit de fond sur le spectre en énergie des particules alphas. Pour s'affranchir du bruit de fond, les particules alphas émises selon un angle de  $177,7^\circ$  et les protons émis selon un angle de  $0^\circ$  sont détectés en coïncidence. Ainsi seuls sont comptabilisés dans le spectre en énergie, les événements correspondant effectivement à la détection d'une particule alpha pour laquelle un proton a été détecté sur le détecteur à  $0^\circ$  ([figure 46](#)).

Une fois le spectre en énergie des alphas enregistré, celui-ci doit être traité et ajusté à l'aide d'un logiciel afin d'obtenir la distribution en profondeur de l'hélium dans le matériau. Cette distribution est modélisée par une structure en couche de concentration en hélium homogène (détails en [Annexe A1](#)).

### 3.4.2. Limitations de la technique

La principale limitation de la technique résulte du très faible taux de comptage à cause de la détection en coïncidence. En effet, la probabilité pour qu'un événement soit détecté par la chaîne de coïncidence est relativement faible. Plus la quantité d'hélium implanté est faible, plus le taux de comptage est faible. En dessous d'une fluence d'implantation de l'ordre de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , le taux de comptage est trop faible pour permettre une mesure en un temps raisonnable (moins de  $\sim 36 \text{ h}$ ).

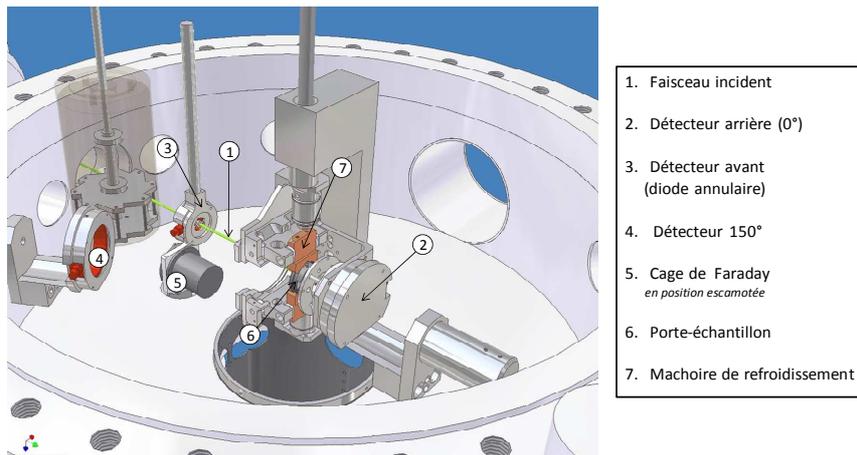


Figure 45 : Vue d'ensemble du dispositif DIADDEM de mesure de la distribution d'hélium en profondeur par faisceau d'ions (CEMHTI Cyclotron, Orléans)

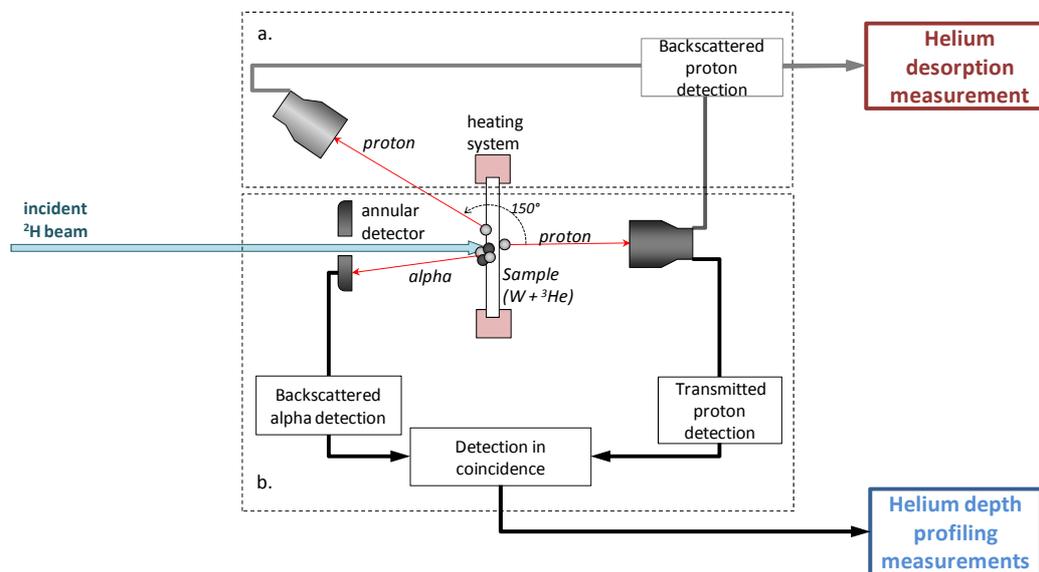


Figure 46 : Schéma de principe des mesures par Analyse par Réaction Nucléaires. a) Mesure de la quantité totale d'hélium dans un échantillon et suivi en fonction de la température. b) Mesure de la distribution en profondeur de l'hélium.

## 4. Techniques d'implantation et d'irradiation

### 4.1. Implantation à basse énergie par procédé plasma (~0,1 keV)

Les implantations à basse énergie ont été réalisées par procédé plasma dans un réacteur développé par le GREMI, Orléans. Le plasma d'hélium est créé par induction à l'aide d'une antenne TCP (*Transformer Coupled Plasma*). Le dispositif est présenté en [figure 47](#). La puissance injectée dans le gaz par l'antenne TCP est de 50 W et la pression d'hélium est de l'ordre de  $2 \times 10^{-3}$  mbar. Les échantillons sont fixés sur un support de  $5 \times 5$  cm<sup>2</sup> avec de la colle d'argent assurant un bon contact électrique. Le porte échantillon est porté au potentiel de 300 V. Le potentiel plasma a été mesuré et atteint la valeur de  $V_p = 20$  V, donc les ions qui traversent la gaine du plasma sont accélérés et bombardent les échantillons avec une énergie de 320 V. Il a été vérifié que l'énergie introduite est suffisamment faible pour que la totalité des ions créés soient des ions  ${}^3\text{He}^+$  monochargés et leur dispersion en énergie est très faible (quelques eV). Le flux d'ions arrivant sur le porte-échantillon est obtenu en mesurant directement le courant vu par le porte-échantillon immergé dans le plasma. Ce courant est réglable en modifiant la distance du porte-échantillon par rapport au centre du plasma (où la densité ionique est maximale). Les dimensions du porte-échantillon (et donc sa surface S) permette ainsi de remonter au flux moyen d'ions incidents sur le porte-échantillon. Dans toute la campagne expérimentale, le flux était de  $2,5 \times 10^{18}$   ${}^3\text{He}/\text{m}^2/\text{s}$ . Lors des implantations, la température du porte-échantillon est systématiquement restée dans la gamme entre 300 K et 330 K.

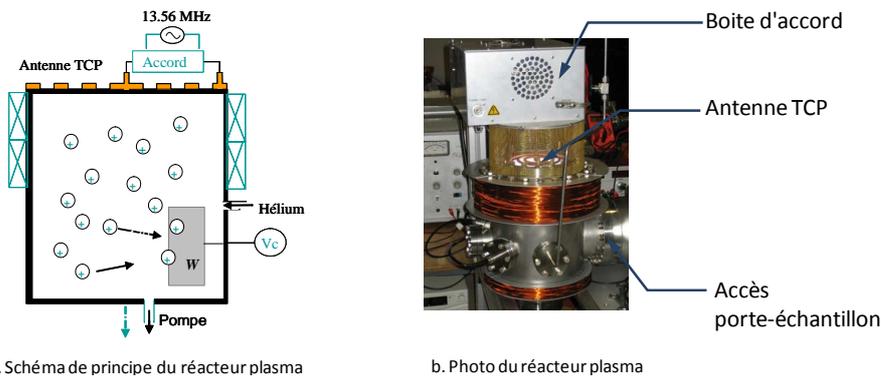


Figure 47 : Schéma et photographie du réacteur plasma pour l'implantation d'hélium à basse énergie.

## 4.2. Implantation à moyenne et haute énergie (~10 keV à ~1 MeV)

### 4.2.1. Implantation à moyenne énergie par implanteurs d'ions

Les implantations à moyenne énergie (60 keV) ont été réalisées sur les implanteurs de l'IPN de Lyon et du PhyMat de Poitiers. L'implanteur du PhyMat de Poitiers est un accélérateur de type EATON NV 3200 fonctionnant avec une tension d'accélération jusqu'à 200 kV. Les implantations ont été faites à température ambiante et pendant l'implantation, la température des échantillons n'a, a priori, pas excédé 314 K.

### 4.2.2. Implantation à haute énergie

Les implantations à haute énergie, 500 keV et 800 keV, ont été réalisées sur l'accélérateur électrostatique Van de Graaff (VDG) de type KN 3000 du CEMHTI, Orléans. Les tensions d'accélération maximales et minimales des ions légers, protons, deutons et hélions 3 et 4, dans cet équipement, s'étendent de quelques centaines de kilovolts à 3,5 MV. Les implantations d'<sup>3</sup>He au CEMHTI ont été effectuées en balayant un faisceau d'<sup>3</sup>He sur un porte-échantillon où sont fixés les échantillons de tungstène. Pour les implantations à basse fluence (où la température des échantillons n'est pas susceptible de s'élever) les échantillons étaient fixés à l'aide de pastilles autocollantes conductrices. Dans le cas d'implantation à haute fluence, les échantillons étaient fixés sur leur périphérie par des rondelles métalliques vissées. Le porte-échantillon est refroidi par circulation d'eau. Un collimateur est disposé en amont du porte-échantillon. Ce collimateur est polarisé à une tension de -400 V afin de récupérer les électrons secondaires éjectés lors du passage du faisceau. L'amplitude de balayage du faisceau est réglée de manière à ce que la surface balayée soit supérieure au diamètre du collimateur. La dimension de la surface balayée est d'environ 40×40 mm<sup>2</sup>. La mesure du courant d'implantation est faite à l'aide d'un doigt tournant qui intercepte le faisceau d'implantation de manière intermittente. Le rapport entre le courant mesuré par le doigt tournant et le courant effectivement reçu par la cible est suivi pendant toute la campagne expérimentale. La charge Q reçue par la surface implantée S se retrouve en intégrant le courant d'implantation pendant toute la durée de l'implantation. La fluence d'implantation F (en at/cm<sup>2</sup>) est alors donnée par la relation :

$$F = \frac{Q}{S \times e} \quad \text{II.49}$$

Où e est la charge de l'électron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C)

La mesure de la charge est typiquement sujette à une imprécision de l'ordre de 5%, due notamment à l'émission d'électrons secondaires sous faisceau.

## 4.3. Irradiation aux ions légers de hautes énergies (~10 MeV)

Une partie de cette étude porte sur l'analyse d'échantillons irradiés par des ions légers (protons) de haute énergie (12 MeV). Ces irradiations ont été réalisées sur le Cyclotron du laboratoire CEMHTI, Orléans. Il s'agit d'un cyclotron d'énergie intermédiaire MODEL 680 conçu pour accélérer des particules alpha jusqu'à 45 MeV. Le champ magnétique nominal de la machine est de 1,53 T pour un rayon extérieur de 0,67 m.

Les irradiations en protons 12 MeV ont été réalisées à des fluences entre  $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> et  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Pendant l'irradiation, les échantillons sont fixés sur un porte-échantillon refroidi par circulation d'eau

et la température du porte-échantillon n'excède pas 314 K. Durant la phase de qualification du faisceau, la relation entre le courant d'irradiation sur la cible (à l'aide d'une cage de Faraday amovible) et le courant induit par le faisceau dans une chambre d'ionisation en amont du porte-échantillon est mesurée. Durant l'irradiation, la mesure directe de la charge d'irradiation sur la cible n'est plus disponible. La charge reçue par l'échantillon est donc déduite de la charge mesurée dans la chambre d'ionisation. Ceci permet donc de déterminer le nombre de particules incidentes sur la surface irradiée et donc la fluence d'irradiation.

Après l'irradiation, l'exactitude de la mesure de la fluence d'irradiation est vérifiée en effectuant un comptage gamma des échantillons irradiés. En effet, pendant l'irradiation, les échantillons subissent une activation. Il se crée dans les échantillons des isotopes radioactifs spécifiques du matériau irradié et du faisceau d'irradiation (particule et énergie). En se désintégrant, ces isotopes produisent des rayonnements gammas. La mesure du spectre gamma des échantillons irradiés permet de déterminer la nature des radioisotopes créés ainsi que la fluence d'irradiation effective.

#### 4.4. Implantation par faisceaux multiples : le dispositif JANNUS

Le dispositif JANNUS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le NUcléaire et la Simulation) est un ensemble d'accélérateurs de particules couplés afin de réaliser des implantations multiples [120, 121]. La partie du dispositif JANNUS située sur le site du CEA de Saclay (France) dispose de trois accélérateurs de particules couplés dont les faisceaux peuvent converger vers la même cible (figure 48).

Lors des implantations réalisées sur JANNUS, les échantillons étaient montés sur un porte-échantillon lui-même fixé sur une platine refroidie à l'azote liquide (figure 49). La température du porte-échantillon est suivie au cours de l'implantation par un thermocouple fixé dans le porte-échantillon. La température du porte-échantillon (donc quasiment la température des échantillons) n'a pas excédé 200 K.

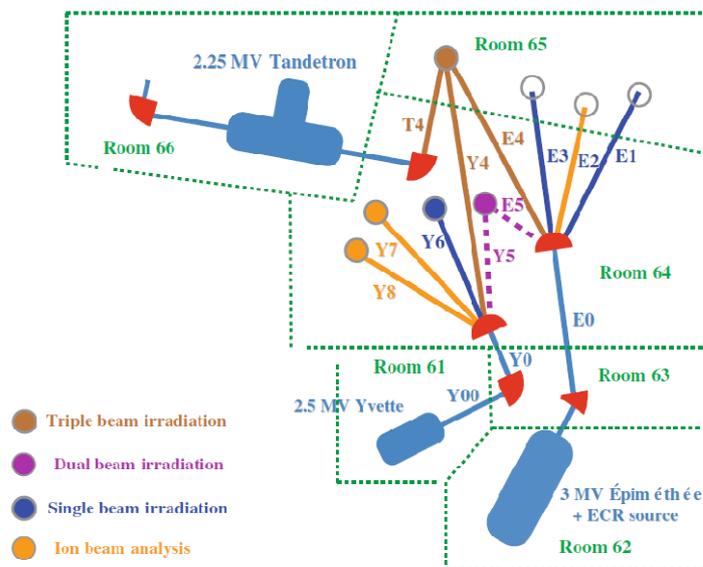


Figure 48 : Schéma de la disposition des accélérateurs du système d'implantation triple faisceaux du dispositif JANNUS Saclay. Les lignes pointillées représentent les potentialités d'extensions [122].

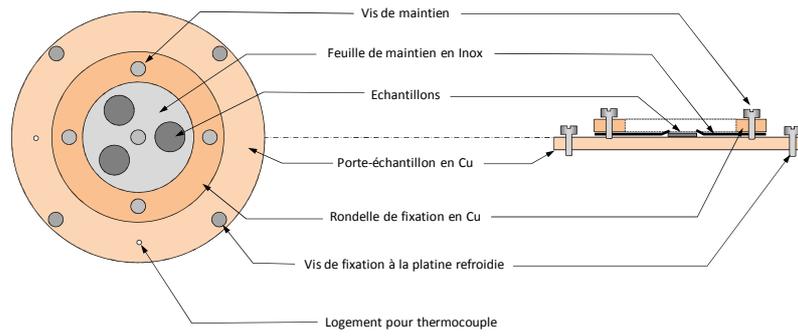


Figure 49 : Descriptif du porte-échantillon dédié aux implantations en faisceaux multiples sur le dispositif JANNUS de Saclay.

Chapitre III :

## **Création et comportement des défauts lacunaires dans le tungstène**

1.	Elimination des défauts natifs et évolution de la microstructure.....	88
1.1.	Elimination des défauts natifs .....	88
1.2.	Evolution de la microstructure après recuit.....	96
1.3.	Conclusion .....	99
2.	Défauts lacunaires induits par implantation / irradiation.....	100
2.1.	Création de monolacunes induites par implantation.....	100
2.2.	Comportement en température des défauts d'implantation .....	114
2.3.	Défauts induits par implantation d'ions lourds.....	135
2.4.	Défauts induits par irradiation aux protons de 12 MeV.....	138
3.	Conclusion .....	144

Dans les futurs réacteurs à fusion, le tungstène subira un endommagement continu dû à l'irradiation neutronique ainsi qu'au bombardement ionique. La modélisation du comportement du tungstène dans ces conditions nécessite certaines données sur la nature des défauts et leur comportement dans le tungstène. Ainsi la problématique de ce chapitre est axée sur l'étude de la nature et du comportement des défauts lacunaires induits sous différentes conditions d'implantation ou d'irradiation. Pour ce faire, il est nécessaire de disposer d'échantillons de bonne qualité.

En premier lieu, l'élimination des défauts natifs introduits par les traitements de préparation a été étudiée. Ensuite, l'étude s'est focalisée sur l'identification de la nature et des différents stades de comportement des défauts lacunaires induits par implantation en fonction de la température. Différents lots d'échantillons et différentes conditions d'implantation ou d'irradiation ont été utilisés, afin, entre autres, d'étudier l'influence des impuretés et des paramètres d'implantation sur la nature et le comportement des défauts.

## 1. Elimination des défauts natifs et évolution de la microstructure

Les échantillons, tels que fournis par le fabriquant, sont des feuilles minces préparées par laminage à froid, puis polis. Ils contiennent des défauts induits par les techniques de préparation. Les défauts qui ont été introduits peuvent être de nature très diverses. De même, la microstructure est spécifique de l'état après laminage. Les échantillons ont donc subi un traitement thermique visant à éliminer les défauts induits par la préparation. L'objet de cette section est de déterminer l'état des échantillons avant et après traitement thermique et de s'assurer que les traitements de préparation permettent d'atteindre un état initial qui autorisera par la suite d'étudier les défauts induits par irradiation ou par implantation.

Dans un premier temps, les conséquences des recuits de préparation ont été caractérisées en termes de défauts par spectroscopie d'annihilation des positons. Dans un second temps, l'évolution de la microstructure après recuits a été caractérisée par des observations aux microscopes électroniques à transmission et à balayage.

### 1.1. Elimination des défauts natifs

Cette partie présente les données DB-PAS d'échantillons de différentes qualités – monocristallins et polycristallins – et les conséquences des recuits thermiques. Ceci doit permettre de comparer la qualité des différents lots d'échantillons en termes de défauts détectés par la spectroscopie d'annihilation des positons.

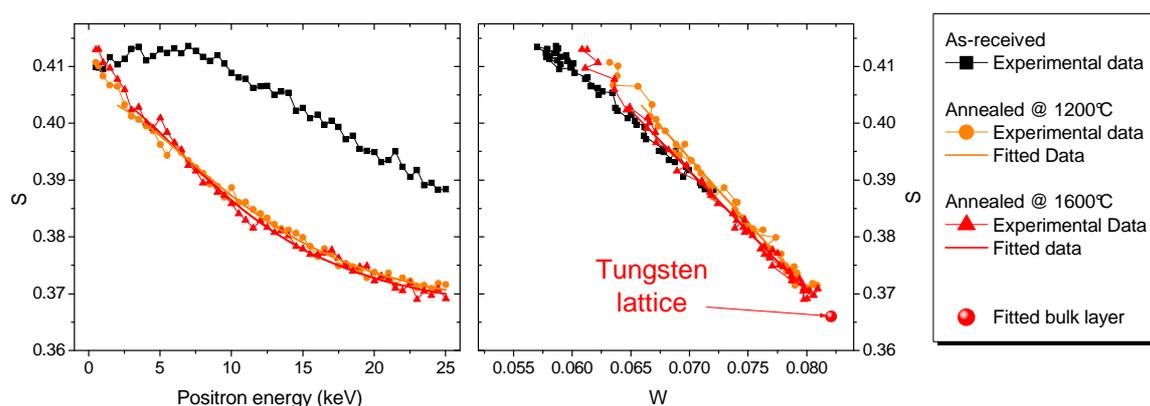
#### 1.1.1. Echantillons monocristallins

La [figure 50](#) présente les caractéristiques d'annihilation mesurées sur des échantillons monocristallins avant et après traitement thermique à 1473 K et 1873 K pendant 1 heure sous vide. Avant recuit, le profil  $S(E)$  présente un plateau entre 0 et 8 keV, puis décroît lentement. Après recuit, les profils  $S(E)$  sont décroissants et quasiment identiques pour les deux températures de recuit ce qui démontre que les échantillons monocristallins atteignent un état stable entre 1473 K et 1873 K. **L'état de l'échantillon n'évolue pas pour des recuits au-delà de 1473 K.**

Les spectres  $S(E)$  et  $W(E)$  ont ensuite été modélisés à l'aide du logiciel VEPFIT afin d'obtenir les caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$  en fonction de la profondeur et la longueur de diffusion

effective des positons. Le [tableau 11](#) regroupe l'ensemble des données issues de la modélisation des échantillons monocristallins. L'échantillon non recuit a été modélisé avec une structure à 2 couches. La modélisation montre que la première couche s'étend jusqu'à  $\sim 150$  nm et présente un niveau S (resp. W) relativement haut (resp. bas) et une longueur effective de diffusion des positons courte de 39 nm. La couche de proche surface contient donc une grande concentration de défauts qui piègent les positons. La présence de cette couche fortement perturbée est vraisemblablement liée au polissage de l'échantillon qui a introduit des défauts dans la couche de proche surface. Les valeurs S et W de la couche la plus profonde, qui seront systématiquement notées  $S_b$  et  $W_b$  (*bulk*) dans la suite, atteignent le niveau ( $S_b = 0,384 \pm 0,005$  ;  $W_b = 0,072 \pm 0,006$ ).

Pour les échantillons recuits, la structure en profondeur a pu être modélisée par une couche homogène unique. Ceci montre que l'état du matériau est homogène sur toute la profondeur sondée (soit entre 0 et  $\sim 700$  nm). La longueur de diffusion effective des positons dans ces échantillons est entre 100 nm et 116 nm. Or cette valeur est proche de la valeur théorique de la longueur de diffusion intrinsèque des positons dans le tungstène, c'est-à-dire la longueur de diffusion dans le tungstène en l'absence de site de piégeage des positons. La longueur de diffusion intrinsèque théorique dans le tungstène est de l'ordre de 139 nm [123]. Dans la littérature, la longueur de diffusion déterminée expérimentalement varie entre 80 et 140 nm. Les échantillons monocristallins recuits à 1873 K pendant 1 heure sous vide peuvent être considérés comme vierges vis-à-vis de la détection des défauts en spectroscopie d'annihilation des positons. **Par conséquent, les caractéristiques d'annihilation dans les échantillons monocristallins recuits au-delà de 1473 K sont représentatives de l'état d'annihilation dans le réseau de tungstène (état délocalisé, voir § II.2.2.2).** Les valeurs moyennes ( $S_b = 0,03658 \pm 0,0005$ ,  $W_b = 0,0822 \pm 0,0001$ ), déterminées par ajustement des courbes des monocristaux recuits, sont caractéristiques de l'annihilation dans le réseau. Par la suite ces valeurs seront notées ( $S_L$ ,  $W_L$ ) (pour *Lattice*).



**Figure 50 : Caractéristiques d'annihilation mesurées sur des échantillons de tungstène monocristallins avant et après recuits à 1473 K et 1873 K pendant 1 heure sous vide. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S vs W. S (reps. W) représente la fraction de positons s'annihilant avec des électrons de faible (resp. fort) moment cinétique.**

**Tableau 11 : Caractéristiques d’annihilation des échantillons de tungstène monocristallins avant et après recuits à 1473 K et 1873 K pendant 1 heure sous vide. Ces valeurs sont issues de l’ajustement des données expérimentales S(E) et W(E) à l’aide du logiciel VEPFIT. L’échantillon non recuit a été modélisé avec une structure à deux couches homogènes alors que les échantillons recuits ont pu être modélisés de manière satisfaisante avec une seule couche homogène.**

MONOCRISTAUX							
Echantillon	Couche de proche surface				Couche profonde		
	S	W	L+ (nm)	Width (nm)	S <sub>b</sub>	W <sub>b</sub>	L+ (nm)
Non recuit	0,420 ± 0,002	0,055 ± 0,001	39	150 ± 15	0,384 ± 0,005	0,072 ± 0,006	90 ± 10
Recuit 1473 K <sup>(*)</sup>					0,3658 ± 0,0005	0,0822 ± 0,0001	116 ± 1
Recuit 1873 K <sup>(*)</sup>					0,3659 ± 0,0005	0,0821 ± 0,0001	100 ± 2

<sup>(\*)</sup> 1 heure sous vide

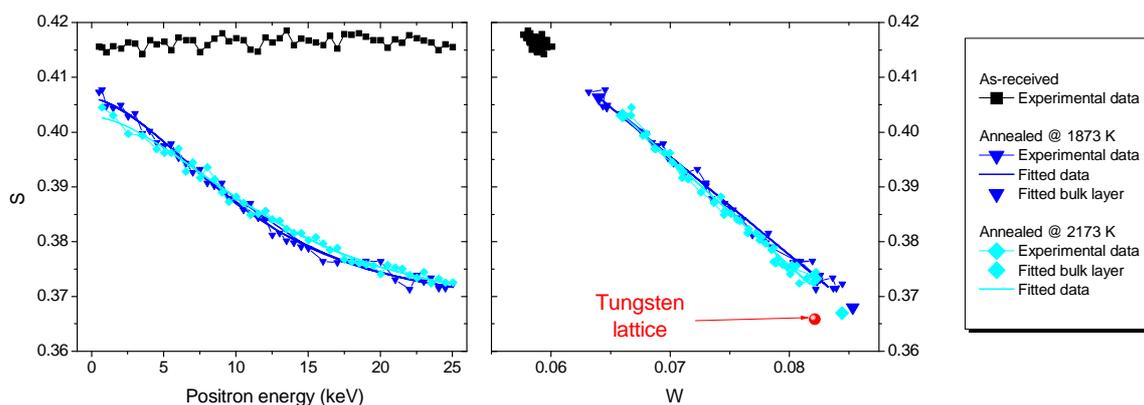
### 1.1.2. Echantillons polycristallins

L’étude des échantillons monocristallins a permis d’identifier l’état d’annihilation dans le réseau du tungstène sans défaut. Néanmoins pour des raisons pratiques et de coût, l’ensemble des campagnes expérimentales présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur des échantillons polycristallins. Les échantillons polycristallins tels que reçus contiennent de nombreux défauts induits par la préparation. En début d’étude seul le four à atmosphère contrôlée était disponible pour réaliser les recuits de préparation. En cours d’étude, un four sous vide a été installé au laboratoire, ce qui a permis d’optimiser des conditions de préparation des échantillons. La suite de l’étude présente l’état des échantillons polycristallins après les différents recuits de préparation.

#### 1.1.2.1. Recuits sous vide

La [figure 51](#) présente les caractéristiques d’annihilation d’un échantillon polycristallin non recuit (tel que fourni par le fabricant) avec des échantillons polycristallins recuits à 1873 K et 2173 K pendant 1 heure sous vide. Le profil S(E) de l’échantillon non recuit est un plateau ayant pour valeurs  $S = 0,4165 \pm 0,001$ ,  $W = 0,0586 \pm 0,0005$ . Cet échantillon contient des défauts natifs qui ont été introduits pendant la fabrication. Les profils S(E) des échantillons recuits à 1873 K et 2173 K sont tous les deux identiques et lentement décroissants. Ceci montre tout d’abord qu’il n’y a pas de différence détectée en spectroscopie d’annihilation des positons entre un recuit à 1873 K et un recuit 2173 K. Les caractéristiques d’annihilation ont donc atteint un état stable des échantillons qu’un recuit jusqu’à 2173 K ne permet pas de modifier. Les données expérimentales des échantillons recuits ont été modélisées avec le logiciel VEPFIT. Pour les deux températures de recuit, les échantillons ont pu être modélisés par une structure à une seule couche homogène. Les valeurs S<sub>b</sub> et W<sub>b</sub> ainsi que la longueur effective de diffusion calculée sont rapportées dans le [tableau 12](#). La longueur effective de diffusion est sensiblement identique dans les deux cas et la valeur moyenne est de 107 nm. A l’instar du comportement dans les échantillons monocristallins, cette longueur effective de diffusion est proche de la longueur de diffusion intrinsèque dans le réseau du tungstène sans défaut.

Les valeurs  $S_b$  et  $W_b$  calculées sont similaires pour les deux échantillons ( $S_b = 0,3667$ ,  $W_b = 0,0844$ ) et peuvent être considérées comme les valeurs caractéristiques de l'état initial des échantillons polycristallins. Ces valeurs sont relativement proches des caractéristiques attribuées à l'annihilation dans le réseau déterminées précédemment mais ne sont pas rigoureusement identique (voir [figure 51](#)). **Au regard de la longueur de diffusion du positon dans ces échantillons, ces échantillons polycristallins peuvent donc être considérés comme vierges vis de la détection de défauts en PAS.**



**Figure 51 :** Caractéristiques d'annihilation mesurées sur des échantillons de tungstène polycristallins avant et après recuits à 1873 K et 2173 K pendant 1 heure sous vide. a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons. b)  $S$  vs  $W$ .  $S$  (reps.  $W$ ) représente la fraction de positons s'annihilant avec des électrons de faible (resp. fort) moment cinétique.

**Tableau 12 :** Caractéristiques d'annihilation des échantillons de tungstène polycristallins après recuits à 1873 K et 2173 K pendant 1 heure sous vide. Ces valeurs sont issues de l'ajustement des données expérimentales  $S(E)$  et  $W(E)$  à l'aide du logiciel VEPFIT. Les échantillons recuits présentés ici ont été modélisés avec une structure à une seule couche homogène, les valeurs  $S_b$ ,  $W_b$  et  $L_+$  correspondent donc aux caractéristiques d'annihilation sur toute la profondeur du matériau.

POLYCRISTAUX Recuits sous vide			
Echantillon	$S_b$	$W_b$	$L_+(nm)$
Recuit 1873 K (*)	$0,3664 \pm 0,0005$	$0,0844 \pm 0,0001$	$102 \pm 2$
Recuit 2173 K (*)	$0,3670 \pm 0,0005$	$0,0844 \pm 0,0001$	$112 \pm 5$

(\*) 1 heure sous vide

Les différences de caractéristiques d'annihilation entre les monocristaux et les polycristaux ont été observées systématiquement sur tous les échantillons préparés dans les conditions décrites ci-dessus et pour des échantillons polycristallins ayant une taille moyenne de grain (caractérisée au microscope électronique à balayage) relativement variée. Il semble donc très peu probable que les différences de caractéristiques d'annihilation puissent être attribuées à la contribution des joints de grain. Au laboratoire, cette différence a également été observée sur d'autres matériaux. Cependant, cet effet n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie. Entre autres hypothèses possibles, la différence pourrait provenir de la rétrodiffusion et de la réémission des positons, qui est plus facile dans les monocristaux, et qui pourrait légèrement modifier les caractéristiques d'annihilation.

### 1.1.2.2. Recuit sous Ar & H<sub>2</sub>

Certains des échantillons ont été soumis à un traitement thermique sous atmosphère d'argon hydrogéné (voir détails § II.1.2.1). La figure 52 présente les caractéristiques d'annihilation des échantillons recuits sous Ar & H<sub>2</sub> à 1673 K pendant 1 heure, à 1773 K pendant 1 heure et à 1873 K pendant 3 heures. Les échantillons recuits sont comparés à un échantillon non recuit.

Dans les trois conditions de recuit, le profil  $S(E)$  a radicalement changé par rapport à l'échantillon non recuit. Pour les trois cas recuits, les profils sont décroissants et présentent un plateau pour les énergies supérieures à  $\sim 12$  keV. Le niveau moyen des profils  $S(E)$  entre 12 et 25 keV diminue entre 1673 K et 1773 K mais reste relativement stable entre l'échantillon recuit à 1773 K pendant 1 heure et l'échantillon recuit à 1873 K pendant 3 heures. Sur le diagramme  $S(W)$ , les points de l'échantillon recuit à 1773 K sont très proches de ceux de l'échantillon recuit à 1873 K pendant 3 heures. Ceci montre qu'à partir de 1773 K, l'état de l'échantillon n'évolue quasiment pas et qu'on a atteint un état stable. Pour caractériser l'état des échantillons après recuit sous atmosphère contrôlée d'Ar & H<sub>2</sub>, les profils des données expérimentales ont été modélisés à l'aide du logiciel VEPFIT. Les données sont regroupées dans le tableau 13. L'échantillon recuit à 1773 K et celui à 1873 K pendant 3 heures, présentent un léger décalage de la valeur  $W_b$ , mais la valeur  $S_b$  est identique. Ceci montre qu'au-delà de 1773 K, les échantillons atteignent un état quasi identique quels que soient la température et le temps de recuit. Dans les trois échantillons recuits, la longueur effective de diffusion est de l'ordre de 25 nm et est bien inférieure à la longueur intrinsèque de diffusion du positon dans le réseau du tungstène. Dans ces échantillons, les positons rencontrent des pièges qui réduisent considérablement leur capacité de diffusion. Les conditions de recuits utilisées ici mènent donc à l'apparition d'un état particulier de piégeage du positon. Les caractéristiques de cet état d'annihilation sont données par les valeurs  $S_b$  et  $W_b$  de l'échantillon recuit à 1873 K pendant 3 heures sous Ar & H<sub>2</sub> et constituent l'état initial des échantillons recuits dans ces conditions. Ce piège de nature non déterminée a été nommé *défaut X*.

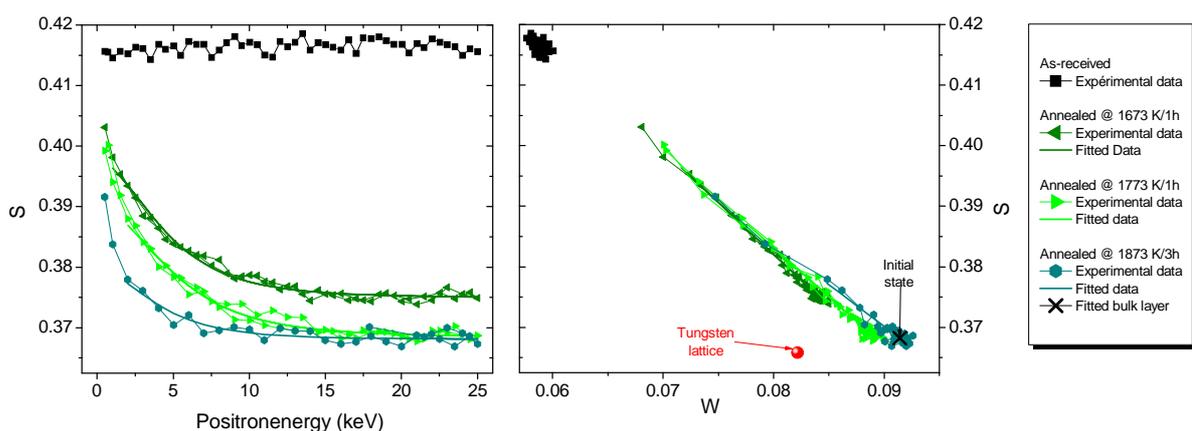


Figure 52 : Caractéristiques d'annihilation mesurées sur des échantillons de tungstène polycristallins avant et après recuits à 1673 K/1h, 1773 K/1h et 1873 K/3h, sous atmosphère d'argon hydrogéné. a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons. b)  $S$  vs  $W$ .  $S$  (reps.  $W$ ) représente la fraction de positons s'annihilant avec des électrons de faible (resp. fort) moment cinétique.

**Tableau 13 : Caractéristiques d’annihilation des échantillons de tungstène polycristallins après recuits à 1673 K/1h, 1773 K/1h et 1873 K/3h sous atmosphère d’argon hydrogéné. Ces valeurs sont issues de l’ajustement des données expérimentales S(E) et W(E) à l’aide du logiciel VEPFIT. Les échantillons recuits présentés ici ont été modélisés avec une structure à une seule couche homogène, les valeurs  $S_b$ ,  $W_b$  et  $L_+$  correspondent donc aux caractéristiques d’annihilation sur toute la profondeur du matériau.**

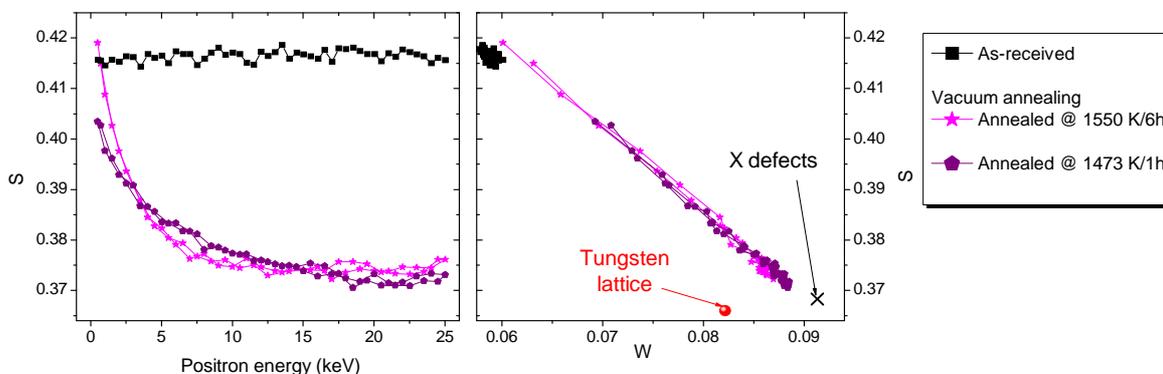
POLYCRISTAUX Recuits sous Ar & H <sub>2</sub>			
Echantillon	$S_b$	$W_b$	$L_+$ (nm)
Recuit 1673 K (*)	0,3774 ± 0,0001	0,0828 ± 0,0001	23 ± 2
Recuit 1773 K (*)	0,3683 ± 0,0001	0,0891 ± 0,0001	29 ± 2
Recuit 1873 K (*)	0,368 ± 0,001	0,0914 ± 0,0001	20 ± 2

(\*) 1 heure sous Ar & H<sub>2</sub>

### 1.1.2.3. Discussion sur la nature du défaut X

A ce jour, les expérimentations n’ont pas permis de mettre en évidence la nature exacte du *défaut X*. Cependant, un grand nombre de mesures expérimentales ont été faites sur des échantillons recuits dans des conditions diverses afin de tester les différentes hypothèses possibles quant à la nature de ce défaut. Dans la suite, nous allons présenter quelques résultats expérimentaux qui permettent de mieux cerner la nature possible de ce site de piégeage des positons.

En première approche, il est nécessaire de se demander si l’apparition du défaut X est due à l’atmosphère de recuit sous argon hydrogéné. Toutefois, des réponses ont pu être apportées sur cette hypothèse en observant les caractéristiques d’annihilation d’échantillons recuit sous vide mais dans des fours différents de ceux couramment utilisés. La [figure 53](#) présente les caractéristiques d’annihilation d’échantillons recuits respectivement à 1550 K/3h et 1473 K/1h sous vide dans deux fours différents. Dans les deux cas, les profils S(E) sont relativement différents mais les points  $S_b(W_b)$  de ces deux échantillons atteignent, pour les hautes énergies, une zone très proche du point représentatif des *défauts X*. il y a eu création de *défauts X* dans ces échantillons qui ont pourtant été recuits sous vide. **Ces mesures permettent donc d’écarter l’hypothèse selon laquelle la création du défaut X serait due à l’atmosphère de recuit sous argon hydrogéné.**



**Figure 53 : Caractéristiques d’annihilation mesurées sur des échantillons de tungstène polycristallins avant et après recuits à 1550 K/6h et 1473 K/1h, sous vide. a) S en fonction de l’énergie incidente des positons. b) S vs W. S (resp. W) représente la fraction de positons s’annihilant avec des électrons de faible (resp. fort) moment cinétique.**

Il est également fort improbable que les défauts  $X$  soient des défauts de type lacunaire, car les valeurs de  $S$  et  $W$  (respectivement faible et élevée) sont incompatibles avec des défauts de type lacunaire. En outre, un recuit à 1873 K pendant une heure sous vide permet d'éliminer les défauts initialement présents. La seule hypothèse plausible est qu'il puisse s'agir d'impuretés. Dans cette hypothèse, les candidats possibles pour les défauts  $X$  sont les impuretés initialement présentes dans les échantillons, qui ont été décrites dans la [section I.1.1](#). Pour que les positons soient sensibles aux impuretés (voir [section II.2.4.2](#)), il faut que celles-ci se trouvent sous forme de précipités de taille suffisante. En outre, l'élément constituant les précipités doit avoir une affinité avec le positon supérieure à l'affinité du positon avec le tungstène. Or parmi toutes les impuretés initialement présentes dans les échantillons, toutes ont une affinité avec le positon supérieure à l'affinité du tungstène [124], aucune ne peut donc être écartée par ce seul critère.

Ainsi certaines impuretés pourraient se trouver sous forme de précipités. Ce critère permet donc d'écarter tous les éléments qui sont, à basse concentration atomique, entièrement solubles dans la matrice de tungstène. Les seuls candidats possibles pour les impuretés constituant les défauts  $X$  sont les impuretés  $I$  qui forment une phase qui précipite dans la matrice du tungstène, soit leur forme pure  $I$ , soit sous la forme d'un composé avec le tungstène de type  $W_xI_y$ . Ce critère permet d'exclure une impureté native présente en forte concentration dans le tungstène, à savoir le molybdène. En effet, le molybdène forme une solution solide avec le tungstène à toutes les compositions et toutes les températures [125]. De ce fait, le molybdène ne peut pas créer des précipités dans la matrice du tungstène. Il ne pourra donc jamais se trouver dans une configuration où il pourra être détecté par les positons.

Un dernier critère peut permettre de discriminer les candidats possibles constituant le défaut  $X$ . Sur le diagramme  $S(W)$  de la [figure 54](#), le point représentatif des défauts  $X$  se trouve « à droite » du point caractéristique du tungstène. Or dans l'hypothèse où le défaut  $X$  est un précipité d'impureté  $I$  ou un composé de type  $W_xI_y$ , le point représentatif du défaut  $X$  doit se situer approximativement entre le point du tungstène et le point de l'impureté  $I$  en question. Ainsi sur le diagramme  $S(W)$  les points caractéristiques de quelques éléments ont été reportés. Le critère qui vient d'être mentionné est évident si on considère le système  $Si, C, SiC$ . Le point représentatif du carbure de silicium se trouve approximativement entre les points caractéristiques de  $Si$  et de  $C$ . A la lumière de ce diagramme, **il semble que le carbone pourrait être écarté et que le Fe est un candidat tout à fait plausible comme constituant des défauts  $X$ .**

Reste à expliquer pourquoi de tels précipités d'impuretés se formeraient dans les conditions de recuit sous Ar & H<sub>2</sub> alors qu'ils ne sont pas détectés après recuit sous vide dans les conditions classiques de recuit. La raison que l'on peut invoquer provient des vitesses de montée et de descente en température des fours utilisés pour les différents recuits. Le four dans lequel sont réalisés les recuits sous vide permet d'atteindre des taux de montée et de descente en température supérieurs à 600 K/min. Ceci suggère qu'avec ce taux de refroidissement, les échantillons n'ont pas le temps de retrouver l'état d'équilibre thermodynamique qui permet aux impuretés insolubles de précipiter. Ainsi un recuit avec refroidissement rapide pourrait empêcher la précipitation de l'impureté constitutive des défauts  $X$  et figer les échantillons dans un état métastable où l'impureté se trouverait en solution solide. Ces considérations pourraient être discutées en détails avec les

diagrammes de phase des systèmes  $W / I$  (avec  $I$  les différentes impuretés possibles), malheureusement peu de diagrammes  $W / I$  sont disponibles dans la littérature.

Une campagne expérimentale détaillée (dont seuls les éléments essentiels ont été présentés) laisse penser que les *défauts X* sont constitués de précipités d'impuretés. Au regard de considérations thermodynamiques et inhérentes à la spectroscopie d'annihilation des positons, un certain nombre d'éléments comme  $Mo$ ,  $C$  ou encore  $Si$ , ont pu être écartés. Au final, l'identification de la nature du *défaut X* nécessiterait des expérimentations fastidieuses et très consommatrices en temps et en échantillons.

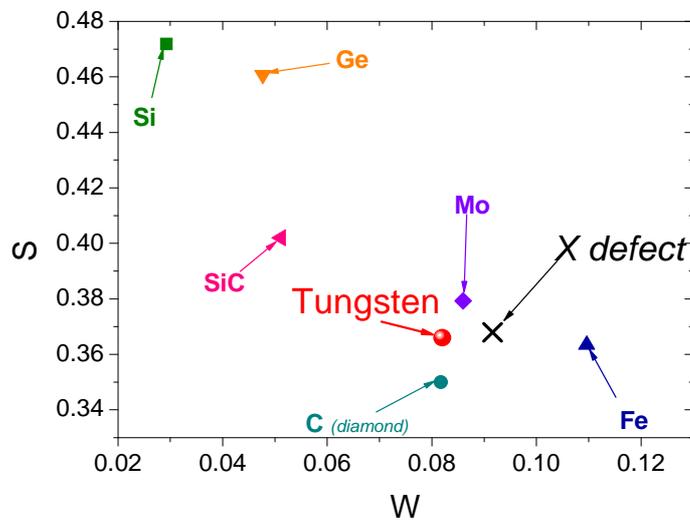


Figure 54 : Caractéristiques d'annihilation  $S_b$ ,  $W_b$  de différents éléments.

Finalement, les monocristaux recuits à 1873 K pendant 1 heure sous vide montrent un état d'annihilation qui peut être considéré comme vierge et qui est attribué à l'annihilation des positons dans le réseau du tungstène. Les polycristaux recuits dans les mêmes conditions exhibent des caractéristiques légèrement différentes mais dont l'état peut également être considéré comme vierge de défaut, en termes de spectroscopie d'annihilation des positons. Il apparaît que les recuits à 1773 K pendant 1 heure sous Ar & H<sub>2</sub> permettent d'atteindre un état où subsiste un défaut non identifié que l'on a appelé le *défaut X*, qui serait selon toute vraisemblance des précipités contenant des impuretés. La formation de précipités dans ces conditions de recuit est attribuée à la vitesse de refroidissement lente qui permet aux échantillons de revenir à l'équilibre thermodynamique.

## 1.2. Evolution de la microstructure après recuit

En plus de l'élimination des défauts natifs, les traitements thermiques de préparation ont des conséquences sur la microstructure des échantillons. Ces transformations microstructurales ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission et par microscopie électronique à balayage.

### 1.2.1. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les clichés des figures suivantes présentent la microstructure des échantillons observés par microscopie électronique à balayage. Un échantillon tel que reçu (figure 55.a) est comparé avec des échantillons recuits à 1773 K pendant 1 heure sous Ar & H<sub>2</sub> (figure 55.b) et à 1873 K pendant 1 heure sous vide (figure 55.c).

Avant d'avoir subi les traitements thermiques, la microstructure des échantillons n'est pas discernable sur les clichés de microscopie électronique à balayage (figure 55.a). Les grains de la microstructure ne sont pas identifiables. La surface de l'échantillon semble très fortement perturbée, probablement par les procédés de préparation et en particulier par le polissage. Après recuit à 1773 K, la microstructure de l'échantillon est révélée. Les grains ont des tailles variées dont la distribution de forme est isotrope. La distribution des tailles de grains a été mesurée sur un panel de 86 grains dans une zone représentative (figure 56). La distribution en taille des grains est relativement large, avec des grains de taille supérieure à 30 µm ainsi qu'une large fraction de grains de taille inférieure 5 µm. La taille moyenne des grains est de 7 µm avec écart-type de 6 µm. Après recuit à 1873 K, les clichés SEM laissent apparaître une microstructure très bien définie. Sur l'ensemble des 76 grains mesurés (figure 57) seuls 6 ont une taille inférieure à 5 µm. La taille moyenne des grains est de 14 µm avec un écart-type de 8 µm. **Finalement, les traitements thermiques de préparation révèlent la microstructure des échantillons et conduisent à des échantillons présentant une microstructure avec des grains relativement gros.**

Figure 55 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'échantillons de tungstène polycristallins a) tel que reçu, b) après recuit à 1773 K pendant 1 heure sous Ar & H<sub>2</sub>, c) après recuit thermique à 1873 K pendant 1 heure sous vide.

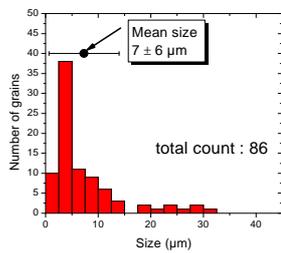
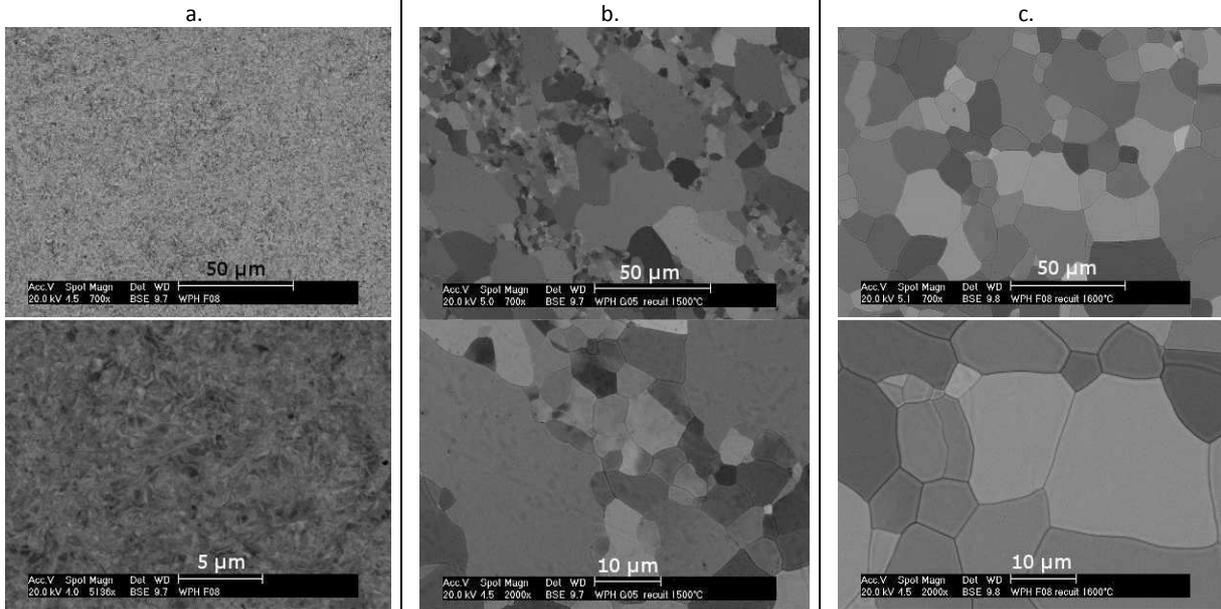


Figure 56 : Distribution en taille des grains de la microstructure mesurée sur un échantillon de tungstène polycristallin recuit à 1773 K/1h/sous Ar & H<sub>2</sub>.

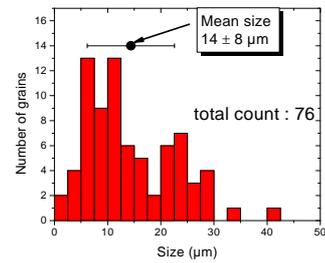


Figure 57 : Distribution en taille des grains de la microstructure mesurée sur un échantillon de tungstène polycristallin recuit à 1873 K/1h/sous vide.

### 1.2.2. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Pour compléter les données *SEM*, des observations par microscopie électronique à transmission (*TEM*) ont été réalisées. Sur les figures suivantes, les images *TEM* d'un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique sont comparées à un échantillon ayant été recuit à 1873 K pendant 1 heure sous vide.

La [figure 58](#) présente la microstructure d'un échantillon tel que fourni par le fabricant. La microstructure est fortement texturée. Les grains ont une forme très allongée dans la direction parallèle à la surface de l'échantillon. La taille moyenne des grains dans la direction perpendiculaire à la surface (ligne noire, [figure 58](#)) est de  $154 \pm 56$  nm. Après recuit à 1873 K pendant 1 heure sous vide ([figure 59](#)), l'image *TEM* montre des motifs curvilignes de faible contraste qui sont dus à la courbure de la lame mince. L'image de la [figure 59](#) est relativement claire ce qui atteste de la finesse de la lame mince. A cause de la faible épaisseur de l'échantillon et des contraintes internes, l'échantillon présente une légère courbure qui se traduit par des lignes de contrastes curvilignes qui courent tout le long de la lame. En se plaçant dans des conditions de diffraction particulière (dont les clichés ne sont pas présentés ici) il apparaît que l'ensemble de la [figure 59](#) est constitué d'un seul grain de la microstructure. **Ceci montre clairement qu'après recuit à 1873 K pendant 1 heure sous vide, la taille des grains augmente considérablement par rapport aux échantillons tels que reçus.**

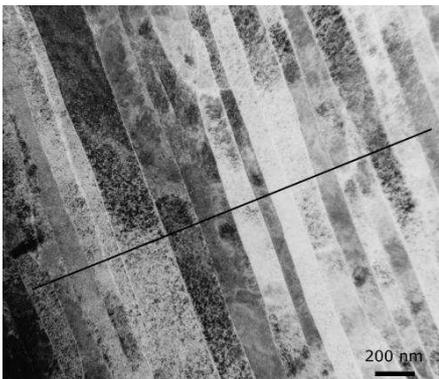


Figure 58 : Cliché de microscopie électronique à transmission en champ clair d'une lame mince de tungstène polycristallin tel que reçu (non recuit). La ligne noire représente la direction normale à la surface de l'échantillon.

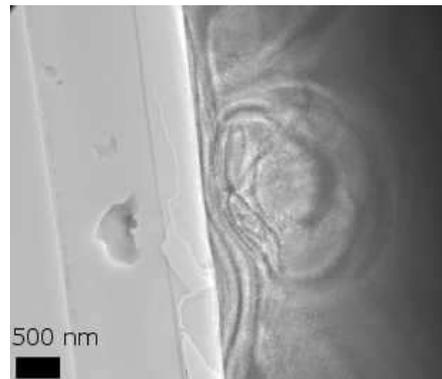


Figure 59 : Cliché de microscopie électronique à transmission en champ clair d'une lame mince de tungstène polycristallin recuit à 1873 K/1h/sous vide. Les motifs curvilignes de faible contraste sont dus à la courbure de la lame mince.

### 1.3.Conclusion

Les caractéristiques d'annihilation des échantillons tels que reçus du fabriquant montrent qu'ils contiennent une forte densité de défauts, sans doute introduits par la fabrication et la préparation. Après recuit à 1873 K pendant 1 heure sous vide, les échantillons monocristallins présentent un état dépourvu de défaut détecté par les positons. Les caractéristiques d'annihilation S et W de cet état ont été attribuées à l'annihilation dans l'état délocalisé (voir paragraphe précédent). Par la suite, l'étude des échantillons polycristallins a montré que deux états différents sont atteints après recuit thermique. D'un part, les échantillons recuits à 1873 K pendant 1 heure sous vide présentent un état vierge dont les caractéristiques d'annihilation sont très proches de celles du réseau du tungstène. D'autre part, les échantillons recuits à 1773 K pendant 1 heure sous Ar & H<sub>2</sub> contiennent un défaut de nature non identifiée, le *défait X*. Différentes investigations ont permis d'identifier que le *défait X* est très probablement constitué de précipités d'impuretés qui se forment pendant des recuits où le taux de refroidissement autorise le retour des échantillons à l'équilibre thermodynamique. En outre, les observations de microscopie électronique à transmission et à balayage ont montré qu'en plus d'éliminer les défauts natifs dans les échantillons, les recuits induisent une forte augmentation de la taille moyenne de grain de la microstructure.

## 2. Défauts lacunaires induits par implantation / irradiation

La démarche adoptée ici a consisté à étudier les défauts créés dans différentes conditions d'irradiation ou d'implantation. Les différents paramètres d'irradiation ont été investigués (nature des ions incidents, énergie, fluence) afin d'identifier les différents types de défauts qui peuvent être créés dans la matrice du tungstène. L'étude de la nature des défauts d'irradiation / implantation a été entièrement basée sur l'utilisation des différentes techniques de spectroscopie d'annihilation des positons.

La première partie de cette étude traite de la nature des défauts induits par implantation d'ions  $^3\text{He}$  d'une énergie de 800 keV dans la région des traces. En second lieu, le comportement de ces défauts en fonction de la température a été étudié. Ensuite, ce chapitre expose les résultats préliminaires sur l'identification des défauts créés par une implantation aux ions lourds par des ions  $\text{Fe}^{5+}$  de 10 MeV. Enfin, l'étude de la création de défauts induits par une irradiation aux ions légers de haute énergie est présentée. Cette étude porte sur l'irradiation par des protons de 12 MeV.

### 2.1. Création de monolacunes induites par implantation

Dans un premier temps, nous avons focalisé notre étude sur la création des défauts induits par l'implantation d'ions légers de quelques centaines de keV. L'identification des défauts par PAS s'est faite à l'aide de faisceaux de positons lents (pulsé ou continu selon la technique utilisée) ce qui nous a permis d'étudier plus spécifiquement les dégâts dus à l'implantation dans la zone de proche surface.

#### 2.1.1. Méthode et conditions expérimentales

Pour cette partie de l'étude, nous avons choisi d'étudier les défauts induits par une implantation d' $^3\text{He}$  à 800 keV. Les implantations ont été réalisées avec l'accélérateur Van de Graaff du CEMHTI Cyclotron sous un vide d'environ  $10^{-6}$  mbar. Pendant les implantations, la température des échantillons n'a pas dépassé  $\sim 330$  K. La [figure 60](#) présente le profil d'implantation en profondeur des ions  $^3\text{He}$  ainsi que le profil de déplacements atomiques calculé par SRIM. Les ions  $^3\text{He}$  incidents de 800 keV s'implantent à une profondeur moyenne de  $\sim 1100$  nm dans le tungstène. La concentration de déplacements atomiques prévue par SRIM est une valeur indicative maximale de la concentration de défaut dans les échantillons car le logiciel SRIM ne tient pas compte de recombinaisons entre lacunes et auto-interstitiels en cours d'implantation. Les profils d'implantation sont mis en regard des distributions de probabilités d'implantation des positons d'énergie entre 0,5 keV et 25 keV. Pour l'énergie maximale des positons (25 keV), 90 % des positons s'arrêtent dans les 700 premiers nanomètres de l'échantillon. Cette profondeur correspond à la région des traces des ions implantés. C'est-à-dire la zone où les déplacements sont relativement faibles et homogènes et où la concentration en hélium est très faible.

Après implantation, les échantillons ont été caractérisés par Spectroscopie d'Annihilation des Positons avec un faisceau de positons lents. Les échantillons ont été systématiquement analysés par spectroscopie d'élargissement Doppler avec le faisceau continu de positons du CEMHTI, Orléans et quelques échantillons ont été mesurés en spectroscopie de temps de vie sur l'accélérateur de positons pulsé PLEPS de Munich.

L'énergie d'implantation à 800 keV a été choisie afin de sonder spécifiquement la région des traces des ions incidents en spectroscopie d'annihilation des positons. Cette méthodologie vise à l'identification de la nature des défauts d'implantation, en se démarquant le plus possible des effets dus aux atomes d'hélium implantés. En outre, les résultats d'Analyse par Réaction Nucléaire (NRA) montrent que le profil d'hélium en profondeur ne s'élargit pas après recuit jusqu'à 2073 K pour une implantation à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et à l'énergie de 500 keV. Il n'y a donc pas de migration de l'hélium implanté dans la région des cascades (entre  $\sim 700 \text{ nm}$  et  $\sim 1300 \text{ nm}$ ) vers la région des traces. Ces résultats sont décrits dans la [section IV.3.2.1](#).

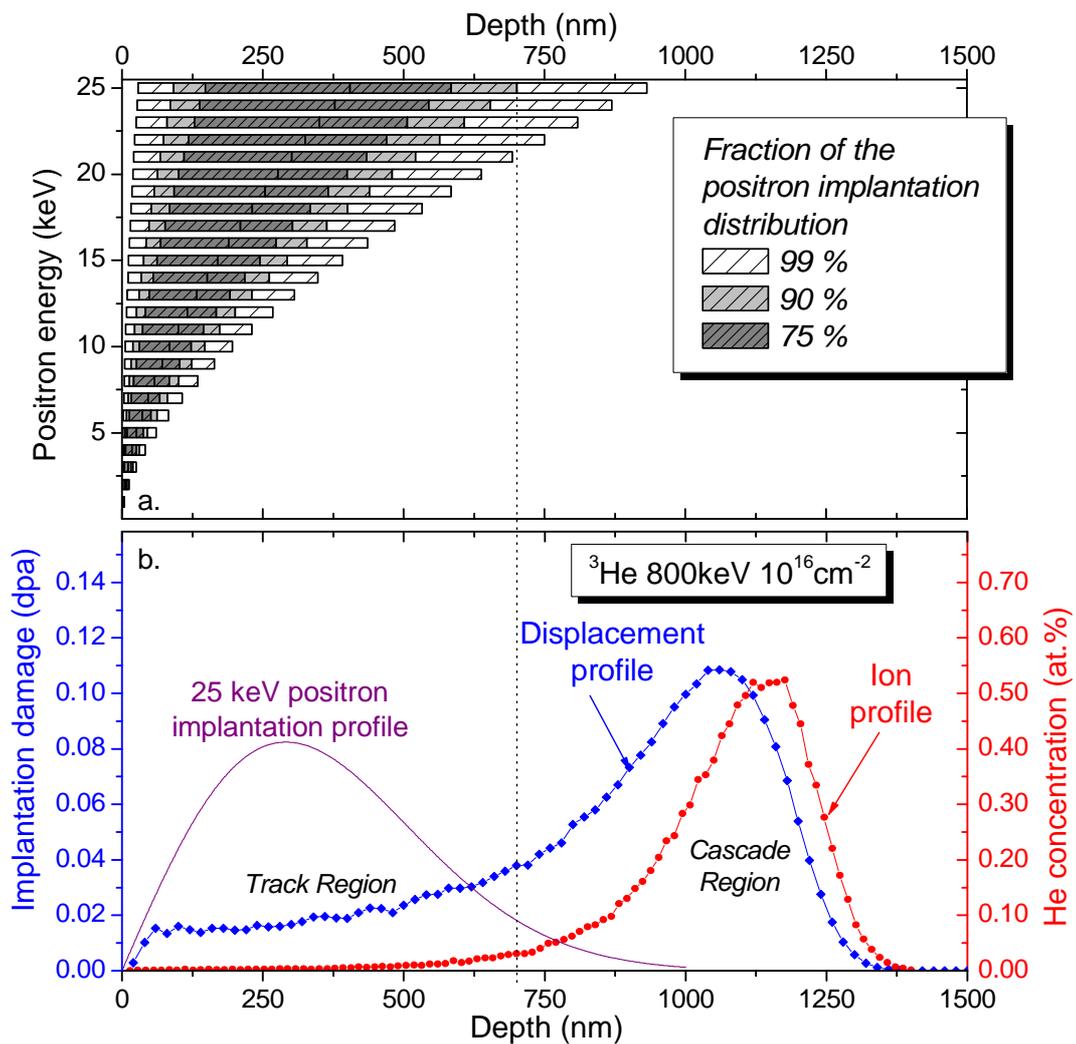


Figure 60 : a) Probabilité d'implantation en profondeur des positons pour différentes énergies incidentes entre 0,5 et 25 keV. b) Profil d'implantation en profondeur des ions  $^3\text{He}$  800 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  dans le tungstène et profil des déplacements calculés par SRIM.

Différents lots d'échantillons ont été implantés dans les conditions décrites ci-dessus, à différentes fluences d'implantation. Les lots d'échantillons différents par leur pureté initiale ainsi que par la nature du traitement qu'ils ont subi avant implantation (voir [section III.1.1](#)). Le [tableau 14](#) regroupe les données relatives aux conditions d'implantation des différents lots d'échantillons ainsi que les caractérisations qui ont été menées sur chaque lot.

Dans la suite, sont présentés successivement les résultats concernant la nature des défauts d'implantation pour les lots d'échantillons #1 et #2, les résultats étant similaires pour les deux lots d'échantillons. Les résultats des deux lots sont exposés indépendamment ; tout d'abord pour faciliter la lecture et d'autre part pour montrer que les tendances générales sont représentatives et reproductibles. Concernant la nature des défauts d'implantation, les échantillons du lot #3 (de haute pureté) présentent les mêmes caractéristiques. L'étude de ce lot ne sera donc pas détaillée dans cette section. Par contre, l'exploitation des résultats de ce lot sera menée dans la section III.2.2.2, qui concerne l'investigation en température de ces échantillons.

Tableau 14 : Conditions d'implantation et caractérisations réalisées pour l'investigation des défauts induits par implantation d'ions  $^3\text{He}$  de 800 keV dans le tungstène. La colonne dommage d'implantation représente le niveau de déplacement atomique induit par l'implantation entre 0 et 700 nm calculé par SRIM. La dernière colonne donne la gamme de température investiguée pour l'étude du comportement en température exposée dans la section III.2.2.

Conditions d'implantation et caractérisations													
Lot	Qualité (pureté wt.%)	Recuit	Implantation			Caractérisations		Investigation en température					
			Ion	Energie	Temp.	Flux moyen ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Fluence d'implantation ( $\text{cm}^{-2}$ )		Dommage d'implantation [SRIM] (dpa)	DB-PAS	PALS		
Lot #1	Basse pureté (99.95)	1773 K 1h Ar & H <sub>2</sub>	$^3\text{He}$	800 keV	< 330K	$1,6 \times 10^{11}$	$10^{14}$	0,00025	X	Figure 61	423 K à 1773 K		
						$1,3 \times 10^{11}$	$10^{15}$	0,0025	X	Figure 61			
						$1,2 \times 10^{12}$	$10^{16}$	0,025	X	Figure 61			
						$2,1 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{16}$	0,13	X	Figure 61		X	Figure 65
						$4 \times 10^{12}$	$10^{17}$	0,25	X	Figure 61			
Lot #2	Basse pureté (99.95)	1873 K 1h sous vide	$^3\text{He}$	800 keV	< 330K	$\sim 1 \times 10^{11}$	$10^{13}$	$2,5 \times 10^{-5}$	X	Figure 63	Non		
						$1,6 \times 10^{11}$	$10^{14}$	0,00025	X	Figure 63	Non		
						$1,3 \times 10^{11}$	$10^{15}$	0,0025	X	Figure 63	573 K – 1473 K		
						$2,1 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{16}$	0,13	X	Figure 63		X	Figure 66
Lot #3	Haute pureté (99.99)	1873 K 1h sous vide	$^3\text{He}$	800 keV	< 330K	$1,3 \times 10^{11}$	$10^{15}$	0,0025	X	(*)	473 K – 1273 K		
						$2,1 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{16}$	0,13	X	(*)			

Note :(\*) Les données DB-PAS des échantillons de haute pureté tels qu'implantés ne sont pas présentées, en revanche l'investigation en température de ces échantillons est présentée (au même titre que les lots #1 et #2) dans la section III.2.2.2.1.



## 2.1.2. Identification des défauts d'implantation

### 2.1.2.1. Spectroscopie d'élargissement Doppler

#### Etude du lot #1

Le premier lot étudié est constitué d'échantillons qui ont préalablement été soumis au traitement thermique de recuit à 1773 K pendant 1h sous Ar & H<sub>2</sub>. Ils contiennent donc le défaut, appelé *défaut X*, qui n'a pas pu être identifié (voir § 1.1.2.3).

La [figure 61](#) représente les caractéristiques d'annihilation  $S(E)$  et  $W(E)$ , fractions d'annihilation de paires  $e^+/e^-$  de faible et fort moment cinétique, mesurées en fonction de l'énergie des positons, des échantillons tels qu'implantés pour toutes les fluences. Pour toutes les fluences d'implantation, à basse énergie, les spectres  $S(E)$  tendent vers un point commun qui correspond aux caractéristiques d'annihilation de surface. Cette observation montre que l'implantation ne modifie pas les caractéristiques de surface des échantillons. Ce point est repéré sur le diagramme  $S(W)$  ([figure 61.b](#)). Les profils  $S(E)$  des échantillons implantés à  $10^{14}$  et  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> sont légèrement croissants entre ~10 et 25 keV. Cette tendance est due au profil de défauts dans la région des traces qui présente un gradient modérément croissant vers la profondeur comme le montre les simulations TRIM de la [figure 60.b](#). En revanche pour l'échantillon implanté à  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, le profil  $S(E)$  est plat entre 10 et 25 keV. Ceci laisse penser que pour cette fluence d'implantation, le seuil de saturation de la technique est atteint. En d'autre terme, pour une fluence d'implantation plus importante, et donc une concentration en défauts plus importante, il ne sera plus possible de distinguer une différence de concentration en défauts sur le diagramme  $S(W)$ . Une augmentation de la concentration de défauts ne modifiera pas les valeurs des caractéristiques d'annihilation car 100 % des positons s'annihilent dans les défauts d'implantation. Sur l'échantillon implanté à la plus forte fluence,  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, les points de basse énergie ne convergent pas exactement vers le point caractéristique de la surface, mais le profil  $S(E)$  présente bien un plateau entre 10 et 25 keV avec un niveau moyen très proche du niveau de l'échantillon implanté à  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Ceci confirme qu'une fluence d'implantation supérieure à  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> induit une concentration en défauts d'implantation dans la région des traces qui est au-dessus de la limite de saturation en DB-PAS. Sur le diagramme de la [figure 61.b](#), les points  $S(W)$  enregistrés aux différentes énergies des positons s'alignent sur une droite, notée  $D_1$ . De plus, l'ensemble des points mesurés entre 12 et 25 keV s'alignent également parfaitement sur la droite  $D_1$ . Ce détail a été mis en évidence sur la [figure 62](#), où sont représentés les points  $S(W)$  pour à la fluence de  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. La couleur de chaque point dépend de l'énergie des positons, ce qui permet de repérer sur le diagramme  $S(W)$  que les points entre 12 et 25 keV (vert, bleu et bleu foncé) sont bien alignés sur  $D_1$ . Entre 12 et 25 keV, les positons explorent une région comprise entre ~30 et 700 nm sous la surface. Globalement tous les points  $S(W)$  entre 12 et 25 keV des échantillons implantés à toutes les fluences s'alignent sur la droite  $D_1$  qui passe par l'état initial du lot d'échantillon. **Donc quelle que soit la fluence d'implantation entre  $10^{14}$  et  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> et quelle que soit la profondeur entre 30 et 700 nm dans la région des traces, les positons détectent un seul type de défauts majoritaires.**

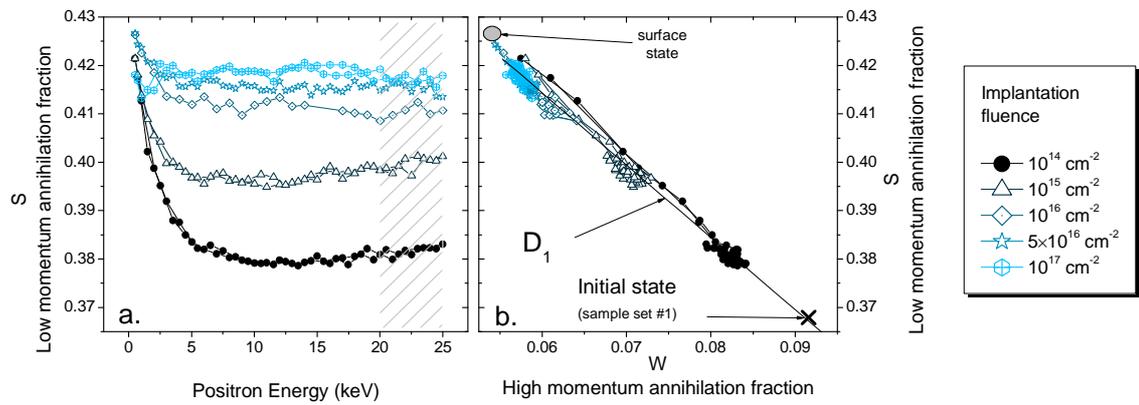


Figure 61 : Caractéristiques d'annihilation des échantillons de tungstène du lot #1 (préalablement recuits à 1773 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>) tels qu'implantés avec des ions <sup>3</sup>He de 800 keV à différentes fluences de 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> à 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. b) S en fonction de W. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> de faible (resp. fort) moment cinétique.

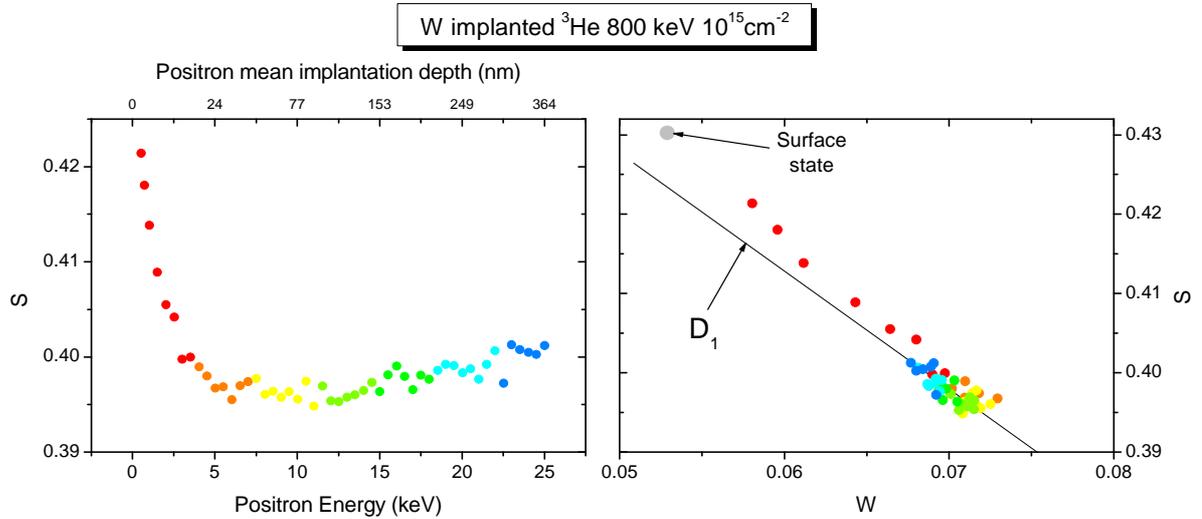


Figure 62 : Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon du lot #1 (recuit avant implantation à 1773 K/1h/sous Ar & H<sub>2</sub>) tel qu'implanté en <sup>3</sup>He 800 keV à la fluence de 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>. a) S en fonction de l'énergie incidente des positons. B) S vs W. La colorisation des points en fonction de l'énergie incidente, donc en fonction de la profondeur moyenne d'implantation des positons dans le matériau. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires e<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> de faible (resp. fort) moment cinétique.

### Etude du lot #2

Ce lot d'échantillon est constitué d'échantillons ayant été recuits à 1873 K pendant 1h sous vide. Avant implantation, ces échantillons présentent un état initial vierge (voir § III.1.1.2.1). Les caractéristiques d'annihilation des échantillons implantés à  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ,  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ont été mesurées (

figure 63). Aux basses énergies, les courbes S(E) et W(E) convergent vers un même point, dont les coordonnées sont  $S_s = 0,4062 \pm 0,002$  et  $W_s = 0,0635 \pm 0,001$  et qui correspondent aux caractéristiques de la surface des échantillons. **Les caractéristiques d'annihilation de surface n'ont donc pas évoluées consécutivement à l'implantation.**

Les profils S(E) sont continûment décroissants entre 0,5 et 25 keV pour les échantillons implantés à  $10^{13}$  et  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Le niveau moyen de S tend à augmenter à mesure que la fluence augmente. A la fluence maximum,  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les profils S(E) et W(E) présentent un plateau très marqué entre  $\sim 5$  et 25 keV, dont les valeurs moyennes sont  $S = 0,4175 \pm 0,001$ ,  $W = 0,0573 \pm 0,0007$  (voir

figure 63). Pour les mêmes raisons que celles invoquées pour le lot #1, ce plateau semble correspondre à la saturation de piégeage des positons dans les défauts induits par l'implantation.

Sur le diagramme S(W), la quasi-totalité des points s'alignent sur une droite, notée D<sub>1</sub>, qui passe par l'état initial des échantillons et le point S(W) correspondant à la saturation de détection dans les défauts d'implantation. **Les positons sont donc bien piégés par des défauts lacunaires d'un seul type et qui n'évolue pas quand la fluence augmente.**

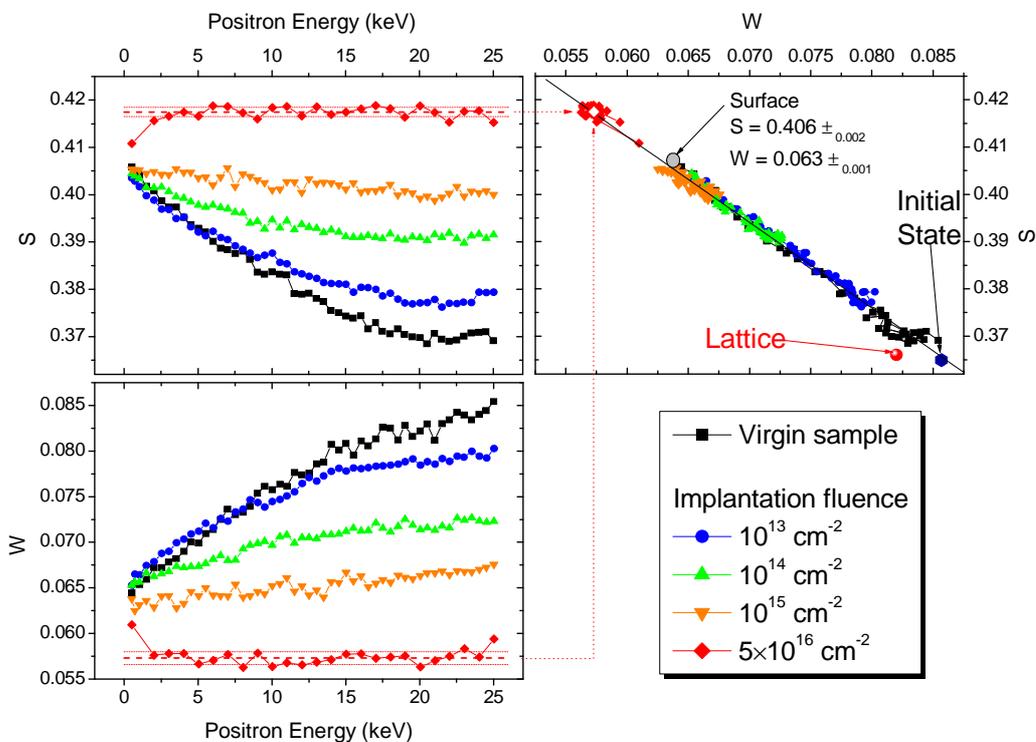


Figure 63 : Comparaison des profils de caractéristiques d'annihilation des échantillons tels qu'implantés en  $^3\text{He}$  à 800 keV à différentes fluences :  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ,  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Le point « Lattice » correspond aux caractéristiques d'annihilation déterminées sur un échantillon monocristallin recuit.

### Comparaison des lots #1 et #2

Sur la figure 64, sont comparées les caractéristiques d'annihilation  $S(W)$  des 2 lots d'échantillons et pour la même gamme d'énergie des positons. Les niveaux moyens de chaque profil  $S$  et  $W$ , entre 18 et 22 keV, sont comparés pour l'ensemble des échantillons des deux lots. Cette gamme d'énergie a été choisie pour s'affranchir à la fois des effets de surface (aux basses énergies) et d'éventuels effets liés à la présence d'hélium dans la région des cascades (aux hautes énergies). Quoiqu'il en soit, l'analyse a montré que le choix de cette gamme d'énergie ne modifie pas fondamentalement le positionnement des points sur les droites  $D_1$  et  $D'_1$ . Les deux droites sont concourantes en un point correspondant à la saturation de piégeage des positons dans les défauts d'implantation pour les deux lots d'échantillons. **Il apparaît donc, sans grande surprise, que les défauts d'implantation détectés dans les deux lots d'échantillons sont de même nature.**

**Le point de concourance de  $D_1$  et  $D'_1$  est un point remarquable de la représentation  $S(W)$  des caractéristiques d'annihilation et est représentatif de la saturation de piégeage dans les défauts induits par l'implantation. Il correspond donc aux caractéristiques d'annihilation du positon dans les défauts d'implantation.**

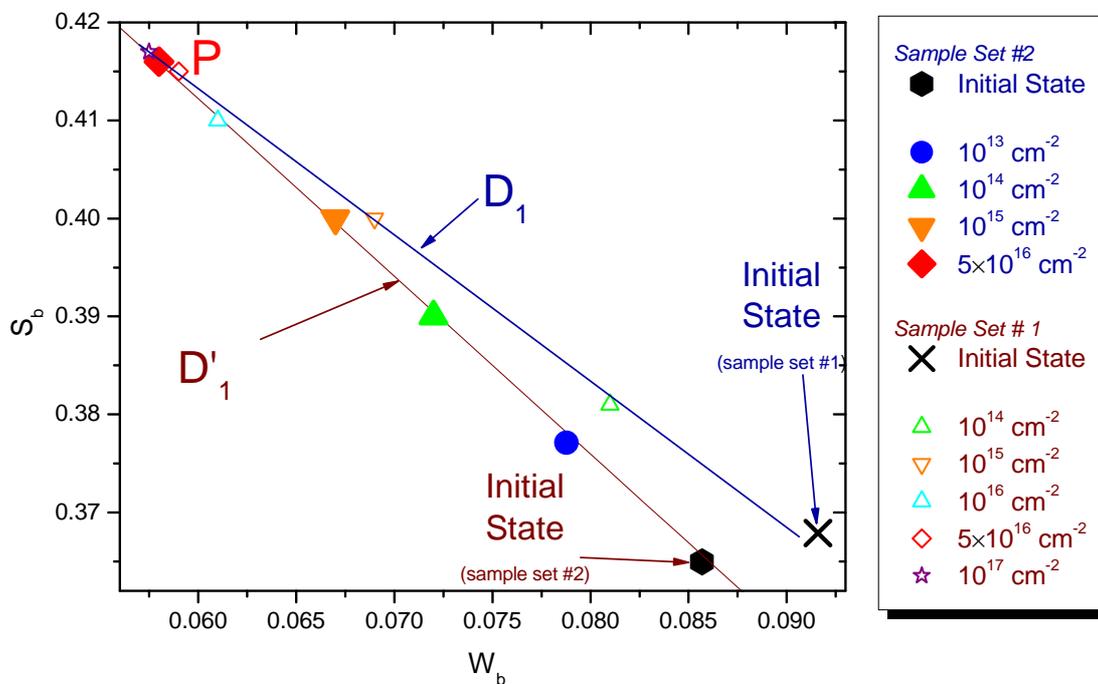


Figure 64 : Caractéristiques d'annihilation  $S(W)$  moyennes pour des positons d'énergie incidente entre 18 et 22 keV pour les échantillons de tungstène implantés en  $^3\text{He}$  à 800 keV à différentes fluences. Les échantillons du lot #1 ont été initialement recuits à 1773 K/1h/Ar &  $\text{H}_2$  avant implantation alors que les échantillons du lot #2 ont été recuits à 1873

K/1h/sous vide. Le point P correspond à la saturation de piégeage des positons dans les défauts lacunaires créés par l'implantation.

### 2.1.2.2. Spectroscopie de temps de vie

Les données de spectroscopie d'élargissement Doppler ayant montré qu'un seul type de défauts d'implantation est détecté par les positons dans la région des traces (entre 0 et ~700 nm), des mesures de temps de vie ont été réalisées afin d'identifier la nature de ce défaut. Pour cela, le faisceau pulsé *PLEPS* du laboratoire *FRMII* de Munich a été utilisé.

#### Etude du lot # 1

Un échantillon du lot #1, implanté à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , a été analysé par Spectroscopie de temps de vie. Les points du diagramme  $S(W)$  de la [figure 65](#) mesurés en temps de vie (points évidés) se situent sur le point de d'intersection de  $D_1$  et  $D'_1$ , donc le point caractéristique de la saturation de piégeage dans les défauts d'implantation. Le temps de vie moyen ([figure 65.c](#)) est constant à  $206 \pm 3$  ps entre 12 et 18 keV. La décomposition a été faite à deux temps de vie ([figure 65 d & e](#)). La composante courte ( $\tau_1$ ) est constante sur la toute gamme d'énergie et est égale à  $199 \pm 2$  ps, avec une intensité de  $98 \pm 0,5$  %. La composante longue, qui correspond à la « composante machine » (voir § 2.3.2.4) a été fixée à 600 ps et sont intensité est de ~2 %.

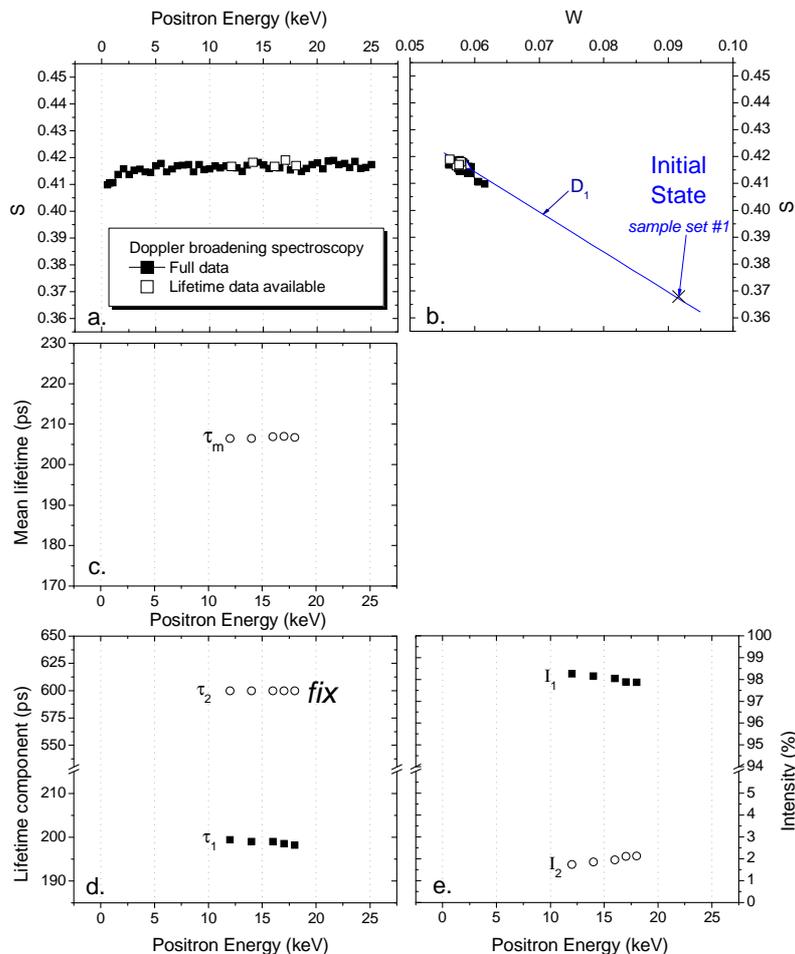


Figure 65 : Caractéristiques de temps de vie et de spectroscopie d'élargissement Doppler d'un échantillon de tungstène du lot #1 (préalablement recuit à 1773 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>), implanté en <sup>3</sup>He 800 keV  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . a) S en fonction de l'énergie incidente E des positons. b) S vs W. c) Temps de vie moyen  $\tau_m$  vs E. d) Composantes de temps de vie vs E e) Intensités des composantes vs E.

## Etude du lot # 2

Le spectre de temps de vie de l'échantillon du lot #2 tel qu'implanté à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  a été décomposé avec deux temps de vie (figure 66). La décomposition est très similaire à l'échantillon précédent (figure 65). Le temps de vie moyen est de  $208 \pm 1 \text{ ps}$ . La décomposition donne un temps de vie court à  $200 \pm 2 \text{ ps}$  pour une intensité de  $98 \pm 0,2 \%$ . Comme dans le cas du lot #1, la composante longue a été fixée à 600 ps et présente une intensité inférieure à 2 %.

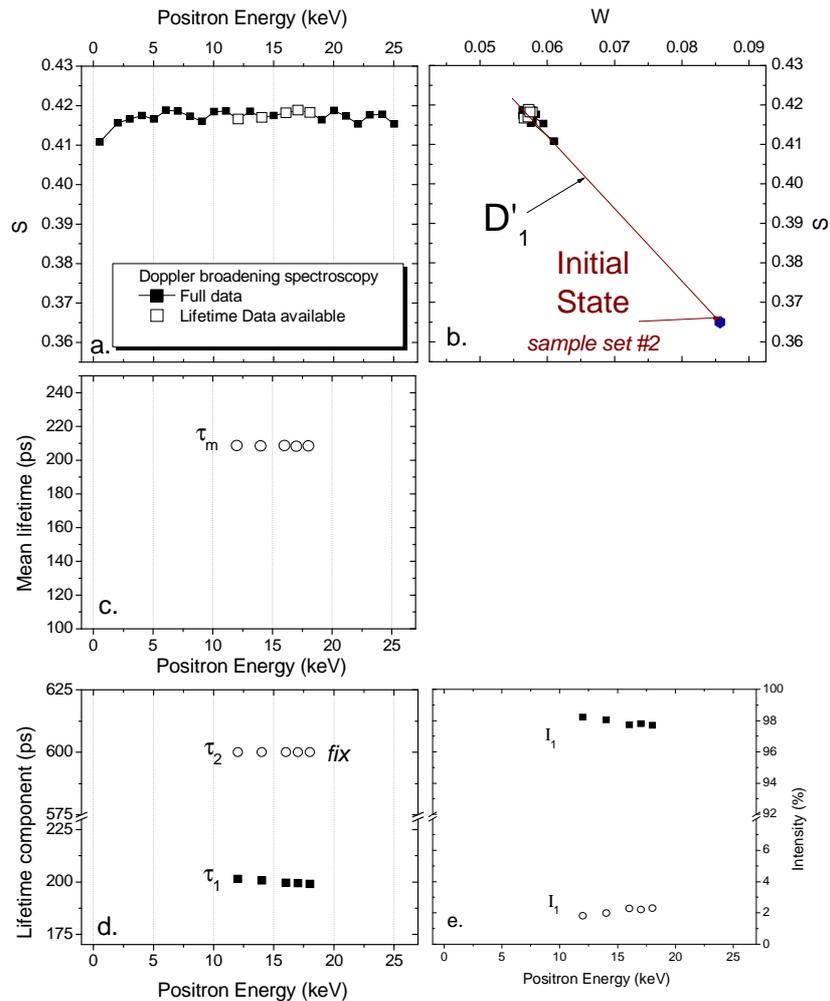


Figure 66 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurés par spectroscopie de temps de vie et par spectroscopie d'élargissement Doppler sur un échantillon de tungstène du lot #2 (préalablement recuit à 1873 K/1h/sous vide), implanté en  $^3\text{He}$  800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . a) S en fonction de l'énergie incidente E des positons. b) S vs W. Les énergies pour lesquelles l'analyse de temps de vie a été conduite sont mises en évidence. c) Temps de vie moyen  $\tau_m$  vs E. d) Composantes de temps de vie longue et courte en fonction de l'énergie des positons. e) Intensité des composante de temps de vie vs E. S (resp. W) représente la fraction d'annihilation de paires  $e^+/e^-$  de faible (resp. fort) moment cinétique.

### 2.1.3. Discussion sur la nature des défauts d'implantation

Pour les deux lots d'échantillons étudiés, les décompositions de temps de vie des échantillons tels qu'implantés à une fluence correspondant à une saturation de piégeage, donnent un temps de vie proche de 200 ps, à plus ou moins 2 ps. Dans les échantillons implantés à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , cette composante de temps de vie est unique et présente une intensité proche de 100 %. Les défauts à 200 ps sont donc les défauts majoritairement créés dans la région des traces des ions  $^3\text{He}$  de 800 keV. Plusieurs arguments laissent penser que les défauts créés dans les conditions étudiées ici sont des monolacunes. Sur la base des simulations SRIM, il apparaît que chaque atome de W de recul (*PKA*) déplace en moyenne seulement 3 atomes [126]. Dans la région des traces, le dépôt d'énergie des ions hélium est plus faible que dans la région des cascades (entre  $\sim 700 \text{ nm}$  et  $\sim 1300 \text{ nm}$ ). De même, l'énergie transférée aux atomes du réseau de tungstène sera plus faible dans la région des traces que dans la région des cascades. Le nombre d'atomes déplacés par *PKA* dans la région des traces doit donc être inférieur à 3. Les défauts créés sont donc vraisemblablement des défauts simples. De plus, les monolacunes de W ne sont pas mobiles à la température ambiante (voir § 1.2.2.2.4). La formation de défauts complexes formés par agglomération peut donc être exclue.

La valeur de 200 ps pour le temps de vie dans les défauts d'implantation est proche du temps de vie dans la monolacune de tungstène déterminé expérimentalement par d'autres équipes (180 ps [65, 69], 190 ps [70]). Bien que le temps de vie trouvé dans la présente étude soit légèrement différent des valeurs expérimentales précédemment rapportées, cette valeur expérimentale est très proche de la valeur théorique rapportée par Troev et al dans des travaux récents [68]. Dans ce papier, Troev donne le temps de vie dans la monolacune de tungstène à 200 ps.

**Tous ces arguments permettent d'affirmer que les défauts d'implantation détectés par les positons dans la région des traces des ions  $^3\text{He}$  de 800 keV pour des fluences de  $10^{13}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  sont des monolacunes de tungstène.**

### 2.1.4. Modèle de piégeage des positons

Avec les données précédentes, il apparaît que les positons ne détectent qu'un seul type de défauts induits par implantation et qu'il s'agit de monolacunes de tungstène. L'étude a été restreinte ici aux échantillons du lot #2, initialement recuits à 1873 K/1h sous vide. Les caractéristiques d'annihilation enregistrées en DB-PAS (figure 64) sont un mélange des caractéristiques d'annihilation dans les monolacunes et dans le matériau tel qu'il est à l'état initial avant implantation (c'est-à-dire, le réseau cristallin sans défaut). C'est pour cette raison que les points S(W) représentatifs des échantillons implantés se positionnent sur la droite  $D'_1$ .

Ces observations nous permettent d'appliquer un modèle de piégeage simple des positons pour ces échantillons. Comme ces échantillons ne présentent qu'un seul type de piège pour les positons et donc seulement deux états d'annihilation, un traitement mathématique simple est envisageable. Un modèle de piégeage à un seul piège profond va être appliqué pour les échantillons du lot # 2 (initialement recuits à 1873 K /1h/sous vide) et implantés en  $^3\text{He}$  800 keV à des fluences de  $10^{13}$  à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Pour ce modèle, les deux états d'annihilation sont :

i) la monolacune de tungstène, caractérisée par un taux de piégeage  $K_V$ , qui dépend du coefficient de piégeage spécifique  $\mu_V$  et de la concentration en monolacunes  $C_V$ , et un taux d'annihilation  $\lambda_V = 1/\tau_V$

$$K_V = \mu_V C_V \quad (\text{III.1})$$

ii) le réseau (sans défaut) du tungstène, caractérisé par un taux d'annihilation du positons  $\lambda_L$ , qui est relié au temps de vie du positon dans le réseau  $\tau_L$ .

$$\lambda_L = \frac{1}{\tau_L} \quad (\text{III.2})$$

Sur le diagramme  $S(W)$ , ces deux états d'annihilation sont représentés par les bornes extrêmes du segment de la droite  $D'_1$ . Les coordonnées des points extrêmes de ce segment, notées  $(S_V, W_V)$  pour la monolacune et  $(S_L, W_L)$  pour l'annihilation dans le réseau, sont compilées dans le [tableau 15](#).

**Tableau 15 : Valeurs des bornes inférieures et supérieures du segment de la droite  $D'_1$  considéré pour le modèle de piégeage à un piège profond.**

Borne supérieure (piégeage total dans les monolacunes)				Borne inférieure (piégeage total dans le réseau cristallin)			
$S_V$	$dS_V$	$W_V$	$dW_V$	$S_L$	$dS_L$	$W_L$	$dW_L$
0.417	$\pm 0.003$	0.057	$\pm 0.002$	0.367	$\pm 0.002$	0.084	$\pm 0.001$

Par la suite, pour tous les échantillons dont les points apparaissent sur cette droite  $D'_1$ , les grandeurs mesurées  $S$  ou  $W$  pourront être calculées en fonction de la fraction  $f_V$  de positons s'annihilant dans les monolacunes et de la fraction  $f_L$  de positons s'annihilant dans le réseau.

$$A = f_V A_V + f_L A_L \quad \text{III.3}$$

où  $A = S$  ou  $W$  et  $f_L + f_V = 1$

Or il a été montré dans la [section II.2.5](#) que les fractions d'annihilation peuvent s'exprimer en fonction de la concentration en pièges, donc ici, en fonction de la concentration en monolacunes  $C_V$ .

$$\begin{cases} f_V = \frac{\mu_V C_V}{\lambda_L + \mu_V C_V} \\ f_L = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \mu_V C_V} \end{cases} \quad \text{III.4}$$

Ces relations peuvent donc être appliquées aux données mesurées  $S$  ou  $W$  lorsque celles-ci ne représentent bien qu'une combinaison d'annihilation dans les deux états décrits ci-dessus ([tableau 16](#)).

**Tableau 16 : Niveau moyen des profils  $S(E)$  et  $W(E)$  entre 20 et 25 keV des échantillons de tungstène (initialement recuits à 1873 K/1h/sous vide) implantés en  $^3\text{He}$  800 keV à différentes fluences.**

Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )	$S_{20-25 \text{ keV}}$		$W_{20-25 \text{ keV}}$	
	$S_{20-25 \text{ keV}}$	$dS_{20-25 \text{ keV}}$	$W_{20-25 \text{ keV}}$	$dW_{20-25 \text{ keV}}$
$10^{13}$	0,377	$\pm 0,001$	0,0795	$\pm 0,0008$
$10^{14}$	0,391	$\pm 0,001$	0,0724	$\pm 0,0008$
$10^{15}$	0,399	$\pm 0,001$	0,0669	$\pm 0,0008$

Pour simplifier le traitement mathématique, l'ensemble des données a été normalisé de sorte que

$$\begin{cases} A_V = 1 \\ A_L = 0 \end{cases} \quad \text{III.5}$$

avec  $A = S$  ou  $W$

Par suite, la valeur de  $S_{norm}$  ou  $W_{norm}$  mesurée se relie à la concentration en monolacune.

$$A_{norm} = \frac{\mu_V C_V}{\lambda_L + \mu_V C_V} \quad \text{III.6}$$

avec  $A_{norm} = S_{norm}$  ou  $W_{norm}$

ou bien, en extrayant la concentration en monolacunes :

$$C_V = \frac{\lambda_L}{\mu_V} \frac{A_{norm}}{1 - A_{norm}} \quad \text{III.7}$$

avec  $A_{norm} = S_{norm}$  ou  $W_{norm}$

Cette relation a donc été appliquée aux valeurs expérimentales de S et W afin de calculer la concentration en monolacunes. La concentration en lacunes a été convertie en défauts par atome de tungstène. La concentration en monolacunes obtenue expérimentalement peut directement être comparée aux données calculées par SRIM (tableau 17). La différence entre les valeurs expérimentales et la concentration en déplacements calculée par SRIM provient de différents phénomènes, dont notamment l'annihilation de paires de Frenkel créées pendant l'implantation qui se sont recombinées du fait de la mobilité des interstitiels à la température d'implantation. Il apparait que le ratio entre les données expérimentales et les données issues de SRIM (tableau 17) augmente avec la fluence d'implantation (figure 67), c'est-à-dire avec la concentration initiale en monolacunes. Ce ratio est de ~78 % pour la plus faible fluence et augmente jusqu'à 98 % pour la fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

Tableau 17 : Données calculées à partir du modèle de piégeage décrit ci-dessus en fonction de la fluence d'implantation.

Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )	Données issues du modèle de piégeage		SRIM	Comparaison données expérimentales Vs SRIM (%)
	Monolacunes ( $\text{cm}^{-3}$ )	Défaut par atome de W	Dommage ( $dpa$ )	
$5 \times 10^{16}$	(*)	(*)	0.13	(*)
$10^{15}$	$2.64 \pm 0.77 \times 10^{18}$	$4.17 \pm 1.22 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$98.3 \pm 0.5$
$10^{14}$	$1.26 \pm 0.34 \times 10^{18}$	$2.0 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$92 \pm 2$
$10^{13}$	$3.4 \pm 1.5 \times 10^{17}$	$5.4 \pm 2.3 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$78.4 \pm 9.2$

Notes :

(\*) Données indisponibles car correspondant à la saturation de piégeage dans les monolacunes. Pour calculer la concentration en monolacunes, les valeurs suivantes ont été utilisées:

- $\mu_V^{at} = 4 \pm 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  (voir section II.2.5.1)
- $\tau_L = 1 / \lambda_L = 105 \text{ ps}$

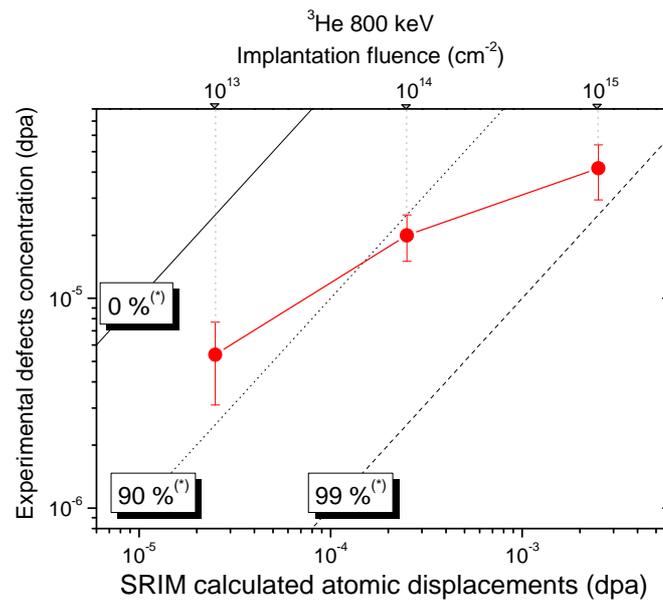


Figure 67 : Concentration en monolacunes (en dpa) déterminée expérimentalement dans le cadre du modèle de piégeage des positons en fonction du niveau de déplacements atomiques (en dpa) calculé par SRIM pour une énergie seuil de déplacement de 90 eV. (\*) Rapport de la concentration en monolacunes déterminée expérimentalement sur la concentration en déplacements calculée par SRIM.

Finalement, il apparaît que le modèle de piégeage des positons permet d'estimer l'ordre de grandeur de la concentration en monolacunes. L'établissement d'un modèle de piégeage des positons permet donc dans certains cas particuliers d'obtenir des informations quantitatives sur les défauts créés par implantation. En termes de perspectives, il serait particulièrement intéressant de comparer les résultats issus de cette modélisation à des résultats de simulation numériques sur la création de défauts dans le tungstène.

### 2.1.5. Conclusion

En conclusion, cette étude nous a permis de montrer qu'un seul type de défauts d'implantation est détecté en PAS dans la région des traces d'ions  ${}^3\text{He}$  de 800 keV. En combinant ces résultats à des données de spectroscopie de temps de vie, il a été possible d'identifier de manière univoque la nature de ces défauts d'implantation. **Les défauts majoritairement créés dans la région des traces des ions  ${}^3\text{He}$  800 keV pour des fluences de  $10^{13}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  sont des monolacunes de tungstène. En outre, le temps de vie des positons dans les monolacunes est de  $200 \pm 2 \text{ ps}$ .**

## 2.2. Comportement en température des défauts d'implantation

La spectroscopie d'annihilation des positons nous a permis de clairement identifier la nature des défauts d'implantation comme étant des monolacunes de tungstène. Grâce à ce résultat, l'étude a pu s'orienter vers l'examen de leur comportement. Les échantillons implantés ont été soumis à des recuits thermiques afin d'étudier le comportement de ces monolacunes en température et de déterminer leurs stades de recuits. Comme cela a été mentionné dans le début de la [section III.2.1.1](#), ces investigations ont été faites sur trois lots d'échantillons différents. Dans la suite, sont d'abord présentés les résultats concernant le comportement en température des défauts dans les échantillons du lot #1, puis dans un second temps, les résultats des lots #2 et #3 sont exposés et comparés pour mettre en évidence l'effet des impuretés sur le comportement des défauts.

### 2.2.1. Stades de recuits des échantillons du lot # 1

Cette section présente les résultats concernant le comportement thermique des échantillons du lot #1, (préalablement recuits à 1773 K pendant 1 heure Ar & H<sub>2</sub>), qui comportent le *défaut X* non identifié. Chaque échantillon a été recuit après implantation pendant 1 h sous vide dans un four à bombardement électronique entre la température ambiante et 1773 K. Le détail des séquences de traitement thermique post-implantation est donné dans l'[annexe A2](#). Quatre fluences d'implantation,  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>,  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>,  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> et  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, ont été étudiées.

#### 2.2.1.1. Résultats expérimentaux

##### Spectroscopie d'élargissement Doppler

Tout d'abord, ce paragraphe présente les données DB-PAS en fonction de la température pour l'échantillon implanté à la fluence de  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Les caractéristiques d'annihilation  $S(E)$  et  $S(W)$  pour cette fluence d'implantation sont rapportées dans la [figure 68](#).

Entre la température ambiante et 523 K, les courbes  $S(E)$  sont monotones et présentent un plateau pour les énergies supérieures à  $\sim 10$  keV. Sur cette gamme de température, le niveau moyen de  $S$  (entre 10 et 25 keV) évolue très peu d'une température à l'autre. Les points  $S(W)$  restent concentrés autour de la droite  $D_1$ , qui correspond aux monolacunes de tungstène.

Entre 573 K et 623 K, le niveau moyen des profils  $S(E)$  entre 10 et 25 keV augmente brusquement. Les points  $S(W)$  s'écartent alors de la droite  $D_1$  et passent au-dessus de la droite. Cela implique un changement de la nature des défauts détectés par les positons. A 673 K, le profil  $S(E)$  est quasiment identique au profil à 723 K. A partir de  $\sim 673$  K et jusqu'à 1123 K, les points  $S(W)$  correspondant aux énergies entre  $\sim 10$  et 25 keV s'alignent sur une droite, notée  $D_2$ , qui passe par le point de l'état initial de l'échantillon.

Au-delà de  $\sim 773$  K, le niveau moyen des profils  $S(E)$  diminue fortement et les points  $S(W)$  se déplacent sur  $D_2$  en direction de l'état initial de l'échantillon. De plus l'allure des profils  $S(E)$  change radialement (les profils ne sont plus monotones), ce qui traduit un changement de la distribution (en nature ou en concentration) des défauts en fonction de la profondeur.

A partir de 1473 K et jusqu'à 1773 K, les profils  $S(E)$  sont de nouveaux monotones décroissants et atteignent le même niveau de  $S$  pour les hautes énergies (entre 18 et 25 keV).

Pour simplifier le propos et montrer que les stades de recuit sont identiques pour toutes les fluences, nous allons maintenant montrer que l'évolution des défauts peut être représentée par les changements des caractéristiques d'annihilation moyennes de  $S(E)$  et  $W(E)$  entre 20 et 25 keV. Pour toutes les températures de recuit, les profils  $S(E)$  (et  $W(E)$ , (non représentés ici) varient peu entre 20 et 25 keV. Faire la moyenne des valeurs  $S(E)$  et  $W(E)$  entre 20 et 25 keV revient à moyenner l'information sur la nature des défauts entre 20 et 25 keV, soit entre  $\sim 100$  et  $\sim 700$  nm. Pour vérifier que cette simplification est valide, il faut vérifier que la nature des défauts sur toute cette gamme de profondeur ne change pas. L'information sur la nature des défauts sur toute la zone, entre  $\sim 100$  et  $\sim 700$  nm, se retrouve sur la position des point  $S(W)$  correspondant aux énergies entre  $\sim 10$  et 25 keV. Or, sur le diagramme  $S(W)$  de l'échantillon recuit à 873 K (figure 69), le code de couleur permet de mettre en évidence le fait qu'entre 10 et 25 keV, les points  $S(W)$  s'alignent tous sur la droite  $D_2$ . Ainsi l'information sur la nature des défauts ne change pas entre  $\sim 100$  et 700 nm et il est donc permis de ne prendre en compte que la moyenne des valeurs  $S$  et  $W$  entre 20 et 25 keV pour discuter de l'évolution des défauts. Cette même analyse permet également d'affirmer que l'évolution de l'allure des spectres  $S(E)$  (mentionnées ci-dessus) résulte d'un changement de la distribution en concentration (et non en nature) des défauts en fonction de la profondeur.

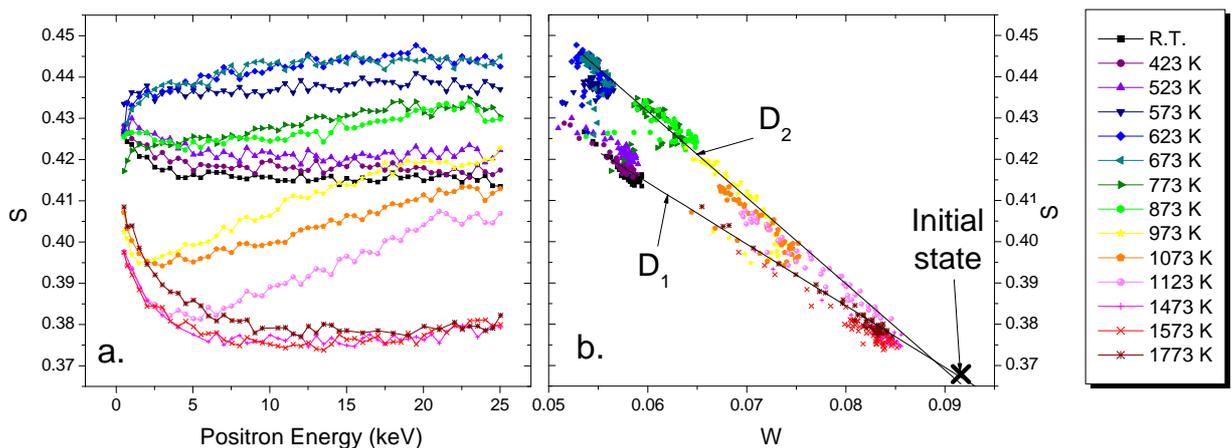


Figure 68 : Caractéristiques d'annihilation des positons des échantillons (préalablement recuits à 1773 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>) implantés en <sup>3</sup>He à 800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons. b)  $S$  vs  $W$ .

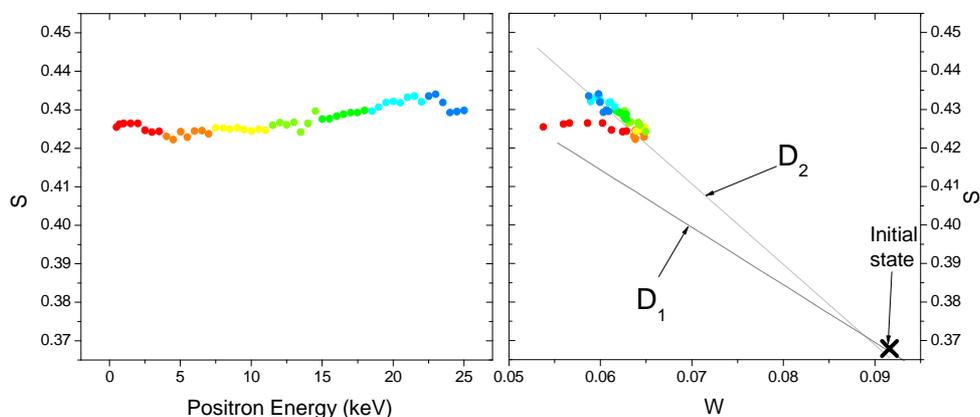


Figure 69 : Caractéristiques d'annihilation des positons de l'échantillon (préalablement recuit à 1773 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>) implanté en <sup>3</sup>He à 800 keV à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation à 873 K. a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons. b)  $S$  vs  $W$ .

Il a ensuite été vérifié que cette simplification est licite pour toutes les fluences d'implantation. Les moyennes des points  $S(W)$  entre 20 et 25 keV, notées  $(S_{20-25\text{ keV}}, W_{20-25\text{ keV}})$  sont représentées sur un même diagramme pour toute les fluences (figure 70). Pour gagner en lisibilité, l'ensemble des données a été séparé en quatre graphes qui correspondent à 4 gammes de température.

Ainsi les différents stades d'évolution sont les suivants :

- entre la température ambiante et 523 K, les points  $S(W)$  restent sur la droite  $D_1$ . Il n'y a donc pas de modification notable de la nature des défauts présents dans l'échantillon dans la gamme de température entre l'ambiante et 523 K.
- Entre 573 K et 673 K, les points  $S(W)$  s'écartent de la droite  $D_1$  pour rejoindre à 673 K la droite  $D_2$  de pente plus grande (en valeur absolue) que  $D_1$ . Il y a donc modification de la nature des défauts présents dans le matériau. Le changement vers une droite de pente plus grande suggère que le volume moyen des défauts détectés a augmenté (voir § II.2.4.2.1).
- Entre 773 K et 1173 K, les points  $S(W)$  s'alignent sur la droite  $D_2$  qui passe par l'état initial du lot d'échantillon. Quand la température augmente, les points se déplacent sur  $D_2$  en direction de l'état initial
- A une température supérieure à 1473 K, les points  $S(W)$  s'écartent de nouveau de  $D_2$  et se rassemblent, pour toutes les fluences, vers une zone commune en dessous de la droite  $D_2$ .

**Le comportement est le même pour toutes les fluences d'implantation.**

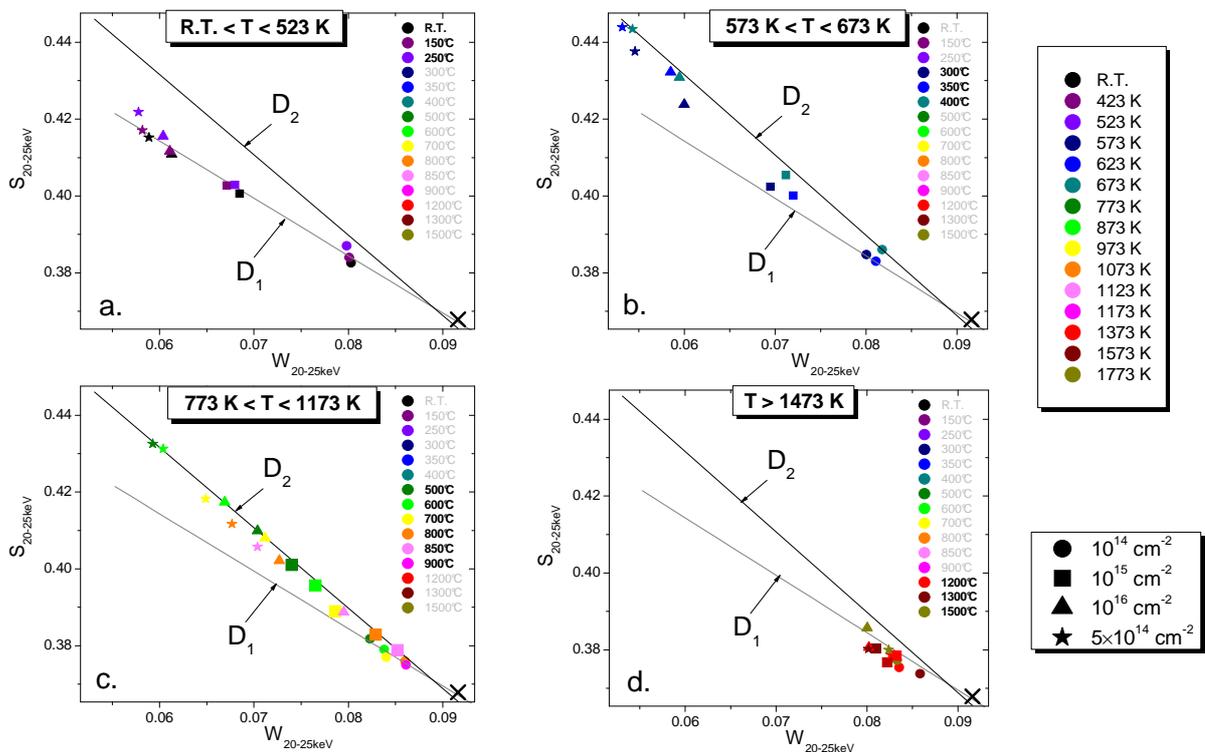


Figure 70 : Evolution des caractéristiques  $S(W)$  d'annihilation des échantillons de tungstène (préalablement recuits à 1773 K/1h/Ar &  $\text{H}_2$ ) implantés en  $^3\text{He}$  à 800 keV à différentes fluences :  $10^{14}$ ,  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  et  $5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ . Les points représentés correspondent à la moyenne des profils de la figure 68 sur la plage d'énergie entre 20 et 25 keV. Sur chaque diagramme est représenté le point représentatif de l'état initial des échantillons (croix noire) ainsi que les droites  $D_1$  (pointillé) et  $D_2$  (trait plein).  $S$  (reps.  $W$ ) représente la fraction de positons qui s'annihilent avec des électrons de faible (reps. fort) moment cinétique.

### Spectroscopie de temps de vie

Pour préciser le comportement des défauts d'implantation en température et identifier un changement dans la nature des défauts détectés, des analyses de spectroscopie de temps de vie des positons ont été réalisées sur un échantillon du lot #1, implanté à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit après implantation à 873 K/1h sous vide.

La [figure 71](#) montre simultanément les données DB-PAS et la décomposition de temps des temps de vie en fonction de l'énergie incidente des positons pour lesquelles les spectres ont été enregistrés. Il est clair que les points pour lesquels les données de temps de vie sont disponibles (entre 12 et 18 keV) correspondent bien à des points situés sur la droite  $D_2$ . L'analyse de temps de vie montre un temps de vie moyen de  $282 \pm 2$  ps, qui est constant sur la gamme d'énergie entre 12 et 18 keV. La décomposition des spectres fait apparaître une composante de temps de vie court ( $\tau_1$ ) de  $152 \pm 4$  ps pour une intensité de  $56 \pm 1$  %, et un temps de vie long ( $\tau_2$ ) de  $449 \pm 6$  ps pour une intensité de  $44 \pm 1$  %.

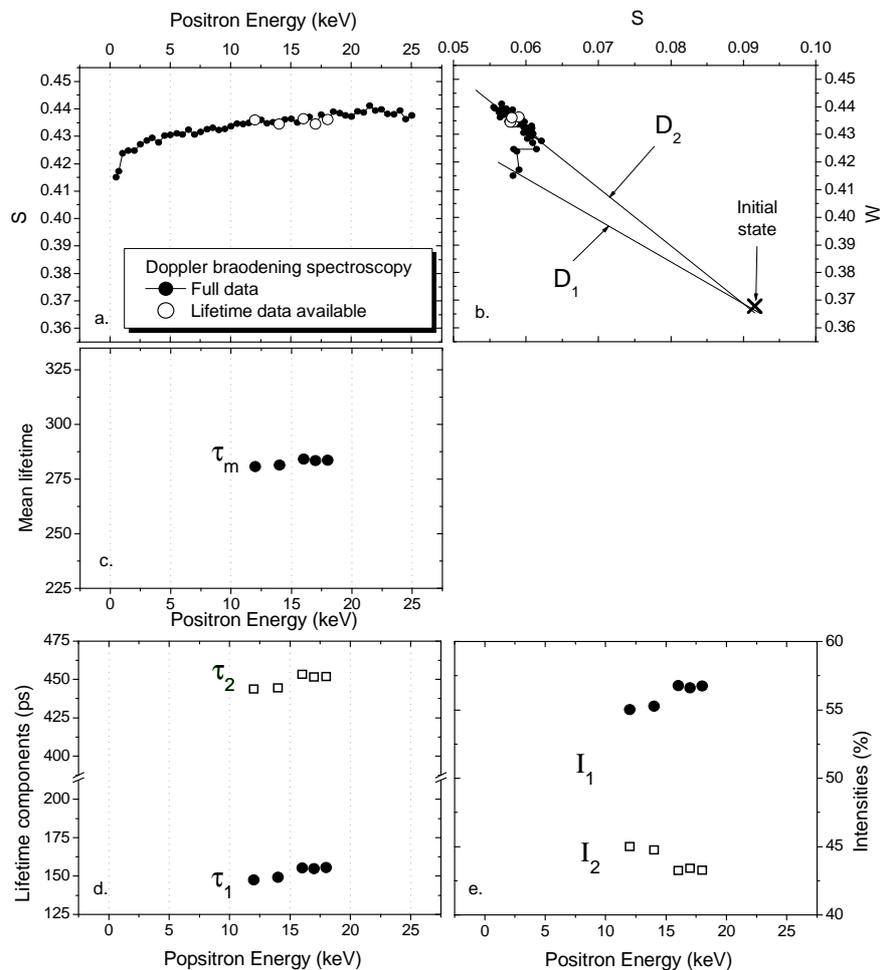


Figure 71 : Caractéristiques d'annihilation mesurés par spectroscopie de temps de vie et par spectroscopie d'élargissement Doppler sur un échantillon du lot #1 (préalablement recuit à 1773 K/1h/sous Ar & H<sub>2</sub>), implanté en <sup>3</sup>He 800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit après implantation à 873 K/1h sous vide. a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente  $E$  des positons. b)  $S$  vs  $W$ . Les énergies pour lesquelles l'analyse de temps de vie a été conduite sont mises en évidence. c) Temps de vie moyen  $\tau_m$  vs  $E$ . d) Composantes de temps de vie vs  $E$ . e) Intensité des composante vs  $E$ .  $S$  (resp.  $W$ ) représente la fraction d'annihilation de paires  $e^+/e^-$  de faible (resp. fort) moment cinétique.

### Distribution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur

L'analyse qui suit permet de déterminer l'évolution de la nature des défauts en fonction de la profondeur. L'analyse se focalise en particulier sur l'échantillon implanté à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , car il présente des variations plus faciles à modéliser. De plus, à cette fluence, la concentration en défauts d'implantation reste inférieure à la saturation de détection des positons et la sensibilité de la technique est donc optimale.

Les différentes courbes  $S(E)$  et  $W(E)$  ont été modélisées avec le logiciel VEPFIT afin d'obtenir la structure des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur. La [figure 72](#) présente les courbes  $S(E)$  et  $W(E)$  expérimentales et les courbes théoriques ajustées grâce à la modélisation. Ainsi à chaque courbe théorique correspond une structure en couche homogène modélisant les caractéristiques d'annihilation de l'échantillon en fonction de la profondeur. Les structures modèles en couches homogènes ainsi obtenues sont représentées sur la [figure 73](#). Les variations de  $S$  et  $W$  en fonction de la profondeur  $y$  sont représentées. Les points  $S(W)$  correspondants à chacune des couches sont représentés sur le diagramme  $S(W)$  de la [figure 72.d](#). L'ensemble des valeurs des caractéristiques d'annihilation déterminées par modélisation sont jointes dans l'[annexe A3](#).

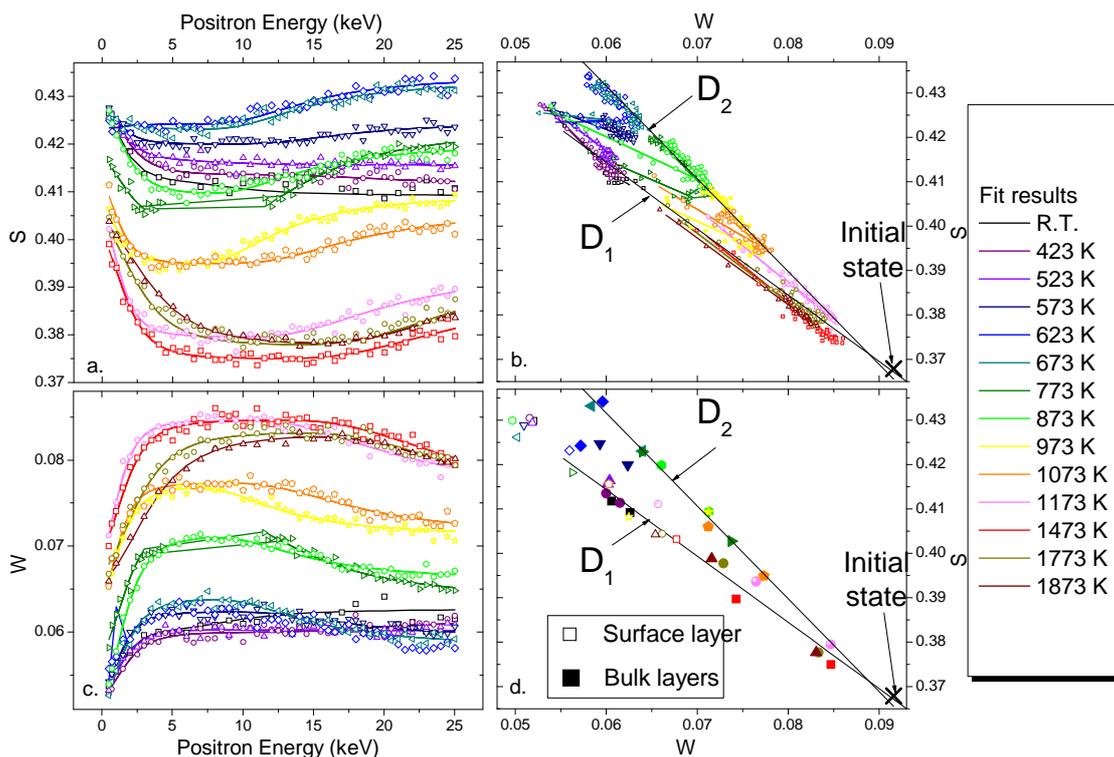


Figure 72 : Comparaison des spectres expérimentaux (symboles vides) et des spectres théoriques (lignes) déterminés par modélisation grâce au logiciel VEPFIT. Les données expérimentales ont été mesurées sur un échantillon initialement recuit à 1773 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>, puis implanté en <sup>3</sup>He 800 keV 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> et recuit après implantation entre R.T. et 1873 K. La figure d) représente spécifiquement les points  $S(W)$  des caractéristiques d'annihilation des couches homogènes qui ont été déterminés par la modélisation.

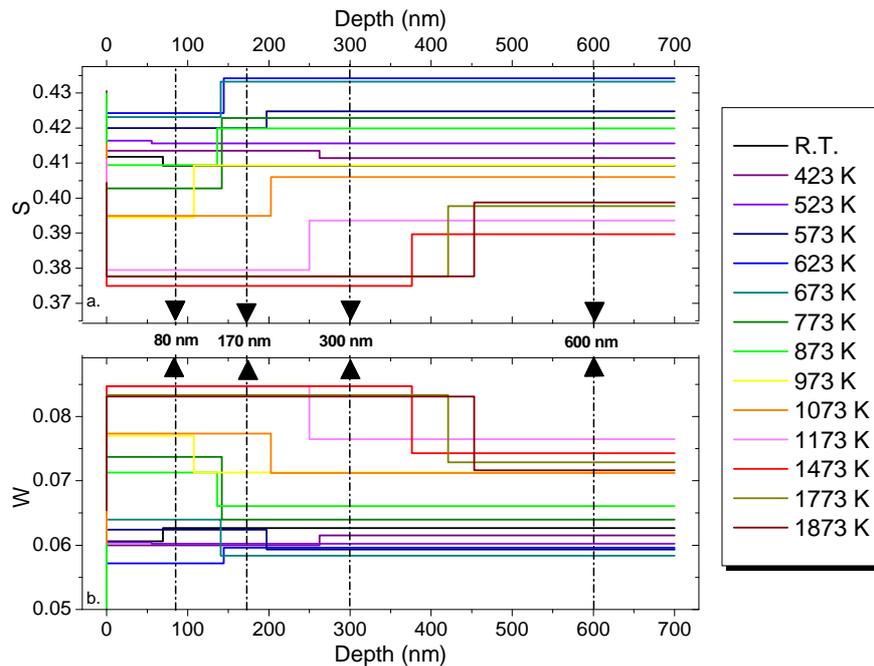


Figure 73 : Variations des paramètres d'annihilation  $S$  et  $W$  en fonction de la profondeur, dans l'échantillon (initialement recuit à 1773 K / 1h/ Ar&H<sub>2</sub>) implanté en <sup>3</sup>He 800 keV à la fluence de  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, déterminée par modélisation des spectres expérimentaux grâce au logiciel VEPFIT.

### 2.2.1.2. Discussion des stades de recuit

Pour faciliter la lecture, les principaux stades d'évolution des données BD-PAS sont succinctement rappelés :

- entre 300 K et 523 K, pas de modification significative des caractéristiques d'annihilation
- entre 573 K et 673 K, les points  $S(W)$  s'écartent de  $D_1$
- entre 773 K et 1173 K, les points  $S(W)$  s'alignent sur  $D_2$  et  $S$  diminue (resp.  $W$  augmente) avec la température
- au-delà de 1473 K, les points  $S(W)$  de toutes les fluences se regroupent dans une même zone, en dessous de  $D_2$ .

Le changement de pente des points  $S(W)$  (figure 70) au-delà de 523 K montre un changement de la nature des défauts présents dans les échantillons. Les points  $S(W)$  se dirigent alors vers une droite de pente plus forte, ce qui suggère que le volume moyen des défauts détectés a augmenté entre 573 K et 673 K. Cette hypothèse est vérifiée par les résultats de spectroscopie de temps de vie qui montrent qu'entre l'échantillon tel qu'implanté et l'échantillon implanté et recuit à 873 K, le temps de vie moyen dans l'échantillon est passé de  $206 \pm 3$  ps (voir section III.2.1.2.2) à  $282 \pm 2$  ps (figure 71). L'augmentation du temps de vie moyen après recuit à 873 K atteste bien de l'augmentation de la taille des défauts. Or les défauts créés par implantation sont des monolacunes de tungstène. L'augmentation de la taille des défauts détectés résulte de l'agglomération des monolacunes de tungstène créées pendant l'implantation. Pour pouvoir s'agglomérer, les lacunes de tungstène ont dû migrer dans l'échantillon. La frontière du stade de recuit correspondant à la migration de la monolacune est clairement identifiée sur la figure 74, où les variations de  $(S_{20-25 \text{ keV}}, W_{20-25 \text{ keV}})$  en fonction de la température de recuit pour les échantillons implantés aux fluences de  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> et

$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ont été représentées. Sur cette figure, S et W commencent à varier entre 523 K et 573 K. **La monolacune de tungstène devient mobile vers 523 K à 573 K.**

Les analyses de temps de vie ont montré qu'après recuit à 873 K, les spectres de temps de vie se décomposent en un temps de vie long et un temps de vie court respectivement à  $449 \pm 6 \text{ ps}$  et  $152 \pm 4 \text{ ps}$ . Les calculs théoriques concernant le temps de vie des positons dans les amas lacunaires réalisés par Troev et al (voir section 1.2.2.2.3) prévoient que le temps de vie sature vers 440 ps pour des amas lacunaires contenant plus de 30 lacunes. Le temps de vie trouvé expérimentalement est proche de la valeur maximale prévue théoriquement. Les défauts lacunaires correspondant au temps de vie de 449 ps sont vraisemblablement des amas lacunaires contenant au moins 30 lacunes.

Dès 673 K, les points S(W) sont sur la droite  $D_2$  et, pour les températures supérieures (et notamment à 873 K, où les données de temps de vie sont disponibles), les points sont alignés sur cette même droite. Cet effet suggère qu'à 673 K, les monolacunes se sont agglomérées pour former des amas lacunaires (nv) contenant plus de 30 lacunes ( $n \geq 30$ ). **Le passage de la monolacune  $\nu$  aux amas lacunaires nv ( $n \geq 30$ ) se fait donc entre 523 K et 673 K.**

Le temps de vie court de 152 ps extrait des spectres mesurés dans l'échantillon implanté à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit à 873 K, est très proche du temps de vie dans les dislocations, 150 ps (voir § 1.2.2.2.3). Il est en fait probable que cette composante de temps de vie soit un mélange de temps de vie incluant la contribution du temps de vie du positon dans l'état délocalisé (105 ps), de boucles de dislocations (temps de vie proche de 150 ps) et de monolacunes non mobiles éventuellement décorées par des impuretés (temps de vie proche de 200 ps) qui ne se seraient pas agglomérées. Ces échantillons contenant initialement des défauts X, il est également fort probable que leur présence apporte une contribution au temps de vie court.

Entre 873 K et 1173 K, les points S(W) se déplacent sur la droite  $D_2$  et en direction du point caractéristique de l'état initial des échantillons. A ce stade, deux interprétations peuvent être avancées pour expliquer ce comportement. Dans la première interprétation, le déplacement des points S(W) sur une seule droite traduit le fait que la distribution en taille des amas lacunaires n'évolue pas entre 873 K et 1173 K. Dans ce cas, l'évolution des points S(W) en direction de l'état initial des échantillons suggère qu'il y a diminution de la concentration en amas lacunaires. La deuxième interprétation repose sur l'hypothèse selon laquelle la droite  $D_2$  correspond à la limite de sensibilité de la spectroscopie d'élargissement Doppler vis à vis de la taille des amas lacunaires. Dans ce cas, une augmentation de la taille moyenne des amas lacunaires ne serait plus visible sur le diagramme S(W) et n'engendrerait pas d'augmentation de la pente de la droite sur laquelle se trouvent les points S(W) entre 873 K et 1173 K. Dans le cadre de cette hypothèse, le déplacement des points S(W) sur la droite  $D_2$  en direction de l'état initial pourrait provenir de la poursuite de l'agglomération des amas lacunaires nv. Pour un nombre constant de lacunes qui s'agglomèrent, l'augmentation de la taille moyenne des amas induit une diminution de leur concentration. Cette diminution se traduirait alors par le déplacement des points S(W) sur la droite  $D_2$  en direction de l'état initial.

A partir de 1473 K et jusqu'à 1773 K, le comportement des défauts détectés change à nouveau. Pour toutes les fluences, les points ( $S_{20-25\text{keV}}$  ;  $W_{20-25\text{keV}}$ ) atteignent une même zone centrée autour de la valeur ( $S = 0,378 \pm 0,006$  ;  $W = 0,0822 \pm 0,002$ ) qui est différente de l'état initial des échantillons de

ce lot. Le fait que les points représentatifs de toutes les fluences se regroupent au même endroit laisse penser qu'un nouveau stade d'évolution des défauts s'opère dans les échantillons. A ce stade, il n'est pas possible d'attribuer formellement ce comportement à un phénomène particulier. Toutefois, il sera montré, dans la suite de l'exposé, que ce stade de recuit ne se rencontre pas dans les échantillons qui sont initialement vierges (qui ne contiennent pas de défauts X). Ce stade de recuit pourrait donc être lié à l'évolution, voire la disparition du défaut X.

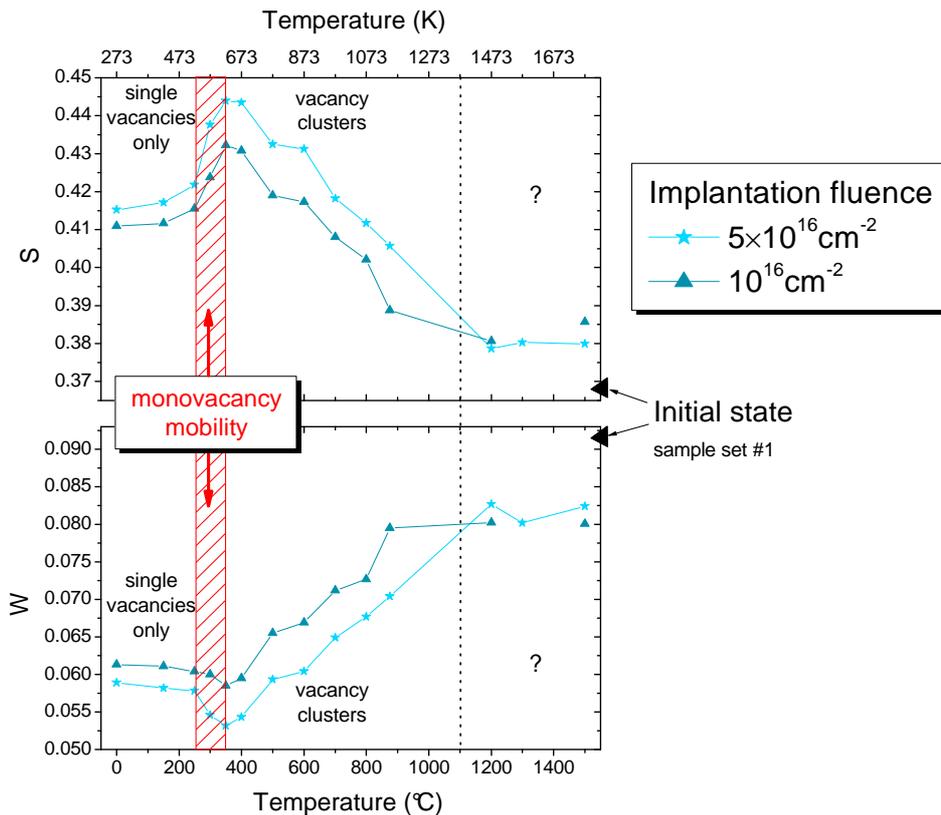


Figure 74 : Variation du paramètre d'annihilation S en fonction de la température de recuit sur les échantillons de tungstène (initialement recuits à 1773 K/1h/Ar&H<sub>2</sub>) implantés en <sup>3</sup>He 800 keV aux fluences de 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> et 5×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. La température de migration des monovacunes créées pendant l'implantation correspond au front montant de variation de S et W.

### 2.2.1.3. Evolution de la distribution en profondeur des défauts

L'ajustement des courbes expérimentales par les courbes S et W modélisées a permis de reconstruire la structure en profondeur des caractéristiques d'annihilation. Pour se rendre compte des différences d'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur, l'évolution du paramètre S a été tracée sur la figure 75 en fonction de la température pour 4 profondeurs différentes dans l'échantillon : 80 nm, 170 nm, 300 nm et 600 nm (voir figure 73). De plus, la figure 72.d permet d'identifier, parmi les couches homogènes modélisées pour chaque échantillon celles qui contiennent essentiellement des monovacunes (qui se situent sur la droite D<sub>1</sub>) ou des amas lacunaires (qui se situent sur la droite D<sub>2</sub>). Ainsi, entre 673 K et 1173 K, tous les points S(W) des couches modélisées sont sur la droite D<sub>2</sub>. Les échantillons ne contiennent alors que des amas lacunaires. En revanche pour les températures plus basses (573 K et 623 K), les points S(W) des

couches modélisées se situent entre les droites  $D_1$  et  $D_2$ . Ce qui dénote la présence de monolacunes et d'amas lacunaires en cours d'agglomération.

Le pic de variation en  $S$  (à environ 673 K) est moins important à 80 nm, qu'à plus grande profondeur dans le matériau. Par ailleurs, à cette température et à cette profondeur, le point correspondant à cette couche est déjà situé sur la droite  $D_2$ . Les défauts d'implantations se sont donc agglomérés. A faible profondeur ( $< 80$  nm), la valeur de  $S$  plus basse au niveau du pic signifie donc que la concentration en amas lacunaires est plus faible que dans la profondeur du matériau.

D'autre part, sur la [figure 75](#), la diminution du paramètre  $S$  se fait d'autant plus rapidement, entre 673 K et 1173 K, que l'on se situe à faible profondeur dans le matériau. **La diminution de la concentration en amas lacunaires est donc d'autant plus rapide que l'on est proche de la surface de l'échantillon.**

Cette dernière observation tend à orienter le choix des interprétations précédemment mentionnées. La diminution de la concentration en amas lacunaires peut procéder soit de leur élimination à la surface ou aux joints de grain (hypothèse ii), soit de leur agglomération (hypothèse i) dans un régime où la limite de sensibilité vis-à-vis de la taille est atteinte. Or la diminution de concentration se fait plus rapidement à proximité de la surface, qui est une zone d'élimination pour les amas lacunaires. Ceci renforce l'hypothèse de l'élimination des amas lacunaires entre 673 K et 1173 K.

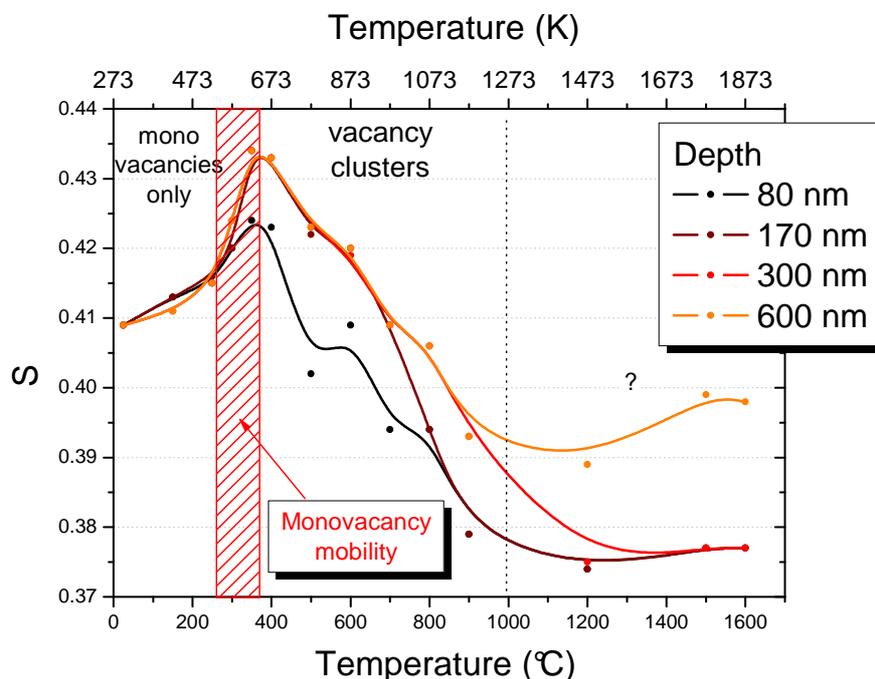


Figure 75 : Evolution du paramètre d'annihilation modélisé  $S$  en fonction de la température de recuit pour différentes profondeurs dans l'échantillon de tungstène (initialement recuit à 1773 K/1h/Ar&H<sub>2</sub>) implanté en <sup>3</sup>He à 800 keV à la fluence de  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Pour faciliter la lecture et l'interprétation de données, les points expérimentaux ont été interpolés par des splines.

#### 2.2.1.4. Résumé

Finalement, l'étude de ce lot d'échantillons (initialement recuits à 1773 K/1h/Ar&H<sub>2</sub>), permet de mettre en évidence les principaux stades de recuit des défauts d'implantation. Les monolacunes créées pendant l'implantation acquièrent leur mobilité à partir de 523 K et ce, quelle que soit la fluence d'implantation, c'est-à-dire la concentration initiale en monolacunes. A 673 K, les paramètres d'annihilation S et W n'évoluent plus, ce qui correspond soit un arrêt de l'agglomération des amas lacunaires (hypothèse i), soit à la limite de sensibilité de la technique DB-PAS vis-à-vis de la taille des amas lacunaires (hypothèse ii). A 873 K, les amas lacunaires formés comptent en moyenne plus de 30 lacunes. Entre 873 K et 1173 K, la diminution de la concentration en amas lacunaires peut être due soit à la poursuite de l'agglomération (conformément à l'hypothèse ii) soit à l'élimination des amas lacunaires (conformément à l'hypothèse i). A partir de 1473 K et jusqu'à 1773 K, les caractéristiques d'annihilation exhibent un nouveau changement de comportement dont l'origine ne peut pas être formellement expliquée à ce stade. Il pourrait s'agir d'un stade d'évolution des *défauts X* initialement présent dans les échantillons

#### 2.2.1.5. Limitations et perspectives

Les échantillons de ce lot (recuits à 1773 K/1h/Ar&H<sub>2</sub>) comportent initialement des défauts qui sont un état de piégeage parasite pour le positon dont on ne connaît pas la nature et le comportement. De plus, il est possible que la présence du *défaut X* perturbe la sensibilité de la technique vis-à-vis de la nature des autres défauts présents dans l'échantillon surtout si le taux d'annihilation dans les *défauts X* est grand. Pour décorrélérer la contribution des *défauts X* sur les variations des caractéristiques d'annihilation, il serait intéressant de connaître le comportement des seuls *défauts X* en fonction de la température sur toute la gamme investiguée (entre l'ambiante et ~1873 K). Cette étude n'a pas été menée à ce stade et serait très consommatrice en temps et en échantillons.

Toutefois, en gardant à l'esprit les précautions qui ont été citées pour l'interprétation des données, l'investigation de ce lot d'échantillons reste pertinente pour appréhender les grandes tendances des stades de recuit des défauts d'implantation, comme cela va se vérifier dans l'étude des lots #2 et #3 qui va suivre.

### 2.2.2. Stades de recuits des échantillons initialement vierges

Cette section présente les résultats concernant les stades de recuit des défauts d'implantation dans les échantillons des lots #2 et #3 qui ont tout deux été recuits avant implantation à 1873 K pendant 1h sous vide et dont l'état initial est considéré comme vierge (voir § 1.1.2.1). Les deux lots d'échantillons #2 et #3 diffèrent par leur pureté initiale. Les séquences détaillées de recuit post-implantation appliquées à chaque échantillon de chaque lot sont rapportées dans l'annexe A2.

#### 2.2.2.1. Résultats

##### Spectroscopie d'élargissement Doppler

On va tout d'abord présenter en parallèle les données DB-PAS des échantillons de pureté classique (99.95 wt %) implantés aux fluences de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (figures ci-dessous).

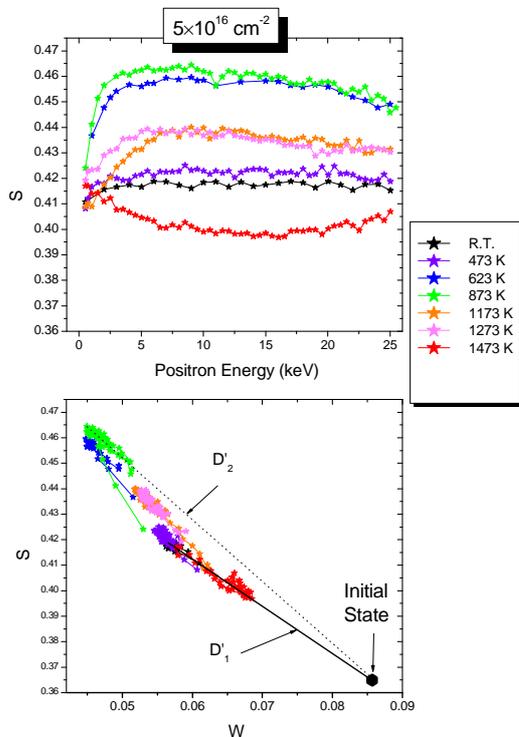


Figure 76 : Evolution de caractéristiques d'annihilation en fonction de la température mesurées sur les échantillons de tungstène (initialement recuits à 1873 K/1h/sous vide) implantés en  $^3\text{He}$  à 800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

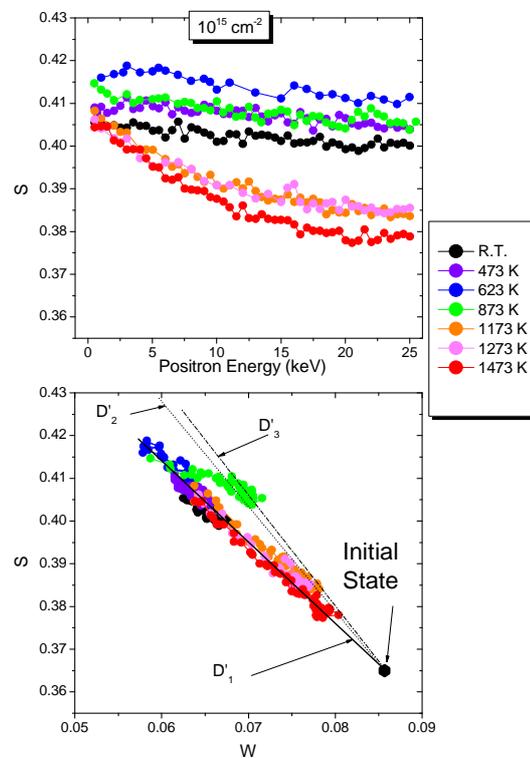


Figure 77 : Evolution de caractéristiques d'annihilation en fonction de la température mesurées sur les échantillons de tungstène (initialement recuits à 1873 K/1h/sous vide) implantés en  $^3\text{He}$  à 800 keV à la fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ **A température ambiante**

On a montré dans la section précédente (§ III.2.1.3), que les points S(W) s'alignent sur la droite  $D'_1$  qui correspond à la présence de monolacunes détectées par les positons.

**à 473 K**

**Pour les deux fluences**, les courbes S(E) sont quasiment identiques à celles mesurées après implantation (à température ambiante). Dans les deux cas, le niveau moyen du profil S(E) est légèrement plus haut que celui du profil après implantation. Sur le diagramme S(W), les points S(W) sont très légèrement au-dessus de la droite  $D'_1$ .

**à 623 K**

**Pour la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$** , le niveau moyen (sur la gamme d'énergie entre 12 et 20 keV) augmente considérablement. Sur le diagramme S(W) les points s'écartent de la droite  $D'_1$  pour se retrouver sur une droite de pente plus grande.

**Pour la fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$** , l'allure du profil S(E) n'évolue pas mais son niveau moyen augmente modestement. Les points S(W) s'écartent très légèrement de la droite  $D'_1$  pour passer au-dessus de celle-ci.

**à 873 K**

**A  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$** , le profil S(E) n'évolue quasiment pas par rapport au profil à 623 K. Le niveau moyen de S augmente légèrement ce qui se traduit sur le diagramme S(W) par un légère divergence des points que l'on peut alors situer sur une droite de pente élevée, notée  $D'_2$ , qui passe par l'état initial du lot d'échantillons. Une représentation similaire à la [figure 69](#) permet de montrer que tous les points S(W) correspondant à des énergies entre 8 et 22 keV se situent bien sur  $D'_2$ .

**A  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$** , le profil S(E) ne subit pas d'évolution majeure mais le profil W(E) (non représenté) voit son niveau moyen fortement augmenté par rapport au profil à 623 K. Ceci se traduit sur le diagramme S(W) par le fait que les points S(W) s'écartent considérablement de la droite  $D'_1$ , pour se trouver sur une droite de pente plus grande que  $D'_1$  et  $D'_2$ , notée  $D'_3$ .

**à 1173 K**

**Pour les deux fluences**, le niveau moyen des profils S(E) diminue significativement. Les points S(W) repassent en dessous de la droite sur laquelle ils étaient à 873 K (resp.  $D'_2$  et  $D'_3$  pour  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ).

**à 1473 K**

**Pour les deux fluences**, le niveau moyen des profils S(E) continue de diminuer. Les points S(W) ont rejoint la droite  $D'_1$  caractéristiques des monolacunes de tungstène.

### Spectroscopie de temps de vie

Les analyses de temps de vie ont été menées sur l'échantillon implanté à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  recuit après implantation à 873 K. La figure 78 présente les résultats de la décomposition de temps de vie sur les spectres enregistrés sur l'accélérateur de positons pulsés PLEPS de Munich. Les spectres ont été enregistrés pour des énergies incidentes des positons entre 12 et 18 keV. Les mesures d'élargissement Doppler de cet échantillon sont également rappelées sur la figure 78 afin de mettre en évidence sur les diagrammes S(E) et S(W) les points pour lesquels les mesures de temps de vie sont disponibles. Le temps de vie moyen calculé est de  $331 \pm 4 \text{ ps}$  et est constant entre 12 et 18 keV. La décomposition des temps de vie a été faite à deux composantes de temps de vie. Le temps de vie court ( $\tau_1$ ) est de  $176 \pm 4 \text{ ps}$  pour une intensité de  $54 \pm 3 \%$ . Le temps de vie long est de  $458 \pm 5 \text{ ps}$  pour une intensité moyenne de  $45 \pm 3 \%$ .

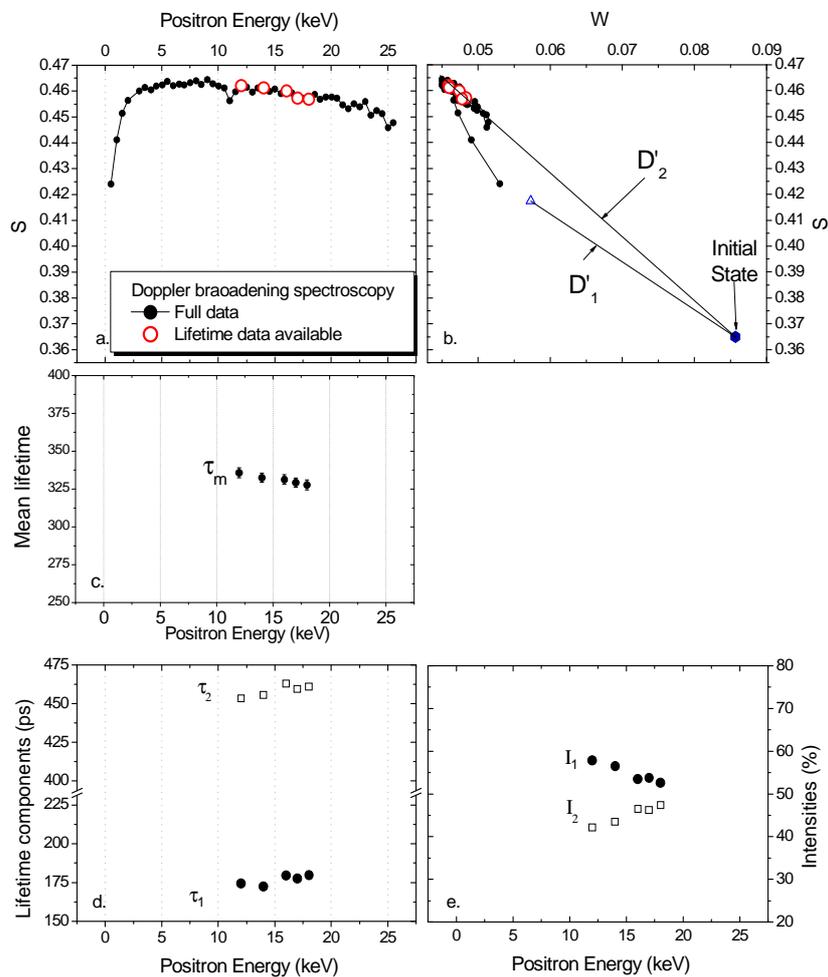


Figure 78 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurés par spectroscopie de temps de vie et par spectroscopie d'élargissement Doppler sur un échantillon de tungstène du lot #2 (préalablement recuit à 1873 K/1h/sous vide), implanté en  $^3\text{He}$  800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit après implantation à 873 K /1h sous vide. a) S Fraction d'annihilation de positons avec des électrons de faible moment cinétique en fonction de l'énergie incidente E des positons. b) S vs W. c) Temps de vie moyen  $\tau_m$  vs E. d) Composantes de temps de vie longue et courte vs E. e) Intensités des composante de temps de vie vs E.

### Spectroscopie d'élargissement Doppler : Echantillons de haute pureté

On va maintenant présenter les résultats DB-PAS des échantillons de haute pureté implantés en  $^3\text{He}$  800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Ces échantillons constituent un lot particulier dont la pureté nominale est de 99.999 % en masse (au moins). Ils contiennent donc au maximum 10 ppm massique d'impuretés. La comparaison des résultats concernant ce lot d'échantillons avec les données des échantillons classiques implantés dans les mêmes conditions et à la même fluence doit permettre d'étudier l'influence des impuretés sur le comportement des défauts lacunaires. Ces échantillons ont été recuits à 1873 K pendant 1h sous vide dans les mêmes conditions que les échantillons du lot #2. Leur état initial est identique à celui des échantillons du lot #2, c'est-à-dire qu'ils peuvent être considérés comme vierges. La [figure 79](#) met en comparaison les données DB-PAS des échantillons de haute pureté avec les échantillons classiques (de pureté moyenne).

Tout d'abord, les profils  $S(E)$  après implantation, et recuit à 473 K, 623 K et 873 K sont quasiment identiques sur les deux lots d'échantillons. De même sur le diagramme  $S(W)$ , le comportement observé est le même.

A partir de 1073 K, de fortes différences sont observées entre les échantillons de haute pureté et les échantillons de basse pureté. Ces différences concernent principalement les basses énergies (entre 0 et 10 keV environ). La [figure 80](#) montre la moyenne entre 18 et 22 keV des profils  $S(E)$  en fonction de la température pour les deux lots d'échantillons. Le comportement en fonction de la température est clairement similaire pour les deux lots d'échantillons pour la zone correspondante à la profondeur sondée par les positons entre 18 et 22 keV.

La différence entre les échantillons de haute et de basse pureté porte sur la distribution en profondeur des défauts et se manifeste sur la zone de proche surface des échantillons. Pour mettre en évidence ces phénomènes, les courbes  $S(E)$  ont été modélisées avec l'aide du logiciel VEPFIT. Comme les effets recherchés se situent en proche surface de l'échantillon, là où la profondeur moyenne d'implantation des positons est faible, la résolution de la spectroscopie d'élargissement Doppler est grande et l'utilisation de la modélisation en couche homogène est particulièrement adaptée. La [figure 81](#) expose les structures en profondeur modélisées pour les échantillons de haute pureté et de basse pureté aux températures où des différences notables sont observées (1073 K, 1173 K et 1273 K). Pour chaque couche représentée sur la structure en fonction de la profondeur, est représenté le point  $S(W)$  correspondant sur le diagramme  $S(W)$ . Le tableau détaillant l'ensemble des valeurs issues de la modélisation sont ajoutées dans l'[annexe A4](#).

Pour les échantillons de basse pureté implantés et recuits à 1173 K et 1273 K ([figure 79](#)), Les points  $S(W)$  des couches modélisés sont situés entre les droites  $D'_1$  et  $D'_2$  et se situent sur une même droite. A l'inverse, pour les échantillons de haute pureté implantés et recuits à 1073 K et 1273 K, les points  $S(W)$  des couches modélisées ne sont pas sur une seule droite. Les couches de très proche surface (entre 0 et 20 nm) ont leur point représentatif  $S(W)$  sur la droite  $D'_1$ , alors que les couches intermédiaires sont situées entre  $D'_1$  et  $D'_2$ .

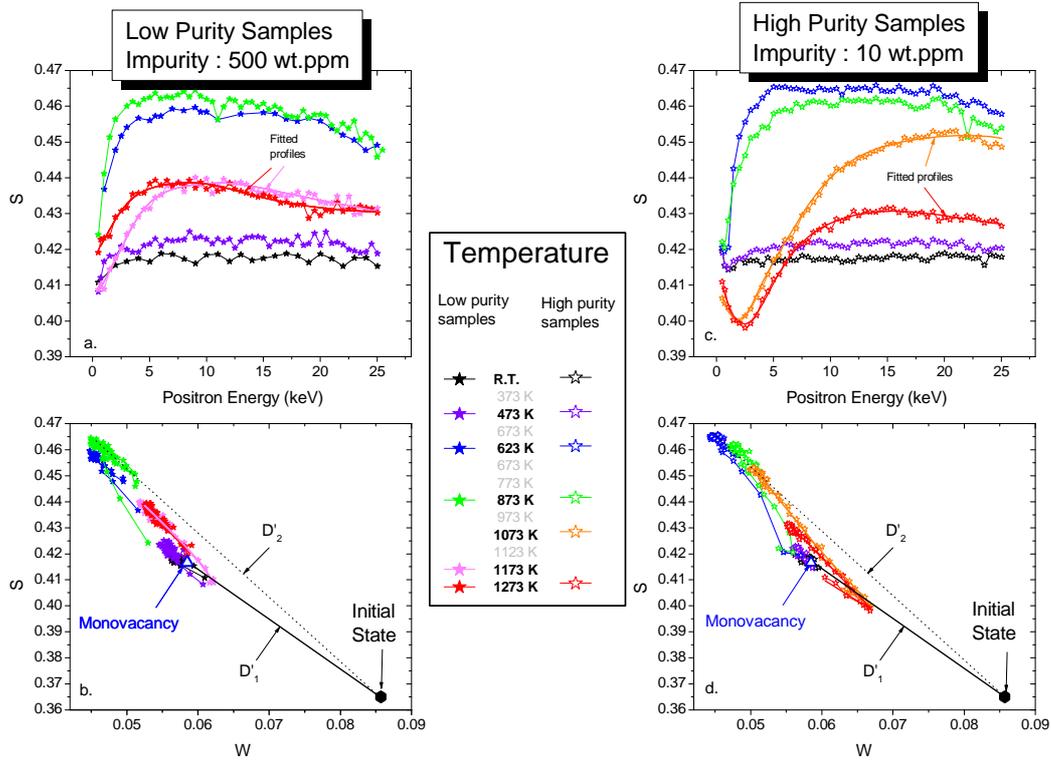


Figure 79 : Comparaison des caractéristiques d’annihilation des échantillons de haute pureté 99.999 % en masse (c et d) et de basse pureté 99.95 % en masse (a et b) (initialement recuits à 1873 K/1h/sous vide) implantés en  $^3\text{He}$  à 800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation entre l’ambiante et 1273 K. a) et c) S en fonction de l’énergie incidente des positons E. b) et d) S vs W. S (resp. W) représente la fraction de positons s’annihilant avec des électrons de faible (resp. fort) moment cinétique. Sont juxtaposés aux profils expérimentaux à 1073 K, 1173 K et 1273 K, les courbes ajustées issues de la modélisation avec le logiciel VEPFIT.

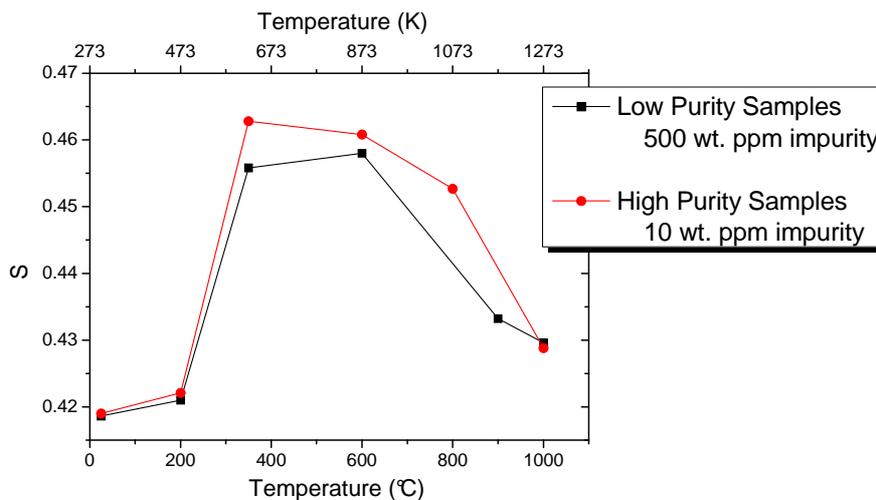


Figure 80 : Moyenne du paramètre S entre 18 et 22 keV en fonction de la température mesurée sur les échantillons de haute pureté (99.999 % en masse) et de basse pureté (99.95 % en masse), initialement recuits à 1873 K/1h/sous vide, implantés en  $^3\text{He}$  à 800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation entre l’ambiante et 1273 K.

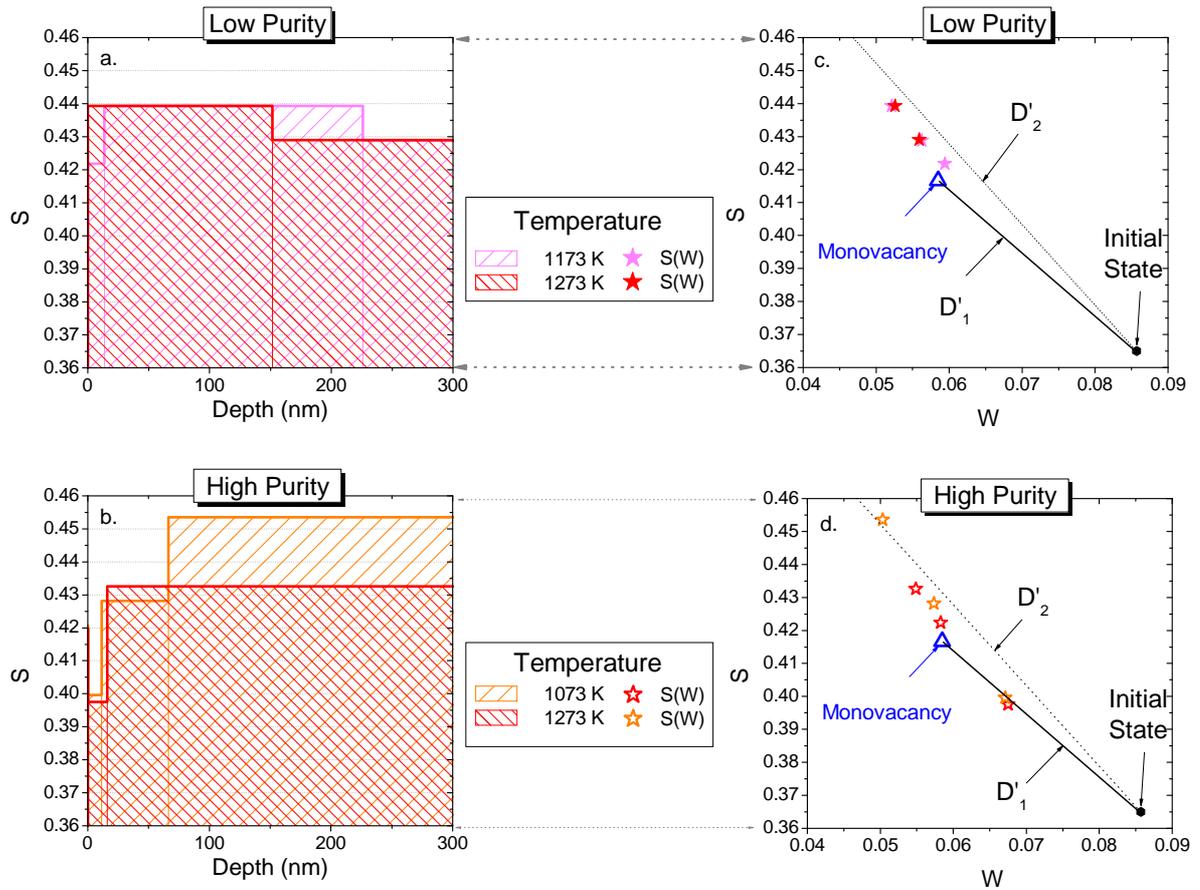


Figure 81 : Caractéristiques d'annihilation modélisées avec le logiciel VEPFIT des échantillons de basse pureté 99.95 % en masse (a et c) et haute pureté 99.999 % en masse (b et d), (initialement recuits à 1873 K/1h/sous vide) implantés en  $^3\text{He}$  à 800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation entre 1073 K et 1273 K. a) et b) Représentation de la structure en couche homogène en fonction de la profondeur. c) et d) Représentation  $S(W)$  des caractéristiques des couches modélisées. Les échelles en S sont identiques pour faciliter la comparaison des valeurs.

#### 2.2.2.2. Discussion

La discussion qui va suivre traite d'abord des résultats concernant les échantillons du lot #2 (échantillons classiques de basse pureté) pour deux fluences d'implantation. Cette analyse permet d'identifier l'effet de la fluence sur le comportement des défauts d'implantation. Ensuite, la discussion porte sur la comparaison des lots #2 et #3 (respectivement de basse et de haute pureté) grâce auxquels les effets de la pureté sur le comportement des défauts ont été mis en évidence.

#### Effet de la fluence sur les stades de recuit

De même que les résultats concernant les échantillons de ce lot (implantés aux fluences de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) ont été présentés en parallèle, la discussion de ces résultats va être menée conjointement. L'exposé va s'attacher à décrire les similitudes dans l'interprétation des résultats et à mettre en évidence les différences inhérentes à la fluence d'implantation.

### Après implantation

Il a été montré, dans la [section III.2.1.3](#), que les défauts d'implantation sont des monolacunes de tungstène quelle que soit la fluence d'implantation.

#### A 473 K

Pour les deux fluences, le très faible décalage des points en dehors de la droite  $D'_1$  peut s'interpréter comme les prémices de l'agglomération des monolacunes de tungstène et donc le début de la mobilité des monolacunes. La divergence des points par rapport à  $D'_1$  est très faible, et suggère qu'une faible proportion des lacunes initialement présentes s'est agglomérée pour former de petits amas lacunaires.

#### A 623 K

Pour l'échantillon implanté à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , le fait que les points  $S(W)$  se décalent sur une droite de pente plus grande indique un changement de nature des défauts détectés qui s'opère entre 473 K et 623 K, et conduit à des défauts lacunaires plus grand. L'agglomération des monolacunes se produit donc entre 473 K et 623 K.

Pour les échantillons implantés à  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , un changement ténu des caractéristiques d'annihilation mène à penser que la nature des défauts détectés commence seulement à se modifier modestement à 623 K.

#### A 873 K

Les points  $S(W)$  montrent une faible évolution et sont sur la droite  $D'_2$ . Les mesures PALS montrent que le temps de vie moyen est passé de  $208 \pm 1 \text{ ps}$  à  $331 \pm 4 \text{ ps}$  après recuit à 873 K et confirme que le volume moyen des échantillons a augmenté suite à l'agglomération des monolacunes. La décomposition des temps de vie exhibe un temps de vie long de  $458 \pm 5 \text{ ps}$ , qui peut être attribué à des amas lacunaires  $nv$  contenant au moins 30 lacunes ( $n \geq 30$ ).

Les points  $S(W)$  évoluent significativement entre 623 K et 873 K et s'écartent de la droite  $D'_1$ , pour se retrouver sur la droite  $D'_3$ , dont la pente est supérieure à la pente de la droite  $D'_1$ . Il semble que pour cette fluence, l'agglomération des monolacunes se produisent entre 623 K et 873 K.

La pente de la droite  $D'_3$  est supérieure à celle de la droite  $D'_2$ . Ceci suggère que les amas lacunaires créés par agglomération ont un volume moyen plus grand dans le cas de l'échantillon implanté à  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  que dans l'échantillon implanté à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

#### A 1173 K

Pour les deux fluences d'implantation, le niveau moyen de  $S$  diminue et  $W$  augmente. Les points  $S(W)$  passent en-dessous des droites  $D'_2$  et  $D'_3$ . Ce comportement peut donc être attribué à une diminution conjointe de la concentration et du volume moyen des défauts détectés.

#### A 1473 K

Dans les deux cas, les points ont rejoint la droite  $D'_1$  caractéristique de la présence de monolacunes. Il semble donc que les amas lacunaires aient été éliminés des échantillons et que les positons détectent des défauts lacunaires résiduels de petites tailles (proche de la taille de la monolacune).

Finalement, les observations expérimentales concernant ce lot d'échantillons, considérés comme initialement vierges de défauts (avant implantation), montrent que l'agglomération des monolacunes intervient entre 473 K et 623 K. La température où se produit l'agglomération des monolacunes varie en fonction de la concentration initiale en monolacunes. A forte fluence d'implantation, donc pour une concentration initiale en lacunes élevée, l'agglomération des monolacunes se produit entre 473 K et 623 K, alors que pour une concentration initiale en monolacunes faible, la mobilité des monolacunes n'est vraiment détectée qu'entre 623 K et 873 K. Au-delà de 873 K, la taille moyenne et de la concentration des amas lacunaires semblent diminuer conjointement.

Certains mécanismes permettent d'expliquer pourquoi la concentration initiale en monolacunes peut avoir une influence sur l'apparition des stades d'agglomération des monolacunes. Tout d'abord, l'effet observé peut être indirectement dû aux impuretés présentes dans les échantillons. Pour tous les échantillons classiques, la concentration en impuretés ne change pas d'un échantillon à l'autre (de l'ordre de 3000 ppm atomique). De ce fait, l'augmentation de la fluence d'implantation va augmenter le rapport du nombre de monolacunes créées par implantation sur le nombre d'impuretés initialement présentes dans l'échantillon. Or les impuretés présentes dans l'échantillon peuvent créer avec les monolacunes des complexes lacunes-impuretés dont la stabilité dépend de l'énergie de liaison de la lacune avec l'impureté en question. Certaines de ces impuretés peuvent être des impuretés très piégeantes qui, lorsqu'elles décoorent une monolacune, inhibent sa migration jusqu'à ce que l'agitation thermique soit suffisante pour engendrer la dissociation du complexe lacune-impureté. C'est par exemple le cas du carbone qui présente une énergie de liaison très importante avec la monolacune de tungstène (voir [section 1.2.2.2](#)). L'augmentation de la fluence d'implantation va donc augmenter la proportion de monolacune libre. Les monolacunes non piégées sont donc mobiles à plus basse température que les lacunes piégées. La libération et la migration des lacunes piégées seront donc retardées par rapport aux lacunes libres et l'agglomération interviendra à plus haute température.

D'autre part, des résultats théoriques [52] prévoient que les amas de très petites tailles sont peu stables, voire instables. Notamment, l'énergie de liaison de la bilacune de tungstène pourrait être négative. Lors des premiers stades d'agglomération, des amas de petites tailles, a priori peu stables, peuvent se former. Dans leurs premiers stades d'agglomération, il peut y avoir compétition entre la poursuite de l'agglomération par l'absorption d'autres lacunes qui les rend plus stables et la dissociation. Lorsque la concentration initiale en monolacunes augmente, le flux de lacunes libres arrivant sur ces amas de petites tailles est plus élevé et oriente la compétition en faveur de l'agglomération et de la croissance des petits amas.

Les résultats expérimentaux montrent qu'au-delà de 873 K, la taille moyenne des défauts détectés diminue. Il a été proposé que dans le Fe [77], les amas lacunaires de petite taille pouvaient avoir une grande mobilité. Dans W, il est relativement peu probable que les amas lacunaires de petite taille puissent exhiber une mobilité collective (mobilité de l'ensemble de l'amas par saut des atomes de surface) importante du fait de leur faible stabilité. Il est cependant envisageable que les amas lacunaires de petite taille puissent émettre des monolacunes qui retrouvent leur mobilité et s'éliminent dans un puits de défauts comme les joints de grains ou la surface. On propose donc que la diminution de la taille moyenne des défauts détectés puisse provenir de l'élimination d'une partie des amas lacunaires, par « dissolution » de ceux-ci. En outre, à 1473 K, les positons détectent un type

de défauts dont les caractéristiques  $S(W)$  se situent sur la droite caractéristique des monolacunes. Une fois que les amas lacunaires se sont éliminés, il subsisterait dans l'échantillon des monolacunes non mobiles, probablement décorées par des impuretés.

#### **Effet de la fluence sur la taille des amas lacunaires**

A 873 K, les points  $S(W)$  de l'échantillon implanté à la plus faible fluence,  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , sont situés sur une droite ( $D'_3$ ) de pente plus grande que les points  $S(W)$  des échantillons implantés à la plus forte fluence. Cette observation laisse penser que les amas lacunaires détectés ont une taille moyenne plus grande dans les échantillons de faible fluence.

Cette observation montre que, pour les échantillons implantés à la plus forte fluence, (dont les caractéristiques d'annihilation se situent sur la droite  $D'_2$ ), la limite de sensibilité en taille de la technique DB-PAS n'est pas atteinte, puisqu'une droite de pente plus grande peut être identifiée sur les échantillons implantés à basse fluence. Dans le cadre de l'interprétation des échantillons du lot #1, l'évolution des caractéristiques d'annihilation entre 773 K et 1173 K pouvaient s'interpréter comme la diminution de la concentration en amas lacunaires. Deux hypothèses avaient été formulées pour expliquer ce phénomène. D'un part, la diminution de la concentration en amas lacunaires pouvait provenir d'une augmentation de leur taille moyenne dans le cas, où la limite de sensibilité de la technique ne pouvait plus mettre en évidence cette augmentation de taille. D'autre part, la diminution de la concentration en amas lacunaires pouvait procéder de leur élimination. Or, pour les échantillons implantés à  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , la limite de sensibilité de la technique vis-à-vis de la taille des amas lacunaires n'est pas atteinte. Il semble donc que la diminution de la concentration en amas lacunaires pour des températures supérieures à 873 K, provienne de leur élimination.

#### **Effet de la pureté sur la distribution des amas lacunaires**

La comparaison des échantillons de haute pureté (99.999 % en masse) et de basse pureté (99.95 % en masse) implantés à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , montre que la teneur en impuretés a des conséquences sur l'évolution de la distribution en profondeur des défauts. L'influence de la teneur en impuretés s'observe sur les couches de proche surface et pour des températures de recuit supérieures à 1073 K.

Pour les échantillons de basse pureté, implantés à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les points  $S(W)$  des couches reproduisant la structure en profondeur du matériau se situent tous entre les droites  $D'_1$  et  $D'_2$ . Les données expérimentales montrent que les défauts détectés par les positons sont des amas lacunaires sur toute la profondeur sondée. En revanche pour les échantillons de haute pureté, les points  $S(W)$  de la couche de proche surface se situent sur la droite caractéristique des monolacunes. Ces échantillons où la teneur en impuretés est très faible, exhibent donc une couche de proche surface où la taille moyenne des défauts est faible, voire proche de celle de la monolacune.

L'étude des échantillons de pureté classique a permis de mettre en évidence le fait qu'au-delà de 873 K, les amas lacunaires semblent s'éliminer pour que ne soient plus détectés que des défauts lacunaires de très petites tailles, que l'on a attribué à des complexes lacunes-impuretés non mobiles. Cette élimination des amas lacunaires avec la température de recuit était relativement homogène sur toute la profondeur du matériau. Dans les échantillons de haute pureté, en revanche, l'élimination des amas lacunaires se fait de manière beaucoup plus efficace dans la zone de proche surface qu'en profondeur dans le matériau. Un fort gradient des caractéristiques d'annihilation

(figure 81) apparaît dans les premières dizaines de nanomètres sous la surface. La représentation  $S(W)$  des différentes couches montrent que ce gradient des caractéristiques d'annihilation est principalement dû à un gradient de la taille moyenne des défauts dans la zone de proche surface, des défauts de petite taille étant détectés en proche surface et la taille des défauts augmentant avec la profondeur.

En raison de la faible teneur en impuretés, les amas lacunaires créés par agglomération seront moins susceptibles d'être piégés par des impuretés et donc plus mobiles. Ils pourront donc s'éliminer plus efficacement vers la surface qui constitue un site d'élimination privilégié des défauts lacunaires. Par suite de l'élimination de ces amas lacunaires, les positons détectent alors les lacunes non mobiles ancrées par des impuretés et qui ne sont pas agglomérées. Comme la zone d'élimination prioritaire des amas lacunaires est la surface, c'est bien sur les couches de proche surface que s'éliminent d'abord les amas lacunaires laissant apparaître les lacunes non mobiles.

A propos des défauts détectés à haute température, quand les amas lacunaires se sont éliminés, il apparaît que ceux-ci sont présents aussi bien dans les échantillons de haute pureté que de basse pureté. Or il avait été suggéré que ces défauts pouvaient être des monolacunes de tungstène décorées par des impuretés et donc non mobiles qui ne sont donc pas agglomérées et qui restent présentes à haute température sous forme de lacunes simples. Cependant, la détection de ces monolacunes s'observe aussi bien dans les échantillons ultra-purs que dans les échantillons moyennement purs, et dans des proportions similaires. Or les impuretés étant beaucoup moins nombreuses dans les échantillons ultra-purs, la concentration de monolacunes non mobiles survivantes à haute température devrait être beaucoup moins importante dans les échantillons de haute pureté. Le dénominateur commun à ces deux lots d'échantillons (implantés à la même fluence), en termes d'impuretés, réside dans la concentration d'atomes d'hélium implantés sous forme de traces dans la région sondée par les positons (région des traces). Or l'hélium forme avec les lacunes des complexes très stables (énergie de dissociation du complexe hélium-lacune,  $E_d = 4,57$  eV [62]) et a priori très peu mobiles. Les défauts détectés à haute température ( $>1273$  K) pourraient donc être des complexes hélium-lacune non mobiles.

### 2.2.3. Résumé

L'étude du comportement des monolacunes créées par implantation en fonction de la température à permis de mettre en évidence les principaux stades d'évolution des monolacunes. Les stades de recuits des défauts identifiés, synthétisés dans le schéma suivant (figure 82), montrent d'abord que la migration de la monolacune de tungstène intervient entre 473 K et 623 K et entraîne l'agglomération des monolacunes et la formation d'amas lacunaires.

Il a également été montré que plus la fluence d'implantation est grande, plus l'agglomération des monolacunes intervient à basse température. Ce phénomène pourrait être attribué à la compétition entre l'agglomération et la dissociation des petits amas lacunaires peu stables, qui en présence d'une forte concentration en monolacunes, s'oriente préférentiellement vers l'agglomération des amas lacunaires.

A partir de 873 K, ces amas lacunaires s'éliminent du matériau. Une fois qu'une grande partie des amas lacunaires se sont éliminés, des défauts lacunaires de petite taille sont détectés qui pourraient être des complexes lacunes-impuretés stables et non mobiles, notamment des complexes hélium-lacunes formés à partir des atomes d'hélium présents en traces dans la région sondée.

Figure 82 : Schéma de synthèse des stades d'évolution des monolacunes dans le tungstène.

Enfin, la teneur en impuretés dans les échantillons n'a pas d'influence notable sur l'apparition du stade de mobilité et d'agglomération des monolacunes. En revanche, elle semble jouer un rôle essentiel dans la dynamique d'élimination des amas lacunaires à des températures supérieures à 873 K. L'étude des échantillons de très faible teneur en impuretés (10 ppm massique) a montré que l'élimination des amas lacunaires est beaucoup plus efficace que dans les échantillons de basse pureté. Ceci se traduit par une déplétion en amas lacunaires de la zone de proche surface des échantillons.

### 2.3. Défauts induits par implantation d'ions lourds

Cette section porte sur les premiers résultats de l'investigation de la nature des défauts créés par implantation d'ions lourds qui permet de générer un fort niveau d'endommagement.

#### 2.3.1. Conditions expérimentales

Les échantillons de tungstène, préalablement recuits à 1873 K/1h/sous vide, ont été implantés avec des ions  $\text{Fe}^{5+}$  de 10 MeV à la fluence de  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le flux d'implantation moyen était de  $\sim 4,47 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces implantations ont été réalisées sur un des accélérateurs du dispositif JANNUS (Saclay). Durant l'implantation, les échantillons étaient fixés sur un porte-échantillon refroidi à l'azote liquide et la température du porte-échantillon n'a pas excédé 200 K pendant l'implantation. L'objet de ces implantations est d'étudier des défauts d'implantation consécutifs à la création de cascades de déplacement étendues induites par des ions lourds énergétiques. Dans ces conditions, les ions Fe s'implantent à une profondeur moyenne de  $\sim 1.6 \mu\text{m}$ . Les profils d'implantation des atomes de Fe et le profil des dommages prévus par SRIM sont présentés sur la [figure 83](#).

Le niveau maximal de DPA (calculé par SRIM) est de  $\sim 4.6 \text{ dpa}$  et est atteint à la profondeur de  $\sim 1,5 \mu\text{m}$ . Après l'implantation, les échantillons ont été caractérisés par DB-PAS avec le faisceau de positons lents du CEMHTI, Orléans, qui permet de sonder les caractéristiques d'annihilation sur une profondeur de  $\sim 700 \text{ nm}$ . Dans cette zone (hachurée sur la [figure 83](#)), le niveau moyen de dpa est de l'ordre de 1,3 dpa. En se basant sur les données SRIM, il est possible de donner quelques caractéristiques sur la taille des cascades de déplacements induites par l'implantation de  $\text{Fe}^{5+}$  10 MeV dans la région sondée par les positions (0 – 700 nm). Dans cette région l'énergie moyenne du premier atome déplacé (PKA) induisant une cascade de déplacement est de l'ordre de quelques keV. Les cascades de déplacements comportent en moyenne 30 atomes déplacés et un nombre non négligeable de cascades sont très étendues. En effet, environ 1 % des cascades créées comportent plus de 250 atomes déplacés. Il faut cependant impérativement rappeler que ces données ne tiennent absolument pas compte des phénomènes de recombinaison des défauts pendant l'effondrement des cascades. Pour les implantations aux ions lourds, le taux de défauts survivants après l'effondrement de la cascade et les recombinaisons au sein d'une cascade est de l'ordre de  $\sim 4\%$  [127].

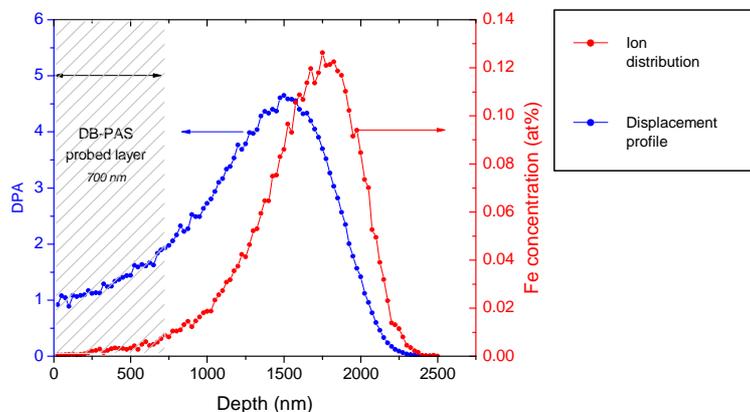


Figure 83 : Profil d'implantation des ions  $\text{Fe}^{5+}$  10 MeV à la fluence de  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et distribution en profondeur des défauts créés. Le profil de défauts présenté ici est la distribution des déplacements atomiques calculée par SRIM et ne tient pas compte des recombinaisons et de l'effondrement des cascades de déplacement.

### 2.3.2. Résultats

Le profil des caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$  d'un échantillon de tungstène polycristallin implanté en  $\text{Fe}^{5+}$  10 MeV à  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  est présenté sur la [figure 84](#). A partir de 7 keV, le profil  $S(E)$  et  $W(E)$  est un plateau très net avec une valeur moyenne de  $S$  élevée ( $S = 0,4366 \pm 0,0007$ ) et une valeur de  $W$  faible ( $W = 0,0517 \pm 0,0005$ ). Sur le diagramme  $S(W)$ , le point représentatif de ce plateau est nettement au dessus du point représentatif des monolacunes et au dessus de la droite  $D'_1$  joignant l'état initial des échantillons et le point des monolacunes. Il se situe également en dessous de la droite représentative des amas lacunaires obtenus après agglomération des monolacunes (voir [section III.2.2.2.1](#)). L'implantation d'ions lourds induit donc la création de défauts étendus de volume libre supérieur à celui de la monolacune mais de taille inférieure aux amas lacunaires créés par agglomération des monolacunes qui contenaient au moins 30 lacunes.

Le profil  $S(E)$  n'augmente pas sur la gamme d'énergie entre 8 et 25 keV, alors que le profil effectif de défauts prévu par la simulation présente un léger gradient de concentration en défauts d'implantation entre 0 et 700 nm ([figure 83](#)). La quantité de défauts créés par implantation est au-delà de la limite de saturation de piégeage des positons dans les défauts d'implantation.

En outre, le code de couleur utilisé dans la [figure 84](#) permet de voir que pour les énergies supérieures à 3,5 keV, tous les points  $S(W)$  sont très ramassés. Les données expérimentales ont été modélisées avec le logiciel VEPFIT et les résultats sont résumés dans le [tableau 18](#). L'échantillon a été modélisé avec une structure à une seule couche homogène. Il est intéressant de remarquer que la longueur de diffusion calculée est de  $2 \pm 1 \text{ nm}$  ce qui montre que la densité de pièges pour les positons est très importante. Ceci prouve également que l'on est bien à saturation de piégeage dans les défauts créés par implantation aux ions lourds.

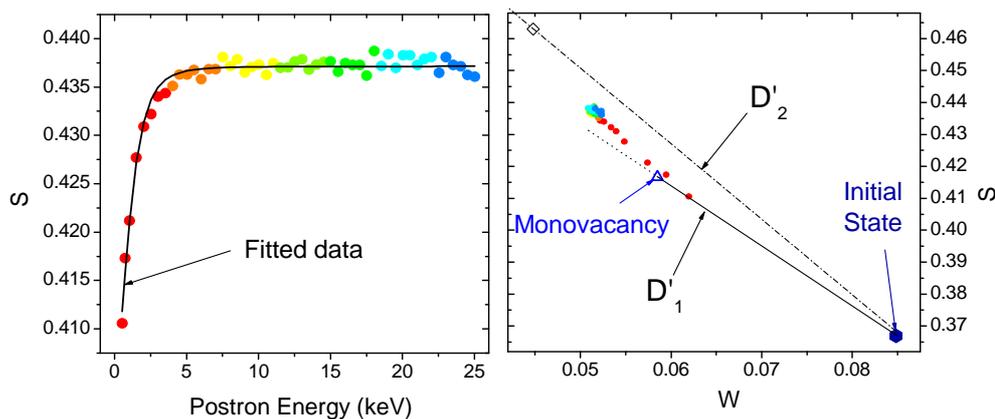


Figure 84 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur un échantillon de tungstène (préalablement recuit à 1873 K) implanté en  $\text{Fe}^{5+}$  10 MeV à la fluence de  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons. b)  $W$  en fonction de l'énergie incidente des positons. c)  $S$  en fonction de  $W$ .  $S$  (resp.  $W$ ) représente la fraction de positons qui s'annihilent avec des électrons de faible (resp. fort) moment cinétique. Le code de couleur des points expérimentaux permet de situer les points sur le diagramme  $S(W)$  en fonction de l'énergie correspondante des positons.

Tableau 18 : Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon de tungstène polycristallin (initialement recuit à 1873 K pendant 1 heure sous vide) implanté en Fe<sup>5+</sup> 10 MeV à la fluence de  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Ces valeurs sont issues de l'ajustement des données expérimentales S(E) et W(E) à l'aide du logiciel VEPFIT. L'échantillon présenté ici a été modélisé avec une structure à une seule couche homogène, les valeurs  $S_b$ ,  $W_b$  et  $L_+$  correspondent donc aux caractéristiques d'annihilation sur toute la profondeur sondée du matériau.

Implantation	Tungstène implanté aux ions lourds		
	$S_b$	$W_b$	$L_+ \text{ (nm)}$
Fe <sup>5+</sup> 10 MeV ; $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$0,4371 \pm 0.0008$	$0,0514 \pm 0.0004$	$2 \pm 1$

### 2.3.3. Discussion

Les données DB-PAS montrent que l'implantation aux ions lourds engendre la création de défauts dont le volume moyen est plus grand que la monolacune. Les simulations du dommage d'implantation données par SRIM prévoient que le nombre de déplacements par cascade peut varier énormément d'une cascade à l'autre. Il est donc fort probable que la distribution en taille des défauts détectés soit relativement large. Cependant, sur toute la gamme d'énergie des positons, la dispersion des données expérimentales est très faible. Donc sur toute l'épaisseur sondée (jusqu'à ~700 nm), les positons sont piégés dans des défauts lacunaires dont la distribution en taille ne change pas avec la profondeur.

A ce stade, il est impératif d'envisager des expérimentations supplémentaires pour préciser la nature des défauts induits par implantations d'ions lourds. La spectroscopie de temps de vie par faisceau pulsé donne des informations sur la distribution en taille des défauts détectés dans la région de proche surface (entre 0 et ~500 keV). Ainsi, la spectroscopie de temps de vie couplée aux calculs théoriques récents [68] devrait permettre de déterminer la taille moyenne des défauts lacunaires créés pendant l'implantation aux ions lourds. Cet échantillon, dans lequel le niveau d'endommagement est très important, est un cas très favorable pour la qualité et la facilité d'analyse des données de spectroscopie de temps de vie.

En outre, la poursuite de cette étude doit s'orienter vers l'étude du comportement des défauts induits par implantation aux ions lourds en fonction de la température. En effet, ces échantillons semblent comporter principalement des amas lacunaires (de taille moyenne ou petite). L'étude en température pourrait donc apporter des renseignements sur les stades de mobilité et de dissociation des amas lacunaires (stade IV).

## 2.4. Défauts induits par irradiation aux protons de 12 MeV

La dernière partie de ce chapitre présente les résultats préliminaires de l'étude sur la nature des défauts induits par irradiation avec des ions légers fortement énergétiques dans le tungstène, à savoir des protons de 12 MeV. Dans ces conditions, la mesure du temps de vie des positons avec des sources  $^{22}\text{Na}$  de positons peut être appliquée pour caractériser les défauts induits.

### 2.4.1. Conditions expérimentales

Les échantillons de tungstène (préalablement recuits à 1873 K/1 h/sous vide) ont été irradiés par des  $\text{H}^+$  12 MeV, à des fluences de  $10^{16}$ ,  $2 \times 10^{16}$  et  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , grâce au cyclotron du CEMHTI, Orléans. Les échantillons utilisés dans cette étude ont une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ . Le profil d'implantation des ions et le profil de déplacements atomiques calculés par SRIM sont représentés sur la [figure 85.b](#). La profondeur moyenne d'implantation des protons incidents est de 228  $\mu\text{m}$  et la distribution est très fine par rapport à la profondeur avec une largeur à mi hauteur de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$ . En outre, la distribution des déplacements atomiques entre 0 et 100  $\mu\text{m}$  est relativement homogène. Pour les fluences de  $10^{16}$ ,  $2 \times 10^{16}$  et  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les niveaux de déplacements atomiques (tels que calculés par SRIM) sont respectivement de l'ordre de  $5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  et  $2 \times 10^{-4} \text{ dpa}$ .

Cette configuration du matériau après irradiation a permis d'utiliser la spectroscopie de temps de vie (PALS) des positons à l'aide de sources de positons rapides disponibles au CEMHTI, Orléans. Cette technique permet de sonder les caractéristiques d'annihilation des positons sur une épaisseur de plusieurs dizaines de microns dans le tungstène (voir § II.2.3.1.1). La [figure 85.a](#) représente la probabilité d'implantation en profondeur des positons rapides issus d'une source de  $^{22}\text{Na}$ . Les positons sondent donc, à 99,99 %, la zone correspondant aux 94 premiers microns dans l'échantillon. L'implémentation de cette technique permet d'investiguer la zone où la distribution de déplacements atomiques est homogène et de s'affranchir de la présence de atomes d'hydrogène implantés dans l'échantillon. En outre, les échantillons ont également été analysés par Spectroscopie d'élargissement Doppler (DB-PAS) avec le faisceau de positon lent du CEMHTI, Orléans. Le [tableau 19](#) résume les conditions d'implantation utilisées et les différentes analyses de spectroscopie des positons qui ont été réalisées.

**Tableau 19 : Conditions d'implantation et analyses conduites sur les échantillons de tungstène (préalablement recuits à 1873 K/1h/sous vide) irradiés par des protons de 12 MeV.**

Echantillons	Implantation		Caractérisation	
	Particule / Energie	Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )	DB-PAS	PALS
A	$\text{H}^+$ 12 MeV	$4 \times 10^{16}$	X	X
B		$2 \times 10^{16}$	X	
C		$10^{16}$	X	X

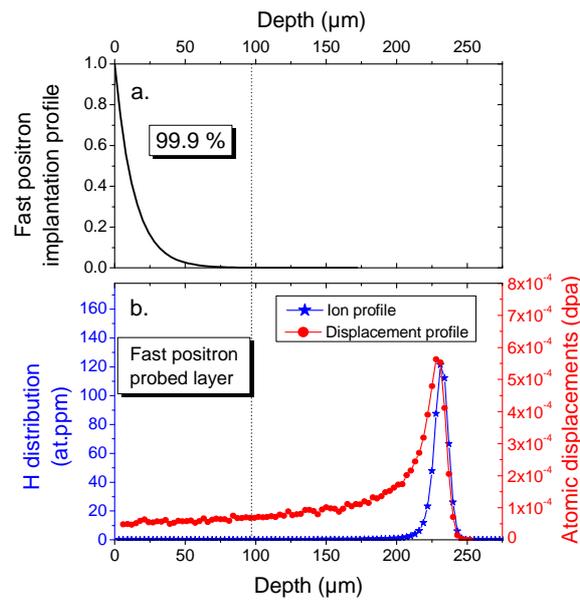


Figure 85 : a) Profil d'implantation en profondeur des positons issus de la désintégration d'une source de  $^{22}\text{Na}$  dans le tungstène. b) Profils d'implantation en profondeur des atomes d'hydrogène et des déplacements atomiques introduits par l'irradiation du tungstène par des  $\text{H}^+$  12 MeV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

## 2.4.2. Résultats

### Spectroscopie d'élargissement Doppler

La figure 86 présente les caractéristiques d'annihilation mesurées en spectroscopie d'élargissement Doppler des échantillons irradiés aux  $\text{H}^+$  12 MeV pour les trois fluences d'implantation. Il apparaît tout d'abord que l'échantillon irradié à la fluence de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  présente des caractéristiques de surface différentes des deux autres échantillons. Cette différence peut être attribuée à la qualité de surface de cet échantillon qui provient d'un lot d'échantillons différent. Elle ne provient donc a priori pas d'un phénomène consécutif à l'irradiation.

Hormis la divergence sur les basses énergies, les courbes  $S(E)$  pour les trois fluences d'irradiation présentent la même allure et sont lentement décroissantes. Seule la courbe  $S(E)$  de l'échantillon irradié à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  a pu être ajustée avec le logiciel VEPFIT, les deux autres courbes étant trop « plates » pour permettre d'extraire la longueur effective de diffusion. La modélisation en profondeur issue de l'ajustement a été faite avec une seule couche homogène dont les caractéristiques d'annihilation  $S(W)$  sont représentées sur le diagramme  $S(W)$  de la figure 86.b. La valeur de  $S$  trouvée par la modélisation est sensiblement égale au niveau moyen de la courbe  $S(E)$  dans la gamme d'énergie entre 20 et 25 keV. Dans cet échantillon, la longueur de diffusion effective des positons est de  $68 \pm 2 \text{ nm}$ .

Bien que les courbes  $S(E)$  et  $W(E)$  des deux autres échantillons n'aient pas pu être convenablement modélisées avec VEPFIT, il est possible de comparer l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la fluence en comparant les niveaux moyens des courbes  $S(E)$  et  $W(E)$  entre 20 et 25 keV, noté  $S_{20-25\text{keV}}$  et  $W_{20-25\text{keV}}$ . Les points  $S(W)$  correspondant, pour les deux plus grandes fluences ont été représentés sur la [figure 86.b](#). Pour la plus faible fluence, le point  $S_{20-25\text{keV}}$  ( $W_{20-25\text{keV}}$ ) est équivalent au point  $S(W)$  trouvé par la modélisation. Ainsi lorsque la fluence augmente, le niveau moyen de  $S_{20-25\text{keV}}$  (resp.  $W_{20-25\text{keV}}$ ) augmente (resp. diminue).

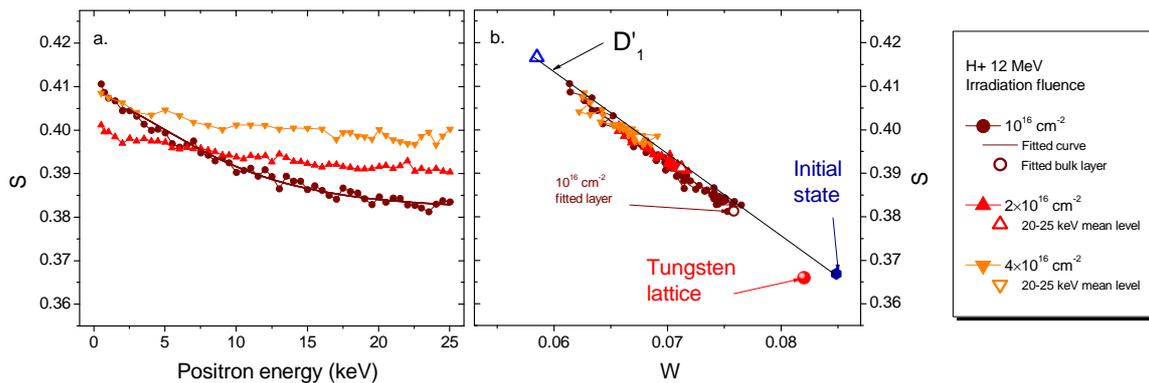


Figure 86 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur des échantillons de tungstène (préalablement recuits à 1873 K/1h/sous vide) irradiés par des protons de 12 MeV à différentes fluence :  $10^{16}$ ,  $2 \times 10^{16}$ ,  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons. b)  $W$  en fonction de l'énergie incidente des positons. c)  $S$  en fonction de  $W$ .  $S$  (resp.  $W$ ) représente la fraction de positons qui s'annihilent avec des électrons de faible (resp. fort) moment cinétique.

### Spectroscopie de temps de vie

Les échantillons implantés aux fluences de  $10^{16}$  et  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ont été mesurés en spectroscopie de temps de vie à l'aide de sources de positons rapides (voir § II.2.3.1.1). Les spectres de temps de vie ont systématiquement été décomposés avec 3 composantes de temps de vie. Les mesures de temps de vie ont été réalisées en parallèle au CEMHTI, Orléans ainsi qu'au *Materials Research Department, Risø National Laboratory, Denmark*, par M. ELDRUP. Les données sont compilées dans le [tableau 20](#) et représentées sur la [figure 87](#). Les deux campagnes de mesures montrent des divergences importantes entre-elles mais les tendances d'évolution sont similaires.

Tableau 20 : Décompositions de temps de vie extraites des spectres de temps de vie mesurés sur les échantillons de tungstène (initialement recuits à 1873 K/1h/sous vide) irradiés avec des protons de 12 MeV.

	Irradiation Fluence ( $cm^{-2}$ )	$\tau_m$ (ps)	Décomposition de temps de vie											
			Composante 1				Composante 2				Composante 3			
			$\tau_1$ (ps)	$I_1$ (%)	$\tau_2$ (ps)	$I_2$ (%)	$\tau_3$ (ps)	$I_3$ (%)						
Risø, Denmark	$10^{16}$	134	53	$\pm 8$	23	$\pm 8$	109	$\pm 14$	42	$\pm 5$	217	$\pm 4$	37	$\pm 4$
	$4 \times 10^{16}$	164	43	$\pm 6$	11	$\pm 2$	139	$\pm 1$	52	$\pm 2$	236	$\pm 4$	37	$\pm 3$
CEMHTI, Orléans	$10^{16}$	123	20	$\pm 3$	17	$\pm 5$	113	$\pm 5$	58	$\pm 9$	217	$\pm 7$	25	$\pm 5$
	$4 \times 10^{16}$	154	20	$\pm 5$	10	$\pm 2$	143	$\pm 5$	67	$\pm 4$	248	$\pm 10$	23	$\pm 4$

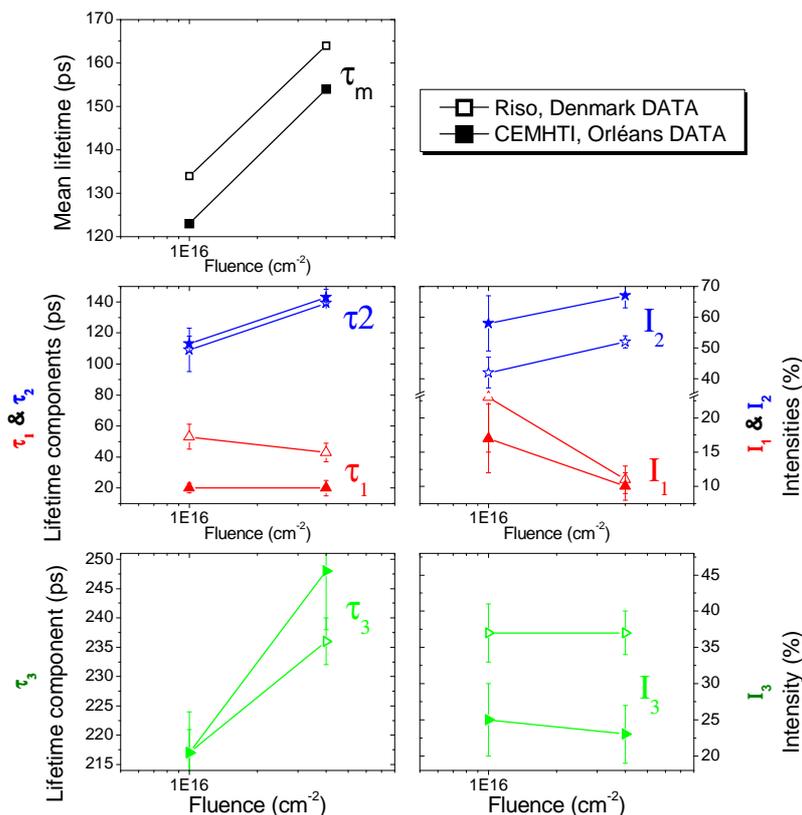


Figure 87 : Décomposition des temps de vie effectuées sur les échantillons de tungstène (préalablement recuits à 1873 K/1h/sous vide) irradiés avec des protons de 12 MeV aux fluences de  $10^{16}$  et  $4 \times 10^{16}$   $cm^{-2}$ . Les données ainsi que les décompositions ont été conduites en parallèle au CEMHTI, Orléans (symboles pleins) et au Risø, National Laboratory, Denmark (symboles évidés).

### 2.4.3. Discussion

Quand la fluence d'irradiation augmente,  $S_{20-25\text{keV}}$  (resp.  $W_{20-25\text{keV}}$ ) augmente (resp. diminue). Ceci montre que la méthode d'analyse met en évidence une augmentation de la densité de défauts créés pendant l'irradiation liée à l'augmentation de la fluence.

Les résultats des données d'élargissement Doppler montrent que les points entre 20 et 25 keV s'alignent sur une droite quasiment confondue avec la droite  $D'_1$ . Ce résultat laisse penser que la nature des défauts et leur distribution en taille ne change pas avec la fluence et que les défauts d'irradiation ont une taille moyenne proche de la monolacune. Or les mesures de temps de vie ne mettent pas en évidence de composante de temps de vie caractéristique des monolacunes à 200 ps.

Tout d'abord, compte tenu de la nature des particules incidentes, les défauts créés par irradiation peuvent présenter une distribution en taille et en nature plus large que par implantation aux ions  $^3\text{He}$  800 keV (région des traces). En outre, plusieurs indices nous permettent de remettre en question la fiabilité des décompositions de temps de vie obtenues dans ces conditions. La divergence relativement significative entre les deux séries de mesure en est le premier indicateur. La composante de temps de vie courte correspond à l'annihilation des positons dans l'état délocalisé, c'est-à-dire dans le réseau du tungstène. Cette composante est couramment appelée composante « reduced bulk ». Le temps de vie dans le réseau d'un échantillon de tungstène sans défaut est attendu vers 105 ps (voir § 1.2.2.2.3). Or en présence de défauts, le temps de vie court, correspondant à l'annihilation dans l'état délocalisé, est d'autant plus réduit que la densité de défauts piégeant les positons est grande (voir section II.2.5.2). Le temps de vie  $\tau_1$  de la série de mesure acquise au CEMHTI semble étonnamment « trop » court. Cet effet pourrait provenir d'un artefact dû à la méthode de décomposition (mentionné dans la section II.2.3.2.3) qui montre que les limites de la décomposition sont atteintes.

Une décomposition à 4 temps de vie aurait peut être été nécessaire mais n'a pas pu être réalisée convenablement. Il serait donc possible que les deux temps de vie les plus longs reçoivent des contributions de temps de vie de plus de deux pièges pour les positons.

Bien que ces décompositions de temps soient peu fiables et nécessitent des expérimentations complémentaires, l'apparition d'un temps de vie intermédiaire entre le réseau (~105 ps) et la monolacune (200 ps) laisse penser que l'échantillon pourrait contenir une concentration non négligeable de boucles de dislocation. En outre, le temps de vie supérieur à 200 ps, tendrait à montrer que la distribution en taille des défauts lacunaires créés pourrait s'étendre jusqu'à des amas lacunaires contenant de 2 à 4 lacunes.

Sur les dislocations, deux perspectives s'ouvrent pour confirmer leur présence dans ces échantillons. La première consisterait à réaliser des mesures de temps de vie des positons « à froid ». En effet, les dislocations sont des pièges peu profonds pour les positons. Les positons piégés dans les dislocations ont une probabilité non négligeable d'en sortir et de s'annihiler dans un autre piège. Cette probabilité de dépiégeage augmente lorsque l'agitation thermique augmente. Le fait de réaliser des mesures à basse température, a donc pour effet de diminuer la probabilité de dépiégeage dans les défauts peu profonds et se traduit par une augmentation de l'intensité de la composante de temps de vie. Cette méthode, disponible au CEMHTI jusqu'à des températures de 50 K, permettrait de mettre en évidence la présence de sites de piégeage peu profonds pour les positons (dans laquelle la

probabilité de dépiégeage du positon à température ambiante est non nulle) et ainsi de confirmer la présence de dislocations.

La seconde voie d'investigation consisterait à étudier l'évolution des composantes de temps de vie dans un échantillon irradié en fonction de la température de recuit. En effet, les lacunes et les amas lacunaires de petites tailles sont mobiles et s'agglomèrent, voire s'éliminent, à des températures inférieures à la température où disparaissent les dislocations. L'éventuelle persistance à haute température de la composante de temps de vie attribuée aux dislocations serait donc un argument supplémentaire qui confirmerait qu'il s'agit bien de dislocations.

En outre, ces investigations pourraient être complétées par des irradiations aux électrons. Ce type d'irradiation produit des défauts primaires dans le matériau. Ainsi la comparaison de la nature des défauts obtenus par irradiation aux H<sup>+</sup> 12 MeV et aux électrons apporterait des informations sur la nature des défauts rencontrés dans les deux cas.

Finalement, l'étude par spectroscopie d'annihilation des positons des échantillons irradiés aux H<sup>+</sup> 12 MeV permet, en première approche, de mettre en évidence l'augmentation de la densité de défauts d'irradiation consécutive à l'augmentation de la fluence. Cette sensibilité à la densité de défauts se retrouve en spectroscopie d'élargissement Doppler, sur le niveau moyen de la valeur S (reps. W), entre 20 et 25 keV, dont la valeur augmente (resp. diminue) avec la fluence d'irradiation.

En outre, les décompositions de temps de vie à trois composantes semblent insuffisantes pour décrire les différents états d'annihilation des positons. Néanmoins, la gamme des temps de vie trouvés laisse penser que la distribution des défauts pourrait s'étendre des boucles de dislocation, à de petits amas lacunaires, en passant par des monolacunes.

En perspectives, une étude systématique du comportement des défauts créés en fonction de la température devrait apporter des informations cruciales sur la stabilité et les stades d'évolution des amas lacunaires de petite taille. Pour résoudre les problèmes de décomposition de temps de vie, il faudra envisager d'enregistrer des spectres de temps de vie avec une statistique de comptage beaucoup plus importante. Il sera également intéressant de confirmer et de quantifier la présence de boucles de dislocations, par des études de spectroscopie d'annihilation des positons à basse température notamment, mais également par une étude de microscopie électronique à transmission.

### 3. Conclusion

Ce chapitre s'inscrit dans la démarche d'identification de mécanismes d'évolution et des propriétés fondamentales des défauts lacunaires dans le tungstène, qui est un pré-requis indispensable à la modélisation du comportement macroscopique du tungstène dans l'environnement des réacteurs à fusion thermonucléaire.

Le premier axe de ce chapitre a porté sur l'étude de la qualité des échantillons après les traitements thermiques de préparation. L'étude par spectroscopie d'annihilation des positons a montré que les monocristaux recuits à 1873 K pendant 1 heure sous vide conduisent à un état vierge de défaut qui peut être considéré comme représentatif de l'état d'annihilation des positons dans l'état délocalisé. Les échantillons polycristallins recuits à 1873 K pendant 1 heure sous vide donnent également un état vierge de défaut, en termes de spectroscopie d'annihilation des positons, légèrement différent de l'annihilation dans le réseau déterminé sur les échantillons monocristallins. Après recuit à 1773 K pendant 1 heure sous atmosphère contrôlée d'Ar & H<sub>2</sub>, les échantillons polycristallins exhibent la présence d'un défaut non identifié, appelé *défaut X*. Ces défauts seraient vraisemblablement des précipités impliquant des impuretés qui se formeraient lors des recuits où la vitesse de refroidissement est faible et permet un retour à leur état d'équilibre thermodynamique.

Le second axe de ce chapitre concerne l'étude de la nature et du comportement des défauts lacunaires induits par différentes conditions d'irradiation ou d'implantation.

Dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur la nature des défauts induits dans la région des traces d'ions <sup>3</sup>He de 800 keV. L'étude conjointe de spectroscopie d'annihilation des positons par temps de vie et par élargissement Doppler permet d'identifier formellement les défauts créés comme étant des monolacunes de tungstène. Le comportement des monolacunes créées a ensuite été suivi en fonction de la température. Il apparaît que les monolacunes sont mobiles à partir de 473 K à 623 K et qu'elles s'agglomèrent en amas lacunaires contenant au moins 30 lacunes. Au-delà de ~873 K, la concentration en amas lacunaires diminue et conduit, à des températures supérieures à 1173 K, à la détection de petits défauts qui pourraient être des lacunes ou des petits amas lacunaires décorés par des impuretés et donc non mobiles. Il a été mis en évidence que plus la concentration initiale en monolacunes (et donc la fluence d'implantation) est grande, plus l'apparition du stade III, de mobilité et d'agglomération des monolacunes, intervient à basse température. Cet effet, pourrait être apparenté à la compétition entre agglomération et dissociation des petits amas lacunaires dans les premiers stades de l'agglomération.

Ensuite, l'étude préliminaire des défauts induits par implantation d'ions lourds (Fe 10 MeV) a mis en évidence la formation d'amas lacunaires de taille moyenne, qui sont plus gros que la monolacune mais plus petits que les amas résultants de l'agglomération des monolacunes pour T > 673 K.

Finalement, l'étude préliminaire des défauts induits par irradiation avec des protons de 12 MeV par spectroscopie de temps de vie suggère que la distribution des défauts créés dans ces conditions s'étend des boucles de dislocation aux amas lacunaires de petite taille.

En termes de perspectives, ces deux dernières études ouvrent la voie de l'identification du comportement des amas lacunaires (de différentes tailles) en fonction de la température, ainsi que le devenir des boucles de dislocations.

## Chapitre IV :

# **Comportement de l'hélium dans le tungstène**

1.	Implantation à basse énergie : rétention de l'hélium et stades précoces de nucléation .....	146
1.1.	Conditions expérimentales.....	146
1.2.	Rétention, localisation et comportement thermique de l'hélium .....	149
1.3.	Etude des défauts induits .....	156
1.4.	Conclusion .....	161
2.	Migration, désorption et précipitation de l'hélium implanté à moyenne énergie .....	162
2.1.	Conditions expérimentales.....	162
2.2.	Résultats .....	164
2.3.	Discussion .....	166
2.4.	Evolution des défauts d'implantation et nucléation de bulles .....	170
2.5.	Conclusion .....	174
3.	Comportement de l'hélium implanté à haute énergie .....	175
3.1.	Conditions expérimentales.....	175
3.2.	Résultats .....	178
3.3.	Discussion .....	188
3.4.	Conclusion .....	192
4.	Synthèse .....	193

Comme matériau de première paroi du divertor d'ITER, le tungstène subira un intense bombardement ionique des particules du plasma, dont notamment des atomes d'hélium. A cela s'ajoute l'irradiation neutronique qui induira un endommagement du matériau et des déplacements atomiques. L'étude du comportement de l'hélium dans le tungstène et des synergies avec les défauts ponctuels est un enjeu important de l'étude du comportement du tungstène en tant que matériau face au plasma des futurs réacteurs à fusion.

L'étude présentée ici s'oriente vers une campagne expérimentale avec des conditions volontairement éloignées de ce que pourra rencontrer le tungstène dans les réacteurs à fusion. En explorant une large gamme de conditions d'implantation de l'hélium, cette étude a pour but d'extraire les propriétés fondamentales de l'hélium dans le tungstène. Ainsi les sections qui suivent s'organisent suivant un niveau croissant de complexité du système résultant des conditions expérimentales. Dans un premier temps, le comportement de l'hélium seul a été étudié avec des implantations à basse énergie qui n'induisent pas de défaut ponctuel par collision. Dans un second temps, une gamme d'énergie d'implantation moyenne a été investiguée afin d'identifier les différents mécanismes de migration, diffusion ou de précipitation de l'hélium, en interaction avec les défauts d'implantation. La troisième section traite d'implantations à haute énergie et de l'interaction de l'hélium avec différents niveaux d'endommagement du matériau et en fonction de la microstructure initiale des échantillons. Enfin, une synthèse, permettant de situer les différents mécanismes mettant en jeu l'hélium, est proposée.

## 1. Implantation à basse énergie : rétention de l'hélium et stades précoces de nucléation

Ce pan de l'étude a trait à l'identification des mécanismes qui gouvernent le comportement de l'hélium implanté à basse énergie dans le tungstène. L'hélium a été implanté dans le tungstène par procédé plasma à une énergie en dessous de l'énergie minimale nécessaire pour déplacer les atomes de tungstène par collision élastique. L'hélium est alors implanté en très proche surface et avec une concentration relativement importante. Les conditions d'implantation ont été réalisées à bas flux d'implantation et à basse fluence (dans la mesure des possibilités du procédé plasma) afin d'observer la migration de l'hélium et de favoriser les phénomènes dynamiques qui peuvent intervenir à bas flux d'implantation.

### 1.1. Conditions expérimentales

#### 1.1.1. Implantation d'hélium par procédé plasma

Cette étude a été menée sur des échantillons de pureté 99.95 % préalablement recuits à 1873 K et initialement vierges. Après recuit et polissage, les échantillons ont été implantés en hélium par immersion dans un plasma de  $^3\text{He}$  pendant 80 s, 800 s ou 3600 s, ce qui correspond à des fluences d'implantation de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  et  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Les particules incidentes sur la surface sont des ions  $^3\text{He}$  exclusivement monochargés, avec une énergie de 0,32 keV. L'homogénéité de la fluence d'implantation sur toute la surface du porte échantillon a été vérifiée. Pour cela, plusieurs échantillons de silicium ont été répartis sur le porte-échantillon (figure 88.b). La quantité d'hélium introduite dans chaque échantillon a ensuite été mesurée par NRA et est rapportée en figure 88. La

quantité d'hélium introduite ne dépend pas de la position de l'échantillon et la dispersion n'excède pas l'incertitude de mesure (~5 % dans les conditions utilisées ici).

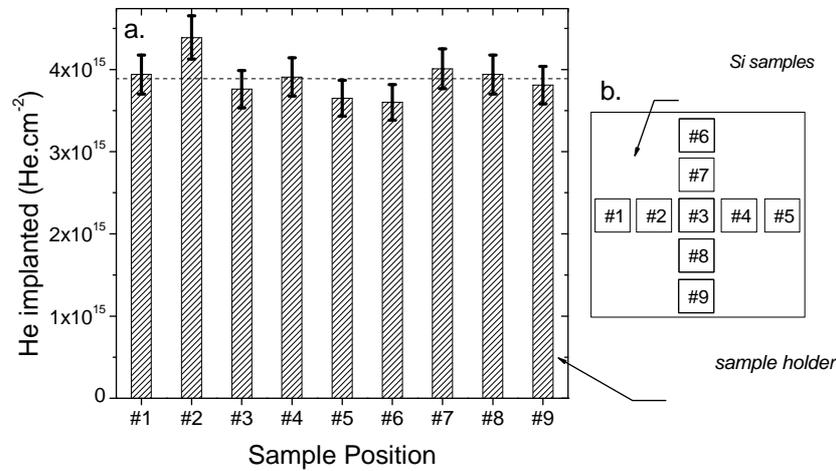


Figure 88 : a) Dispersion de la quantité d'hélium introduite par procédé plasma mesurée dans des échantillons de silicium en fonction de leur position sur le porte-échantillon (dimension  $50 \times 50 \text{ mm}^2$ ). La ligne pointillée représente la moyenne des mesures. b) Disposition des échantillons sur le porte-échantillon.

L'énergie d'implantation a été choisie à 0,32 keV de manière à se placer en dessous du seuil de déplacement du tungstène. En effet, avec des ions incidents  $^3\text{He}$  de 0,32 keV sur le tungstène, l'énergie maximale transférable par les ions aux atomes du réseau est de  $\sim 20 \text{ eV}$  alors que l'énergie seuil de déplacement est de 90 eV, donc les ions incidents n'ont pas l'énergie suffisante pour créer des paires de Frenkel stables par collision élastique.

Des simulations SRIM permettent d'estimer la profondeur d'implantation des ions  $^3\text{He}$  de 0,32 keV dans le tungstène ainsi que leur probabilité de rétrodiffusion. La figure 89 montre le profil d'implantation en profondeur calculé par SRIM. Les calculs prédisent que les ions sont implantés dans les 10 premiers nm sous la surface. D'autre part, à 0,32 keV, la probabilité de rétrodiffusion des ions incidents est de  $\sim 45 \%$ . Cette valeur est également en accord avec des simulations de Robinson et al [128] effectuées avec le code MARLOWE en 1981.

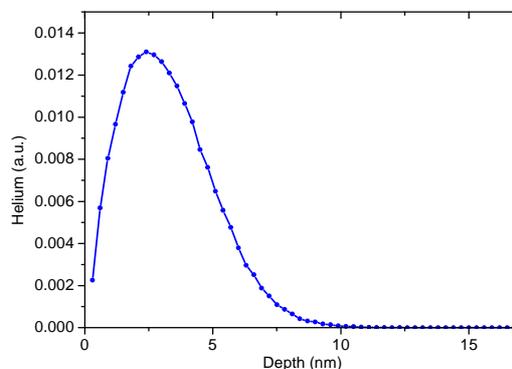
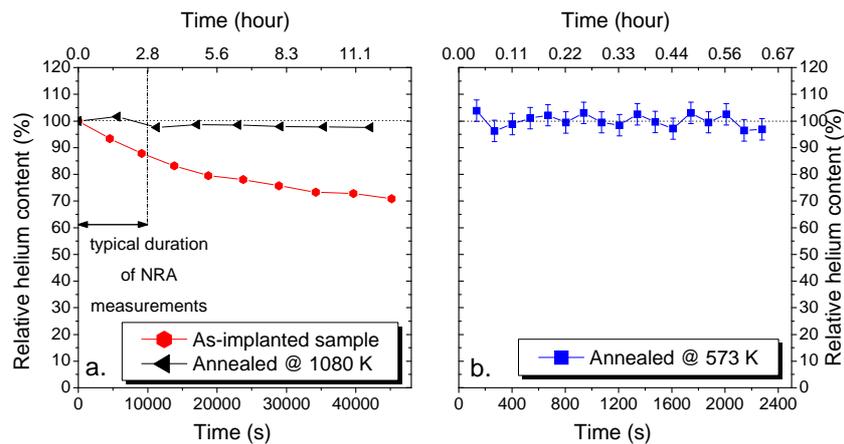


Figure 89 : Profil d'implantation en profondeur des ions  $^3\text{He}$  de 0.32 keV implantés dans le tungstène simulé à l'aide du logiciel SRIM.

### 1.1.2. Analyse par Réaction Nucléaire et désorption induite sous faisceau

Des analyses par NRA ont été réalisées afin de caractériser le comportement de l'hélium implanté. La technique a permis de mesurer la quantité d'hélium implanté dans les échantillons, son comportement en fonction de la température ainsi que la localisation de l'hélium en profondeur. Dans le cas de la mesure de la quantité d'hélium restante dans les échantillons en fonction de la température (courbe de désorption in-situ), l'influence du faisceau d'analyse doit être prise en compte dans l'interprétation des résultats. En effet, le faisceau d'analyse peut induire, dans certains cas, une désorption de l'hélium implanté dans l'échantillon. Ce phénomène a été suivi en enregistrant pendant plusieurs heures le signal correspondant à la quantité d'hélium restante dans l'échantillon. La [figure 90](#) présente les mesures pour différents échantillons immergés dans le plasma et recuits après implantation. La désorption sous faisceau s'observe clairement pour l'échantillon tel qu'implanté ([figure 90.a](#)) pour un temps d'analyse très long. Dans ces conditions, la désorption atteint ~29 % en 12 h d'analyse. En revanche, après 2 h d'analyse la désorption se limite à 12 %. Dans la suite, les analyses effectuées par NRA ont toujours été réalisées en moins de 2h d'analyse. Sur la [figure 90.a](#), l'échantillon a été recuit à 1080 K avant l'analyse et n'exhibe pas de signe de désorption induite par le faisceau pour une analyse longue. Le même comportement se retrouve pour une analyse courte (~ 40 min) sur l'échantillon recuit à basse température, 573 K, de la [figure 90.b](#).



**Figure 90 : Quantité d'hélium restante dans les échantillons immergés dans le plasma d'hélium en fonction du temps d'analyse par réaction nucléaire.** La figure a. met en évidence la phénomène de désorption sous faisceau observé sur l'échantillon tel qu'implanté. La dispersion des points de l'échantillon recuit à 573 K de la figure b est plus grande du fait du temps d'analyse court, et donc de la plus faible statistique d'analyse

Ces observations montrent que la désorption sous faisceau ne se produit que sur des temps relativement longs, supérieurs à plusieurs dizaines de minutes et sur des échantillons qui n'ont pas subi de traitement thermique avant l'analyse. La désorption induite par le faisceau peut alors résulter de l'échauffement que produit le faisceau d'analyse sur l'échantillon. L'élévation de la température fournit suffisamment d'énergie aux atomes d'hélium les moins ancrés pour devenir mobiles et être relâchés. Lorsque les échantillons ont subi un recuit thermique avant l'analyse, la fraction d'hélium la plus faiblement piégée a été relâchée pendant le recuit. Et l'échauffement engendré par le faisceau n'a pas d'influence observable sur la migration et le relâchement de l'hélium. En outre, le faisceau d'analyse dont l'intensité est usuellement de l'ordre de 20 nA sur cible sur une surface de 2x2 mm<sup>2</sup>, induit un endommagement du matériau qui peut être estimé à environ 10<sup>-6</sup> dpa.s<sup>-1</sup> au maximum.

## 1.2. Rétention, localisation et comportement thermique de l'hélium

### 1.2.1. Rétention de l'hélium

Dans un premier temps, nous avons examiné la capacité de rétention de l'hélium par le tungstène. Pour ce faire, la quantité d'hélium effectivement implantée dans chaque échantillon a été mesurée. Cette valeur a été comparée à la fluence d'ions  $^3\text{He}^+$  qui est arrivée sur l'échantillon pendant l'immersion plasma et qui a été mesurée directement sur le porte-échantillon. Dans la suite, cette fluence est appelée « *fluence incidente* », alors que la fluence réellement mesurée est appelée « *fluence effective* ».

La [figure 91](#) montre la fluence effective pour des échantillons implantés en  $^3\text{He}$  à 0,32 keV à trois fluences incidentes différentes. La dispersion des mesures de fluence effective est grande et dépasse largement la dispersion engendrée par la technique de mesure (~5%) ou par l'inhomogénéité surfacique d'implantation (voir ci-dessus). Le [tableau 21](#) résume les valeurs moyennes de fluence effective et du taux de rétention pour les trois fluences incidentes examinées. Dans le [tableau 21](#), le taux de rétention a été calculé en prenant en compte la fluence incidente à laquelle a été retranché les ions rétrodiffusés qui ont heurté l'échantillon mais ne s'y sont pas implantés (~45 %). Le taux de rétention mesuré est alors faible quelle que soit la fluence et n'excède pas  $13,6 \pm 1,9$  % pour la plus faible fluence incidente.

Plusieurs explications peuvent être invoquées pour expliquer que seul 3 % à 14 % de l'hélium qui s'implante dans le tungstène y reste piégé. Tout d'abord, l'hélium en position interstitielle dans le tungstène est très mobile. Ainsi avec l'expression du coefficient de diffusion de l'hélium dans le tungstène proposé par Amano et Seidman [24], il apparaît qu'il suffit de 1 ms à un atome d'hélium pour parcourir en moyenne 100 nm. En prenant en compte l'énergie de migration de l'hélium en interstitiel calculé par Becquart et al [80], il semblerait même que l'hélium puisse parcourir une distance de l'ordre de plusieurs microns en 1 ms. Par conséquent, les atomes d'hélium qui s'implantent dans le tungstène sont très mobiles et peuvent donc être relâchés à la surface s'ils ne rencontrent pas de pièges.

D'autre part, un autre phénomène a été invoqué par Lee et al [129] pour expliquer le faible taux de rétention de l'hélium ainsi que la diminution du taux de rétention avec l'augmentation de la fluence incidente. Ce phénomène repose en partie sur le fait que même à faible énergie, des complexes hélium-lacunes peuvent se former dans le matériau par le mécanisme de mutation (qui sera décrit en détails dans la suite). Ces complexes peuvent alors croître par absorption d'atomes d'hélium. A mesure qu'ils croissent, ces complexes génèrent autour d'eux des contraintes de plus en plus importantes. Lorsque la densité de complexe  $x\text{He}.nv$  est grande, le champ de contrainte créé par chaque complexe empêche la croissance des complexes voisins. Les atomes d'hélium en solution autour de ces complexes ne sont donc plus piégés par les complexes  $x\text{He}.nv$  et peuvent poursuivre leur migration jusqu'à la surface où ils sont relâchés.

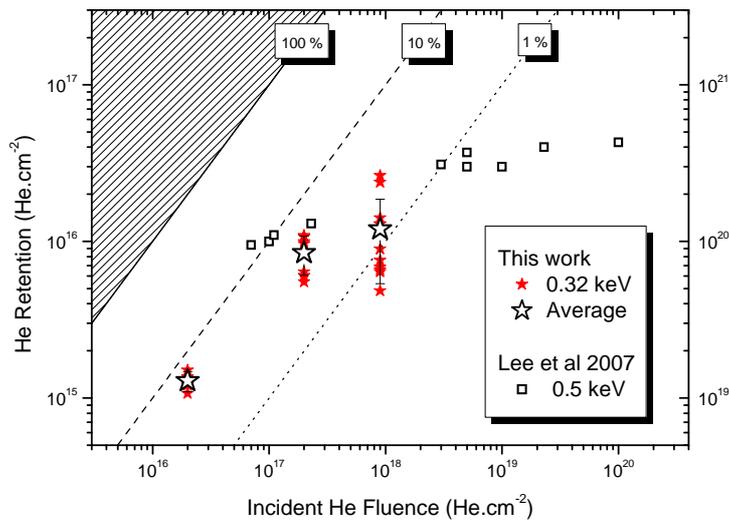


Figure 91 : Fluence effective en fonction de la fluence incidente sur les échantillons de tungstène implantés en <sup>3</sup>He à 0,32 keV. La fluence incidente correspond au bombardement ionique mesuré sur le porte-échantillon et ne tient pas compte de la rétrodiffusion des ions <sup>3</sup>He sur le tungstène. Les données de ce travail sont comparées aux données de Lee et al [129], pour des conditions d'implantation similaires (énergie incidente : 0,5 keV).

Sur la figure 91, les données expérimentales recueillies dans cette étude sont comparées aux données de Lee et al [129]. L'énergie d'implantation de l'étude de Lee est de 0,5 keV. L'énergie transférable aux atomes de tungstène (~31,5 eV) est inférieure à l'énergie seuil de déplacement. Les données de cette étude et celles de Lee et al donnent une tendance similaire pour l'évolution du taux de rétention en fonction de la fluence incidente. Ceci permet notamment de voir qu'une augmentation de la fluence incidente semble conduire à la saturation de la quantité d'hélium retenu aux alentours de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Tableau 21 : Rétention moyenne d'hélium des échantillons de tungstène implantés en <sup>3</sup>He à 0.32 keV. La première colonne présente la fluence incidente d'implantation de laquelle a été retirée la fraction d'hélium rétrodiffusé (~45 %).

Fluence incidente (*) ( $\text{cm}^{-2}$ )	Rétention effective d'hélium		Taux de rétention (%)
	Moyenne ( $\text{cm}^{-2}$ )	Ecart-type ( $\text{cm}^{-2}$ )	
$4,2 \times 10^{17}$	$1,2 \times 10^{16}$	$6,5 \times 10^{15}$	$2,8 \pm 1,5$
$9,4 \times 10^{16}$	$8,4 \times 10^{15}$	$2,3 \times 10^{15}$	$8,9 \pm 2,4$
$9,4 \times 10^{15}$	$1,3 \times 10^{15}$	$1,8 \times 10^{14}$	$13,6 \pm 1,9$

Note : (\*) La valeur de fluence incidente a été corrigée du taux de rétrodiffusion des ions sur la surfaces des échantillons.

Des observations au microscope électronique à balayage (SEM) des échantillons implantés ( figure 92) ont été réalisées afin d'identifier des motifs caractérisant la présence de bulles formées en proche surface. Lorsque des bulles se forment en proche surface et qu'elles débouchent sur la

surface, les clichés *SEM* laissent apparaître un motif en « trou d'épingle » caractéristique. Aucun de ces motifs n'a pu être identifié sur les échantillons implantés à basse fluence. De plus, bien que la résolution du microscope électronique à balayage utilisé soit relativement faible ( $\sim 20$  nm), la surface ne présente aucune distorsion notable. Pour la plus haute fluence d'implantation, de très rares « trous d'épingle » ont été identifiés (flèches noires,

figure 92). Ceux-ci pourraient être dus à des bulles d'hélium débouchant à la surface. Cependant, le cliché à plus fort grossissement ne montre encore aucune distorsion notable de la surface. Aucun pore de petite taille n'est observable dans la limite de la résolution du microscope électronique à balayage utilisé.

**Finalement l'observation par SEM de la surface des échantillons montre que la surface des échantillons n'a pas subi de dégradation importante de sa morphologie après implantation.** Une investigation des échantillons par microscopie électronique à transmission s'avère absolument nécessaire pour identifier l'éventuelle présence de bulles d'hélium de petite taille.

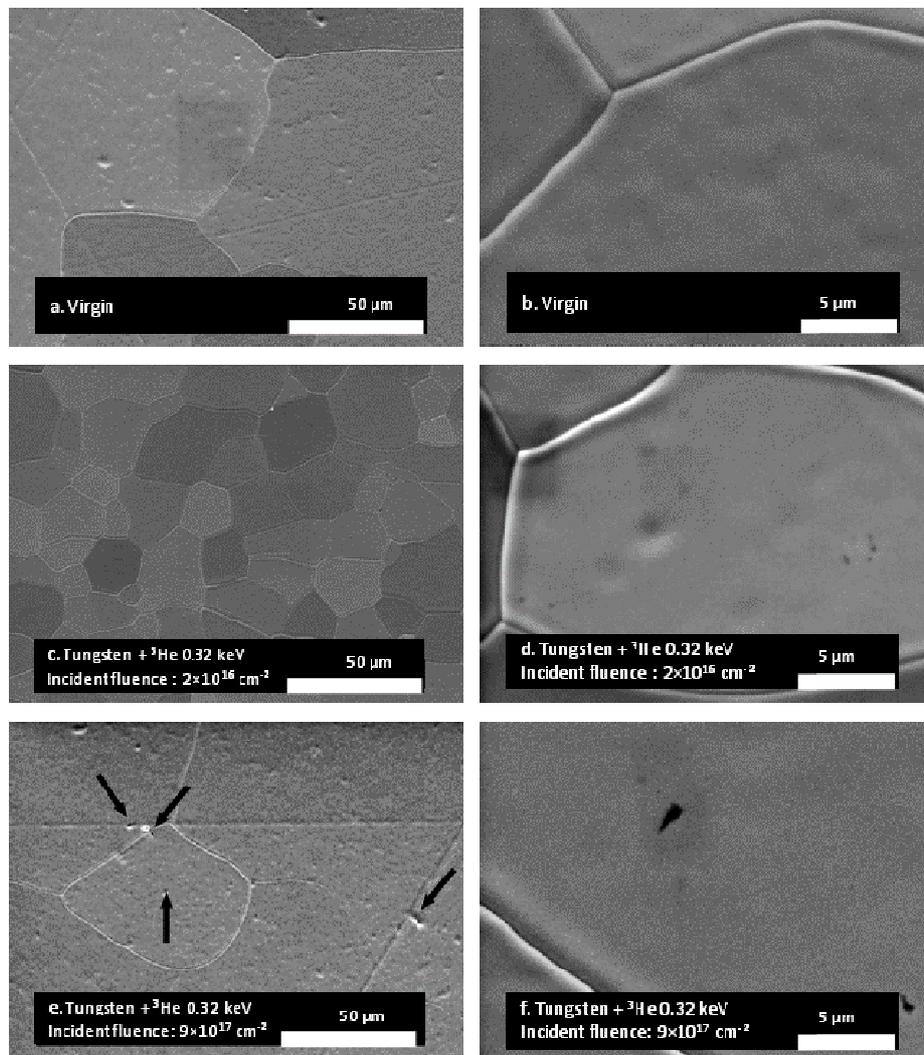


Figure 92 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage des échantillons de tungstène implantés en  $^3\text{He}$  à 0,32 keV. a) et b) échantillon vierge non implanté, c) et d) échantillon tel qu'implanté à la fluence incidente de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , e) et f) échantillon tel qu'implanté à la fluence de  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Les flèches noires désignent les rares motifs en « trou d'épingle » identifiés sur l'échantillon implanté à la plus forte fluence.



### 1.2.2. Désorption de l'hélium en température

Le comportement de désorption de l'hélium en fonction de la température a été étudié par NRA. Pour cela, la quantité d'hélium restante dans l'échantillon a été mesurée alors que celui-ci était chauffé graduellement. La figure 93 montre la quantité d'hélium relâchée en fonction de la température. La séquence de montée en température est également présentée (courbe pointillée rouge). L'échantillon correspondant à la courbe de la figure 93 a été immergé dans le plasma d'hélium pendant 3600 s et la fluence effective d'hélium implanté a été mesurée après implantation à  $6,5 \pm 0,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

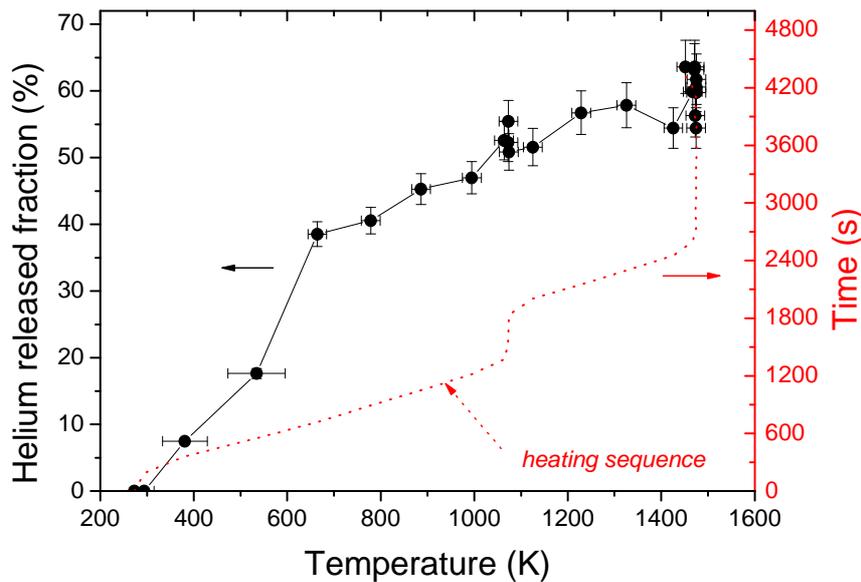


Figure 93 : Courbe de désorption mesurée par NRA sur un échantillon de tungstène implanté en  $^3\text{He}$  à 0,32 keV à la fluence incidente de  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , la fluence effective mesurée après implantation était de  $6,5 \pm 0,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le palier à 1080 K sur la courbe de montée en température a été réalisé pour des raisons techniques.

La désorption débute à basse température juste au dessus de l'ambiante. En effet, à 530 K, la désorption atteint 17%. Dans cette gamme de température, l'influence de la désorption induite par le faisceau ne peut pas être exclue. Toutefois, les points de mesure de la courbe de désorption correspondent à un temps d'analyse de quelques minutes alors que le phénomène de désorption induite par le faisceau d'analyse n'intervient de manière significative que sur des temps plus longs. De plus, pour des échantillons recuits au-delà de 573 K, l'influence de la désorption induite par le faisceau devient négligeable devant la désorption due au recuit. A ce stade, le chauffage induit par le faisceau doit être totalement négligeable devant le chauffage de l'échantillon par le dispositif expérimental.

Le taux de relâchement augmente fortement entre 530 K et 660 K. Ce comportement suggère qu'une fraction importante d'hélium est très faiblement piégée dans l'échantillon. Ce stade de désorption proche de l'ambiante a été rapporté par d'autres auteurs [130].

Entre 660 K et 1473 K, la désorption augmente modérément et continûment avec la température. A 1473 K, la fraction d'hélium relâchée atteint 60 %. Une fraction importante d'hélium  $\sim 40$  % est donc dans des pièges relativement profonds desquels l'hélium ne se dissocie pas à 1473 K.

Il est intéressant de noter que ce résultat n'a jamais été rapporté dans la littérature dans des conditions d'implantation similaires. En effet, la quasi-totalité des études de désorption thermique de l'hélium dans le tungstène disponibles dans la littérature utilise la technique de THDS (*Thermal Helium Desorption Spectroscopy*). Or cette technique mesure la quantité d'hélium qui est effectivement sorti de l'échantillon. Il n'est donc pas possible avec cette technique de connaître la quantité d'hélium restant dans l'échantillon en fin de mesure. Or avec la technique utilisée ici, il apparaît qu'à 1473 K, une grande fraction d'hélium est toujours présente dans l'échantillon.

Cette dernière observation suggère que l'hélium restant à 1473 K est piégé dans des complexes de types  $xHe.nv$  pour lesquels la température de dissociation de l'hélium est au-delà de 1473 K. Or il a été montré dans différentes études expérimentales ainsi que par des études par simulations numériques [62, 131], que l'énergie de dissociation d'un atome d'hélium du complexe  $xHe.nv$  diminue avec le rapport  $x/n$  (voir [section 2.3.2.3](#)). L'hélium restant à 1473 K doit donc se trouver dans des complexes  $xHe.nv$  avec un rapport hélium sur lacune faible.

### 1.2.3. Localisation de l'hélium en profondeur

Le profil d'implantation de l'hélium en profondeur a été mesuré expérimentalement par *NRA*. Le spectre en énergie des particules alpha émises par la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,\alpha){}^1\text{H}$  a été enregistré. La [figure 94](#) présente la comparaison de ces spectres alpha pour un échantillon implanté en  ${}^3\text{He}$  à la fluence de  $1,0 \pm 0,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , avant et après recuit à 1080 K pendant 20 min. Juste après implantation, la largeur du spectre et la position du centroïde montre que l'hélium est implanté en très proche surface. L'énergie du maximum du pic alpha est centrée sur  $\sim 2303 \text{ keV}$ . Cette énergie correspond à l'énergie des particules alpha qui sont émises lors de réactions nucléaires se produisant en très proche surface de l'échantillon. Le spectre en énergie des particules alpha peut être ajusté par une distribution gaussienne. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la distribution gaussienne a été estimée à 14,2 keV. Cette valeur est équivalente, voire inférieure, à la résolution en énergie du détecteur *PIPS* (*Passivated Implanted Planar Silicon*) qui a servi à l'enregistrement du spectre. Ainsi, l'hélium est en totalité implanté dans une couche dont l'épaisseur est inférieure à la résolution en profondeur de la technique *NRA*. Dans le cas présent, cette résolution a été calculée à l'aide du logiciel *RESNRA* [118]. Elle est de l'ordre de 35 nm. **Ceci signifie que la profondeur d'implantation de l'hélium est inférieure à 35 nm et que pendant l'implantation, l'hélium n'a pas migré au-delà de cette profondeur.**

Après recuit à 1080 K, le taux de désorption est de  $41 \pm 9 \%$ . Le spectre en énergie des particules alphas est homothétique en amplitude par rapport au spectre avant recuit. Le spectre a été modélisé par une distribution gaussienne dont le centroïde (2301 keV) et la FWHM (13,5 keV) sont équivalents à ceux du spectre avant recuit. Il n'y a pas d'élargissement en profondeur de la couche où est localisé l'hélium. En particulier, **l'hélium n'a pas migré vers la profondeur du matériau au-delà de la profondeur de 35 nm, après recuit à 1080 K.**

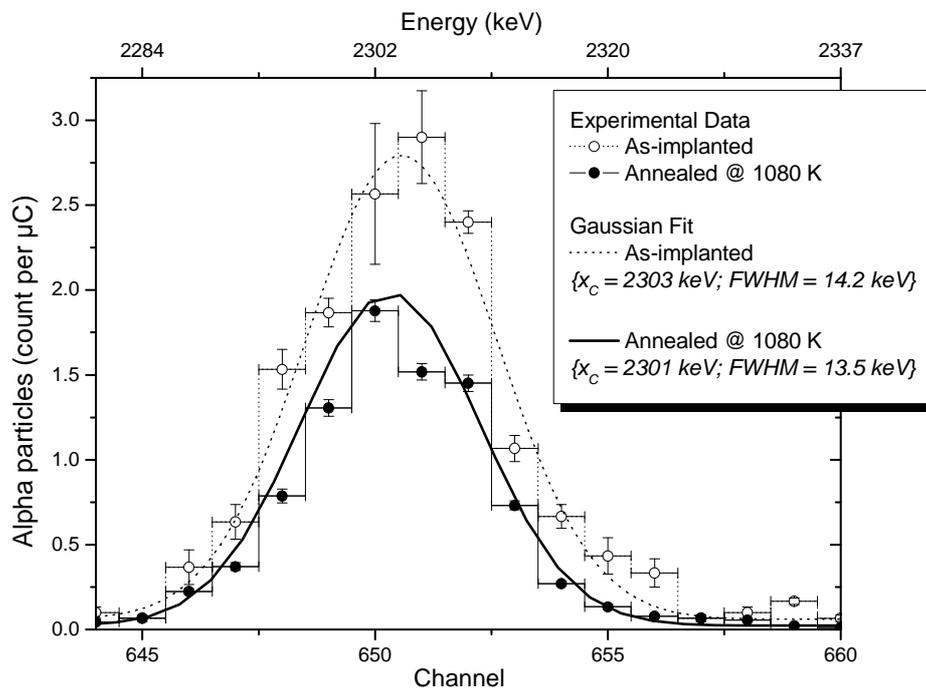


Figure 94 : Spectres en énergie des particules alpha issues de la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,\alpha){}^1\text{H}$  mesurés sur un échantillon de tungstène implanté en  ${}^3\text{He}$  à 0,32 keV à la fluence de  $1,0 \pm 0,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , avant et après recuit thermique à 1080 K pendant 1h sous vide. Chaque spectre a été modélisé par une distribution gaussienne afin d'en déterminer le centroïde  $x_c$  et la FWHM. L'analyse a été faite avec un faisceau incident de deutons de 550 keV.

### 1.3. Etude des défauts induits

Après implantation, les échantillons ont été caractérisés par BD-PAS. Le but est d'identifier les modifications de microstructure dues à l'implantation à basse énergie et d'observer une éventuelle création de défauts.

Les spectres  $S(E)$  et  $W(E)$  des échantillons implantés en  $^3\text{He}$  à 0,32 keV avec des fluences incidentes de  $2 \times 10^{16}$  et  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  sont présentés sur la [figure 95](#) et sont comparés à un échantillon vierge. En première approche, l'observation des courbes brutes  $S(E)$  et  $W(E)$  permet de décrire les tendances globales dues à l'implantation. Les courbes  $S(E)$  et  $W(E)$  ont été ajustées avec le logiciel VEPFIT afin d'obtenir la distribution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur. L'échantillon vierge a été modélisé par une seule couche homogène. L'échantillon implanté à la fluence de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  a été modélisé par une structure à 2 couches, alors que l'échantillon implanté à la fluence de  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  a nécessité une modélisation à 3 couches. Le [tableau 22](#) donne les valeurs des caractéristiques d'annihilation trouvées par la modélisation pour chaque couche de chaque échantillon.

Entre 23 et 25 keV, les niveaux moyens de  $S$  et  $W$  sont identiques pour les trois échantillons (voir [figure 95](#)). Les trois échantillons ont donc des caractéristiques d'annihilation similaires à la profondeur maximum de la zone sondée. Les principales différences entre les profils  $S(E)$  et  $W(E)$  se manifestent pour les basses énergies des positons. En outre, l'observation des résultats des modélisations montrent que pour les deux échantillons implantés, les caractéristiques d'annihilation et la longueur effective de diffusion des positons dans la couche la plus profonde sont très proches des caractéristiques d'annihilation dans l'échantillon vierge non-implanté. **Ceci confirme que les échantillons n'ont pas subi de modification de leur structure consécutive à l'implantation, dans la profondeur du matériau (c'est-à-dire au-delà des 30 premiers nanomètres sous la surface).**

A haute fluence, le profil  $S(E)$  est au dessus du profil de l'échantillon vierge sur la zone entre 0 et  $\sim 4$  keV. Donc, en très proche surface, le niveau de  $S$  est bien au-dessus du niveau de l'échantillon vierge. Il faut noter que l'échantillon implanté à forte fluence présente un pic à  $\sim 1$  keV, qui se retrouve sur tous les échantillons implantés à la même fluence. Cette particularité tout à fait essentielle montre que la modification de l'échantillon due à l'implantation entraîne des changements des caractéristiques d'annihilation des positons dans la zone de proche surface, et non de la surface au sens strict. La distinction est cruciale et montre que les effets observés concernent bien des modifications de structure dans les premières couches sous la surface et non des effets de surface (qui pourraient être dus à un décapage, ou à une pollution chimique de surface, s'ils avaient eu lieu). Ainsi, pour l'échantillon implanté à la plus forte fluence,  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , pour la gamme des basses énergies des positons (entre 0 et 4 keV),  $S$  augmente et  $W$  diminue par rapport au profil de l'échantillon vierge. Ceci suggère donc la création de défauts lacunaires dans la région de très proche surface de l'échantillon. De plus, sur le diagramme  $S(W)$ , les points correspondants à la gamme des basses énergies des positons apparaissent en dessous de la droite  $D'_1$ , caractéristiques des monolacunes. Cette tendance est confirmée par les ajustements des caractéristiques d'annihilation. La modélisation de la distribution en profondeur des caractéristiques d'annihilation montre la présence d'une couche en très proche surface ( $\sim 5$  nm) dont les caractéristiques d'annihilation présentent une valeur très forte en  $S$  et très faible en  $W$ . Le point  $S(W)$  correspondant à cette couche est désigné par le symbole  $\alpha$  sur la [figure 95.d](#) et apparaît clairement en dessous de la droite  $D'_1$ .

A basse fluence, le profil  $S(E)$  est en dessous du profil de l'échantillon vierge pour les basses énergies entre 0 et 16 keV (figure 95). Les résultats de la modélisation en profondeur montrent également une couche en proche surface dont la valeur de  $S$  (resp.  $W$ ) est supérieure (resp. inférieure) à la valeur de la couche homogène unique modélisée dans l'échantillon vierge. A l'instar de ce qui est observé dans l'échantillon implanté à la plus forte fluence, ceci suggère également la création de défauts lacunaires dans l'échantillon implanté à la plus faible fluence. En outre, le point  $S(W)$  correspondant à cette couche perturbée de l'échantillon implanté à la plus faible fluence, désigné par le symbole  $\beta$  sur la figure 95.d, est également en-dessous de la droite  $D'_1$ .

**Ainsi pour les deux fluences d'implantation, les caractéristiques d'annihilation des échantillons implantés peuvent être modélisées par la présence d'une couche de proche surface (de quelques nm d'épaisseur) avec un valeur de  $S$  plus élevée et  $W$  plus faible que celle de l'échantillon vierge. Dans les deux cas, le point  $S(W)$  représentatif de cette couche se situe en dessous de la droite  $D'_1$ , caractéristiques des monolacunes.**

Cet effet est du à la présence d'hélium et peut être mis en relation avec les résultats théoriques des caractéristiques d'annihilation des complexes  $xHe.nv$  présentés dans la section II.2.4.2.1. En présence d'hélium remplissant des défauts lacunaires, l'augmentation de la teneur en hélium engendre une diminution de  $S$  et une diminution de  $W$ . Les points représentatifs de ces défauts contenant de l'hélium sont donc sur une droite de pente plus faible (en valeur absolue) que les mêmes défauts sans hélium. Les données théoriques montrent que cet effet est visible quand le rapport hélium sur lacune est relativement grand. Au regard de ces données, les résultats suggèrent la présence de complexes hélium-lacunes avec un rapport hélium sur lacune relativement élevé. **Il semble donc que l'implantation d'hélium, à une énergie en dessous de l'énergie minimum requise pour créer des paires de Frenkel par collision, peut engendrer la création de complexes hélium-lacunes avec un grand rapport hélium sur lacune dans la zone de proche surface du matériau.**

Tableau 22 : Résultats de l'ajustement des données expérimentales des échantillons vierges et implantés en  $^3\text{He}$  0.32 keV aux fluences de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , et  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , obtenus avec le logiciel VEPFIT.

Fit results													
Echantillon	Surface		Couche i				Couche ii				Couche profonde		
	S	W	S	W	L+ (nm)	Width (nm)	S	W	L+ (nm)	Width (nm)	S	W	L+ (nm)
Vierge	0,406	0,064									0,368	0,085	97
$^3\text{He}$ 0,32 keV $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	0,406*	0,063*	0,383	0,072	$1,3 \pm 0,1$	$5 \pm 1$					0,367	0,085	$97^*$
$^3\text{He}$ 0,32 keV $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	0,406*	0,063*	0,474	0,007	$5 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,3$	0,382	0,074	$20 \pm 1$	$122 \pm 5$	0,368	0,084	$97^*$

Notes : Sauf indication contraire l'incertitude absolue sur les valeurs S et W est de 0,001

\* valeur fixée pendant la procédure d'ajustement

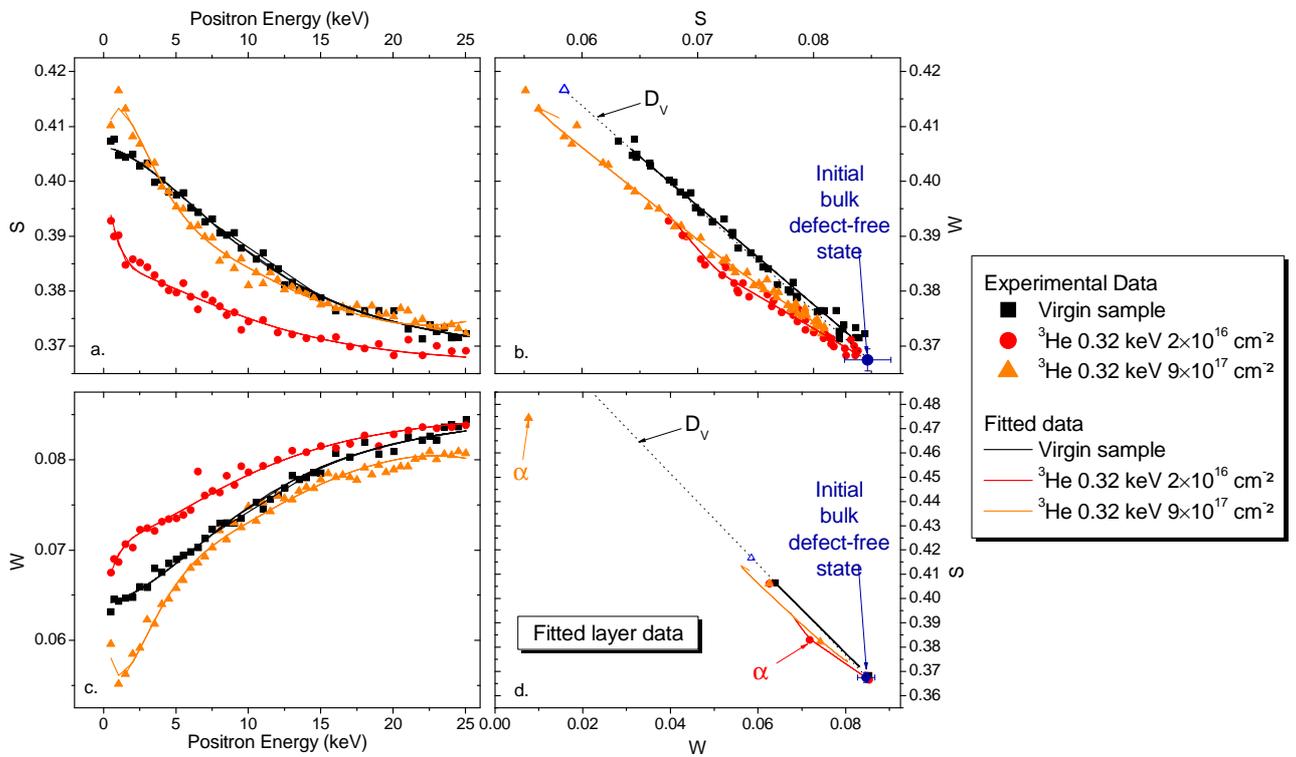
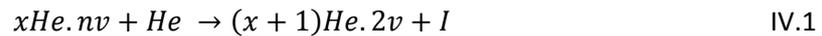


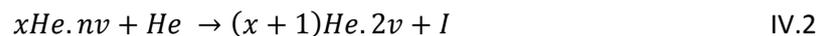
Figure 95 : Caractéristiques d'annihilation des positions mesurées sur des échantillons de tungstène vierge, et implantés en  $^3\text{He}$  0,32 keV aux fluences de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , et  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . a) S en fonction de l'énergie incidente E des positons. b) S vs W, données expérimentales. c) W vs E. d) Caractéristiques S(W) des couches homogènes calculées par ajustement des courbes expérimentales avec le logiciel VEPFIT.

Le mécanisme de mutation peut être invoqué pour expliquer la formation de complexes hélium-lacune fortement pressurisés dans les conditions mises en œuvre ici. Le phénomène de mutation (exposé dans la [section 1.2.3.2.4](#)) proposé initialement par Casper et Van Veen prévoit que lorsqu'une lacune contient un nombre suffisant d'atomes d'hélium, l'addition d'un hélium supplémentaire va provoquer la mutation de la monolacune en bilacune, en expulsant un SIA dans le réseau. Pour des seuils de remplissage élevés des complexes hélium-lacunes, ceux-ci pourront muter et ainsi croître en éjectant d'autres SIAs, selon la réaction :



La force motrice de la mutation provient du champ de contrainte engendré par les atomes d'hélium contenu dans la lacune. La mutation intervient donc pour des complexes fortement pressurisés. Au final, la population de complexes  $xHe.nv$  créés par mutation présentera un fort rapport hélium sur lacune  $x/n$ , ce qui est cohérent avec nos observations.

Cependant, cette description du phénomène de mutation a pour point de départ une lacune contenant des atomes d'hélium. Ce mécanisme nécessite donc une concentration pré-existante de lacunes. Il a été proposé que le stade initial de la mutation puisse intervenir directement à partir d'un amas d'hélium interstitiel.

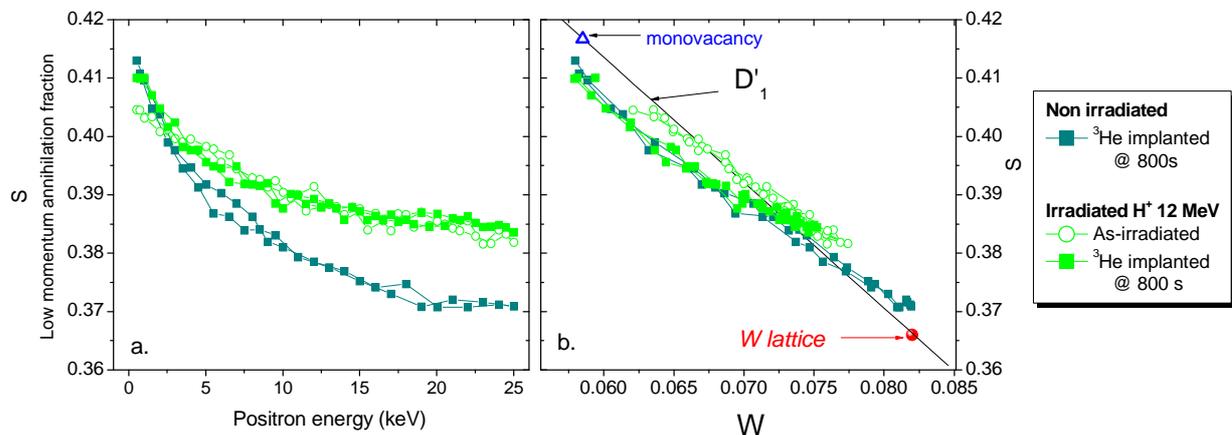


Le stade initial de mutation a été étudié en introduisant une faible quantité de défauts d'irradiation dans l'échantillon avant l'implantation d'hélium. Pour cela, un lot d'échantillons a été irradié avec des protons de 12 MeV avant implantation. La fluence d'irradiation a été de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et engendre la création de défauts de manière relativement homogène dans l'échantillon. Dans les 50 premiers nanomètres de l'échantillon le niveau de dpa créé par l'irradiation proton a été calculé avec SRIM et est de l'ordre de  $2 \times 10^{-5}$  dpa. Les données DB-PAS des échantillons irradiés sont présentées sur la [figure 96](#) et comparées à un échantillon irradié puis implanté en  $^3\text{He}$  à 0,32 keV à la fluence incidente de  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Sur cette même figure sont représentés les profils correspondant à un échantillon vierge (non irradié) soumis à l'implantation en  $^3\text{He}$  à la même fluence.

Le niveau atteint par le profil  $S(E)$  de l'échantillon tel qu'irradié pour les grandes énergies (20 à 25 keV) est beaucoup plus haut que le niveau atteint par le profil  $S(E)$  de l'échantillon non irradié. Donc le faible niveau de dpa ( $2 \times 10^{-5}$ ), dont la valeur donnée ici ne tient pas compte des recombinaisons, introduit par l'irradiation, est clairement détecté par l'analyse en DB-PAS. Ceci montre également que les échantillons vierges ont une concentration en défauts natifs qui est bien en-dessous de la concentration en défauts introduite par l'irradiation. En première approche, cette concentration est assimilée au niveau de dpa calculé par SRIM, soit  $\sim 2 \times 10^{-5}$  défauts par atomes de tungstène. Cette concentration en défaut doit être mise en comparaison de la concentration en hélium introduite. Or, il a été déterminé que l'hélium s'implantait en totalité dans les 35 premiers nanomètres (au plus) sous la surface. De plus, la fluence incidente d'implantation de  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  correspond à une rétention d'hélium effective moyenne de  $8,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Donc en supposant que la concentration en hélium est homogène dans les 35 premiers nanomètres, la concentration en hélium attendue est au minimum de l'ordre de  $2,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Soit au moins  $3,8 \times 10^{-2}$  He par atome de tungstène, contre au plus  $2 \times 10^{-5}$  défauts par atome de tungstène introduit par l'irradiation. La concentration en défauts d'irradiation est donc trois ordres de grandeur inférieure à la concentration en hélium introduite par l'implantation.

Sur la [figure 96](#), l'échantillon irradié puis implanté en  $^3\text{He}$  présente exactement le même comportement pour les basses énergies que l'échantillon qui a été seulement implanté en  $^3\text{He}$ . En particulier, le niveau de  $S$  atteint dans la région des basses énergies (en proche surface de l'échantillon), est le même que sur l'échantillon uniquement implanté et le point  $S(W)$  se situe bien en dessous de la droite  $D'_1$  ([figure 96.c](#)). Le même résultat a également été observé sur des échantillons implantés en  $^3\text{He}$  à des fluences différentes. L'interprétation des données positons des échantillons implantés en  $^3\text{He}$  à basse énergie est donc la même, que ces échantillons aient été irradiés préalablement ou non.

Les résultats expérimentaux suggèrent la formation de complexes  $x\text{He}.nv$ . Or la densité de défauts induits par irradiation est environ 1000 fois moins importante que la concentration en hélium implanté. A fortiori, dans les échantillons non irradiés le rapport de la concentration en défauts natifs résiduels sur la concentration en hélium implanté est encore plus faible. La faible concentration en défauts résiduels pré-existants ne permet pas d'envisager la création de complexes hélium-lacunes  $x\text{He}.nv$  à partir de lacunes contenant des atomes d'hélium  $x\text{He}.v$ . **Les observations expérimentales tendent donc à montrer que le mécanisme de mutation ne nécessite pas la présence de défauts préexistants pour assurer le premier stade de la création des amas  $x\text{He}.nv$  et que la mutation peut s'initier à partir d'un amas d'interstitiels d'hélium.**



**Figure 96 :** Comparaison des données d'élargissement Doppler de Spectroscopie d'Annihilation des positons enregistrées sur des échantillons vierges ou irradiés avant implantation en  $^3\text{He}$  à 0,32 keV à la fluence incidente de  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (pendant 800 s sous un flux ionique incident de  $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).  $S$  (resp.  $W$ ) représente la fraction de positons s'annihilant avec des électrons de faibles (resp. fort) moment cinétique.

## 1.4. Conclusion

En résumé, à 0,32 keV, l'hélium s'implante à une profondeur de moins de 35 nm et ne migre pas au-delà de cette profondeur après un recuit thermique jusqu'à 1080 K. A cette énergie, et pour des fluences incidentes de  $\sim 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> à  $\sim 10^{18}$  cm<sup>-2</sup>, le tungstène n'est capable de retenir qu'une fraction d'hélium qui n'excède pas 14 % et est d'autant plus faible que la fluence incidente est grande.

Il apparaît, par ailleurs, que l'implantation d'ions hélium à une énergie inférieure à l'énergie minimale requise pour produire des paires de Frenkel par collision élastique peut induire la formation d'amas lacunaires fortement pressurisés en hélium. Ces complexes hélium-lacunes *xHe.nv* peuvent être initiés par la mutation d'un amas d'atomes interstitiels d'hélium. L'amas d'interstitiels émet un auto-interstitiel dans le réseau pour relaxer les contraintes dues à la croissance du cluster d'interstitiels d'hélium. Suite à ce premier stade de formation d'un complexe *xHe.v*, la mutation peut se poursuivre par l'éjection d'autres auto-interstitiels à partir des amas mixtes *xHe.nv* absorbant d'autres héliums. Malgré l'implantation à basse énergie, des complexes hélium-lacunes *xHe.nv* sont créés et ceux-ci présentent a priori un rapport hélium sur lacune grand.

La présence de complexes hélium-lacunes fortement pressurisés après l'implantation explique en partie le comportement thermique de l'hélium vis-à-vis du relâchement. La désorption de l'hélium implanté débute à des températures très proches de l'ambiante (373 K) et pourrait provenir de la dissociation des atomes d'hélium contenus dans des amas mixtes *xHe.nv* fortement pressurisés, donc avec un rapport hélium sur lacunes grand. A haute température ( $\sim 1473$  K), une grande fraction d'hélium ( $\sim 40$  %) n'est pas désorbée et reste fortement piégée dans le matériau. Cette fraction d'hélium représente les atomes d'hélium contenus dans des complexes *xHe.nv* partiellement dépressurisés par le chauffage et qui ont donc vu leur rapport hélium sur lacune diminuer.

Enfin, l'étude du comportement thermique de l'hélium implanté n'a été faite que jusqu'à 1473 K. Or les résultats expérimentaux de la section suivante montreront que la dissociation de l'hélium des complexes hélium-lacunes faiblement pressurisés (avec un rapport hélium sur lacune faible) se produit au-delà de cette température. Une des perspectives de cette étude consisterait donc à étudier la désorption de l'hélium à des températures supérieures à 1473 K. Dans les conditions de hautes températures et de forts taux de relâchement, la méthode d'analyse par faisceau d'ion utilisée ici, va atteindre ses limites. Il faudra envisager de réaliser des expériences de désorption par la technique THDS (*Thermal Helium Desorption Spectroscopy*). Dans cette optique, il faut garder à l'esprit que la THDS ne permet pas d'obtenir d'information sur la quantité d'hélium restante dans l'échantillon à la fin de l'analyse. Il faudra coupler les expérimentations THDS avec des mesures de la quantité d'hélium avant et après implantation réalisées par analyse par faisceau d'ions.

Une perspectives d'investigation serait de déterminer les seuils de mutation, i.e. la taille minimale des amas d'interstitiels d'He suffisante pour l'éjection des auto-interstitiels. La mutation intervient probablement pour des concentrations en hélium relativement basses. Or le procédé plasma utilisé est limité vers les basses fluences à  $\sim 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. En outre, la détermination de la concentration d'hélium est sujette à une grande incertitude due à la résolution de la mesure du profil d'hélium en profondeur ( $\sim 35$  nm). La détermination des seuils de mutation n'est donc pas envisageable avec les techniques utilisées ici. L'observation in-situ au TEM à haute résolution d'une lame implantée en He à basse énergie pourrait préciser ce phénomène. Cependant, ces observations sont particulièrement délicates sur W du fait de la difficulté de préparation de lames minces de haute qualité.

## 2. Migration, désorption et précipitation de l'hélium implanté à moyenne énergie

Cette partie de l'étude traite du comportement de l'hélium implanté à 60 keV dans le tungstène. Les conditions expérimentales retenues ont été choisies pour se placer dans un domaine où il est possible d'observer la compétition entre les phénomènes de migration / diffusion et les phénomènes de piégeage et précipitation de l'hélium. L'énergie de 60 keV induit une implantation à faible profondeur (~130 nm) et favorise donc la désorption de l'hélium qui n'a que peu de distance à parcourir avant d'être relâché hors de l'échantillon. De plus, pour un ion  $^3\text{He}$  incident de 60 keV sur le tungstène, l'énergie médiane  $T_{1/2}$  du premier atome de recul (PKA) est de ~370 eV. Cette énergie est inférieure à l'énergie médiane du PKA pour des ions  $^3\text{He}$  de 800 keV : 1,33 keV. La nature et la distribution des défauts d'implantation peuvent raisonnablement être extrapolées en se basant sur les données recueillies sur les défauts d'implantation dans la région des traces des ions  $^3\text{He}$  800 keV (voir [section III.2.1.5](#)). Le but de cette étude a été d'observer l'effet de la fluence d'implantation sur la désorption, et la mobilité, de l'hélium. L'investigation a cherché à identifier les mécanismes de migration et de piégeage qui interviennent dans ces conditions et à déterminer les frontières en termes de température et de fluence d'implantation auxquelles les différents phénomènes apparaissent.

### 2.1. Conditions expérimentales

La campagne expérimentale a été réalisée sur des échantillons de W classiques (pureté 99.95 % massique) qui avaient été préalablement recuits à 1873 K pendant une heure sous vide et sont vierges. Les implantations d' $^3\text{He}$  à 60 keV ont été réalisées à des fluences allant de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les conditions expérimentales précises sont résumées dans le [tableau 23](#). Le niveau de dpa au niveau du pic d'implantation des ions hélium a été calculé avec le logiciel SRIM avec une énergie seuil de déplacement de 90 eV et ne tient pas compte des recombinaisons et des annihilations. Le profil d'implantation des ions et le profil de dommages créés par l'implantation sont présentés sur la [figure 97](#).

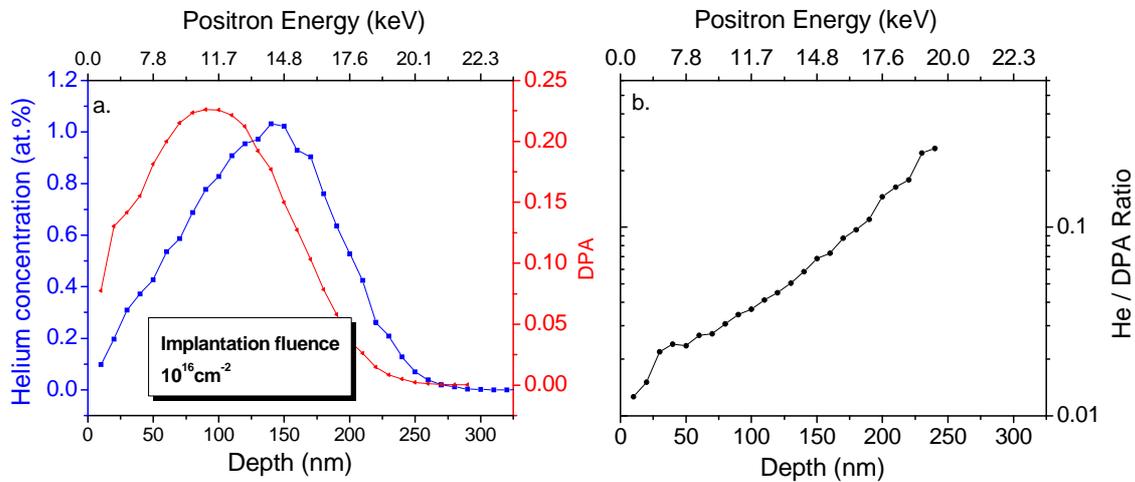


Figure 97: a) Profil en profondeur des ions hélium et des dommages (DPA) créés par implantation d'ions <sup>3</sup>He 60 keV à la fluence de 10<sup>16</sup> He.cm<sup>-2</sup>. b) Profil en profondeur du rapport He / DPA. Pour faciliter l'interprétation des données PAS de cette section, l'échelle du haut des graphes a) et b) propose une correspondance entre l'énergie incidente des positons et leur profondeur moyenne d'implantation.

Tableau 23 : Conditions expérimentales et principaux paramètres de l'implantation en <sup>3</sup>He à 60 keV. Le calcul du niveau de dommage effectué avec le logiciel SRIM ne tient pas compte des phénomènes de recombinaison et d'annihilation de défauts et ont été fait avec un seuil de déplacement dans le tungstène de 90 eV. R<sub>p</sub> représente la profondeur moyenne d'implantation des atomes d'hélium.

Particules	Energie keV	Température	Flux cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	Fluence cm <sup>-2</sup>	R <sub>p</sub> nm	Dommage DPA @ R <sub>p</sub> [SRIM] déplacement par atome	Hélium @ R <sub>p</sub> % at.	Rapport He / DPA @ R <sub>p</sub>
<sup>3</sup> He	60	R.T.	5,5×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>13</sup>	~ 130	~ 4×10 <sup>-4</sup>	~ 2×10 <sup>-3</sup>	0,05
			n.d.	10 <sup>14</sup>		~ 2×10 <sup>-3</sup>	~ 0,01	
			n.d.	10 <sup>15</sup>		~ 0,02	~ 0,1	
			n.d.	10 <sup>16</sup>		~ 0,2	~ 1	

Après implantation, les échantillons ont été recuits à différentes températures entre l'ambiante et 2173 K. La quantité d'hélium restante après recuit a été mesurée par NRA. Dans les rares cas, où la quantité d'hélium était suffisante, le profil d'hélium en profondeur après recuit a été enregistré. Enfin, l'évolution des défauts dans les échantillons a été suivie par PAS.

## 2.2.Résultats

Quelle que soit la fluence d'implantation, la quantité d'hélium mesurée juste après implantation est égale à la quantité introduite (tableau 24), aux incertitudes de mesures près. **Aucune désorption n'est observée durant l'implantation et la totalité de l'hélium implanté a donc été piégé dès l'implantation.**

Tableau 24 : Quantité d'hélium mesurée après implantation sur les échantillons de tungstène implantés  $^3\text{He}$  à 60 keV à différentes fluences.

Fluence incidente (He.cm <sup>-2</sup> )	Fluence effective (He.cm <sup>-2</sup> )
$2 \times 10^{13}$	$1,89 \pm 0,30 \times 10^{13}$
$10^{14}$	$1,16 \pm 0,12 \times 10^{14}$
$10^{15}$	$1,21 \pm 0,12 \times 10^{15}$
$10^{16}$	$1,0 \pm 0,2 \times 10^{16}$

La figure 98 présente l'évolution de la fraction d'hélium relâché, mesurée après recuit thermique, pour les différentes fluences d'implantation. Pour les fluences où une désorption notable est observable ( $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ,  $10^{14} \text{cm}^{-2}$  et  $10^{15} \text{cm}^{-2}$ ), la désorption débute vers 1580 K. Sur l'échantillon implanté à  $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ , où l'exploration en température est plus fine, la désorption débute effectivement entre 1580 K et  $\sim 1630$  K. Au-delà de ce seuil, la désorption se poursuit mais l'accroissement du relâchement diminue avec la température. En d'autres termes, la « vitesse » de relâchement tend à diminuer avec la température. **Il existe donc une frontière en température à partir de laquelle apparaît le relâchement à  $\sim 1580$  K.** En d'autres termes, lorsque la désorption peut être observée, celle-ci n'intervient qu'au-delà de 1580 K.

Pour les basses fluences, où le plus fort relâchement est observé, l'hélium n'est jamais relâché en totalité. Le relâchement atteint au maximum 75 % à 1873 K et 85 % à 2173 K respectivement pour les fluences de  $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  et  $10^{14} \text{cm}^{-2}$ . Dans le cas de la plus forte fluence ( $10^{16} \text{cm}^{-2}$ ), le relâchement d'hélium reste nul, aux incertitudes près, jusqu'à 2173 K.

La figure 99 présente la fraction d'hélium relâchée en fonction de la fluence pour les températures de 1573 K, 1873 K et 2173 K. Cette figure permet de voir que la désorption atteint des valeurs élevées pour les deux plus basses fluences, alors qu'elle reste très limitée pour les plus fortes fluences (15 % à 2173 K pour la fluence de  $10^{15} \text{cm}^{-2}$ ). **Il existe donc une frontière en termes de fluence d'implantation entre  $10^{14} \text{cm}^{-2}$  et  $10^{15} \text{cm}^{-2}$ , soit entre 0,01 % et 0,1 % d'hélium (concentration au maximum d'implantation) au-delà de laquelle la désorption est très fortement réduite, voire inhibée.**

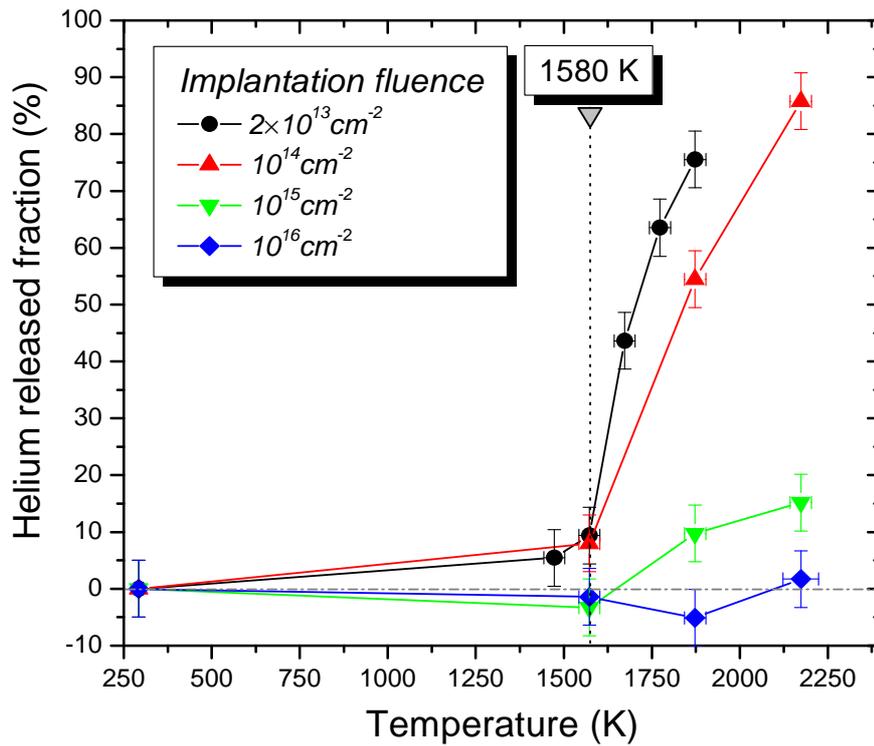


Figure 98 : Fraction d'hélium relâchée après recuit pour des implantations d' $^3\text{He}$  à 60 keV à différentes fluences.

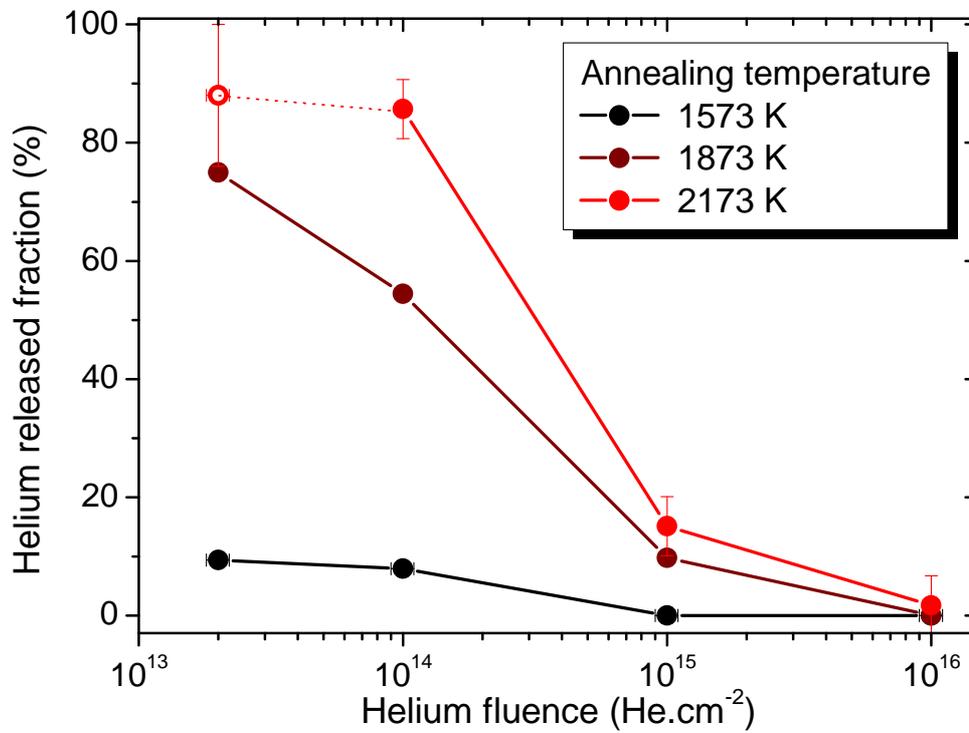


Figure 99 : Fraction d'hélium relâchée en fonction de la fluence d'implantation pour différentes températures de recuit. Le point à  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à la température de 2173 K est une extrapolation sommaire tenant compte de la tendance de la courbe de désorption de la figure précédente.

## 2.3. Discussion

### 2.3.1. Etat du matériau après implantation : site de piégeage de l'hélium

Pendant l'implantation, les ions incidents créent des paires de Frenkel ( $v + SIA$ ), et s'implantent en position interstitielle dans la matrice. Vu leur très faible énergie de migration ( $E_m = 0,06$  eV [80]), les atomes d'hélium en position interstitielle ( $He^i$ ) vont diffuser très vite jusqu'à trouver un site de piégeage. Il a été montré dans le chapitre précédent que les monolacunes de tungstène ne sont pas mobiles à température ambiante. En revanche, les atomes auto-interstitiels sont mobiles dès des températures bien au-dessous de la température ambiante. Dans nos conditions d'implantation, une grande fraction des auto-interstitiels vont s'annihiler avec des monolacunes ou disparaître de la matrice du matériau en migrant vers un site où ils s'annihilent (joint de grain, dislocation, surface,...). Cependant, une partie des atomes auto-interstitiels peut survivre à ces recombinaisons et piéger des atomes d'hélium. En outre, les impuretés présentes dans l'échantillon, à hauteur de 0,3 % atomique, peuvent piéger les atomes d'hélium implantés. Enfin, les atomes d'hélium eux-mêmes peuvent se piéger entre eux. Ainsi, quatre types d'entités différentes, présentes en fin d'implantation, peuvent être invoquées en tant que piège pour les atomes d'hélium implantés : les défauts lacunaires (principalement des monolacunes), les auto-interstitiels, les impuretés et les atomes d'hélium eux-mêmes.

Nous allons alors nous attacher à montrer que les données expérimentales, couplées à d'autres résultats expérimentaux issus de la littérature ainsi qu'à des résultats de simulations numériques permettent de discuter l'importance relative des différents pièges pour les atomes d'hélium implantés. L'efficacité de chaque piège vis-à-vis du piégeage des atomes d'hélium est directement liée à l'énergie de liaison d'un atome d'hélium à l'entité en question. Le [tableau 25](#) résume les valeurs des différentes énergies de liaisons pour les différentes entités susceptibles de piéger les atomes d'hélium.

**Tableau 25 : Energies de liaison d'un atome d'hélium avec les différentes entités potentiellement piégeantes, en eV [54].**

Défauts lacunaires		Hélium	Auto-interstitiel	Impuretés		
$v$	$2v$	$He$	$SIA$	$C$	$Mo$	$Re$
4,57	4,69	1,03	0,94	0,37	0,21	0,02

Nos résultats expérimentaux montrent que la désorption de l'hélium ne se produit qu'au-delà de 1580 K. Or cette température a été rapportée par d'autres auteurs comme correspondant à la température de dissociation du complexe hélium-lacune simple  $He.v$ . Il y a donc une correspondance entre la température de 1580 K et l'énergie de dissociation de  $He.v$ , i.e. 4,57 eV. Les pièges autres que lacunaires présentent des énergies de liaison qui sont bien inférieures à 4,57 eV. S'ils étaient responsables du piégeage majoritaire de l'hélium pendant l'implantation, des stades de relâchement de l'hélium à des températures inférieures à 1580 K devraient apparaître, ce qui n'est pas le cas. En outre, le rapport du nombre d'atomes d'hélium implantés sur le nombre de défauts créés par implantation (sans tenir compte des recombinaisons à l'ambiante) est toujours inférieur à 1 pour 5. La probabilité de piégeage de  $He^i$  par un défaut lacunaire créé par l'implantation est donc grande. **Les sites privilégiés de piégeage de l'hélium sont les défauts de type lacunaires créés pendant l'implantation.**

### 2.3.2. Diffusion et piégeage de l'hélium

A ce stade, il est possible d'apporter des précisions sur les mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hélium qui sont en jeu dans nos conditions expérimentales. Pour les basses fluences ( $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  et  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), la désorption atteint plus de 70 % à 2173 K. Ceci implique la migration de He depuis son site de localisation après implantation jusqu'à la surface, soit sur plus d'une centaine de nanomètres. En présence de lacunes créées par implantation, deux mécanismes de migration de He peuvent entrer en jeu [94]: i) la migration par les lacunes ou ii) la migration par dissociation, comme cela a été décrit dans la [section I.2.3.3.1](#). Dans nos observations expérimentales, la désorption se produit à partir de 1580 K. Cette température est très proche de la température de dissociation du complexe *He.v* trouvée expérimentalement par Kornelsen et al [86] : 1520 K. La correspondance entre la température où apparaît la désorption, et la température de dissociation du complexe *He.v* est un argument fort permettant d'affirmer que, **la migration de l'hélium se fait principalement par le mécanisme de dissociation**. La diffusion de l'hélium contenu dans les complexes *He.v* pourra intervenir quand la température sera suffisante pour permettre la dissociation de l'hélium et de la monolacune qui le contient. A la suite de cette dissociation, l'atome d'hélium pourra migrer dans la matrice du matériau, en position interstitielle, jusqu'à être relâché à la surface ou retombé dans un autre site de piégeage.

### 2.3.3. Effet de la fluence sur le piégeage et la migration de He

D'autre part, la fluence d'implantation influence très fortement la capacité de l'hélium à se désorber et donc à migrer à longue distance (qqz dizaines à centaines de nm). C'est donc l'effet de la fluence sur l'état initial du matériau après implantation et avant recuit thermique qui doit expliquer l'inhibition de la désorption. Le but de cette discussion est d'estimer l'influence de la fluence d'implantation sur l'état du matériau juste après implantation, en termes de répartition des différentes espèces attendues (*He.v*, *He.nv*, *xHe.nv*, *xHe.nv*, auto-interstitiel *I*, boucle d'interstitiels *nl*, hélium en interstitiel,  $He^i$ , amas d'hélium interstitiels  $xHe^i, \dots$ ).

La probabilité de formation d'une lacune de tungstène dans un site de premier ou de second voisin, par rapport à une lacune précédemment créée a été calculée pour le « dernier » ion d'une implantation en fonction de la fluence d'implantation ([figure 100](#)). Lorsque la fluence augmente, la probabilité pour qu'un atome d'hélium incident génère une lacune dans un site de proche voisin par rapport à une lacune déjà existante est très grande. En outre, il a été montré que l'énergie de liaison de la bilacune de tungstène, selon la transformation  $v + v \rightarrow 2v$  est négative [131] ou très faiblement positive. Les défauts d'implantation resteraient donc majoritairement des monolacunes même à relativement haute fluence. En revanche, en présence d'hélium, l'énergie de liaison d'une lacune au complexe *He.v* devient très légèrement positive [62].



Les lacunes créées à proximité de complexes *He.v* vont donc promouvoir la création de complexes *He.2v* très légèrement plus stables que les complexes *2v*. Par la suite, l'incorporation d'autres lacunes à ce complexe est très favorable, comme en témoignent les énergies de liaisons calculées par Becquart et al [62] rapportées dans la [section II.2.3.3.2](#). L'énergie de liaison d'une lacune *v* au complexe *He.nv* augmente lorsque le nombre *n* de lacunes augmente ;

Ainsi l'augmentation de la fluence d'implantation doit favoriser la formation de complexes *He.nv* ( $n \geq 2$ ). Les pièges de types *He.nv* ( $n = 1 \text{ à } 4$ ) sont des pièges très profonds pour l'hélium. En outre, le

complexe  $He.nv$  est un piège d'autant plus profond que la taille du cluster est grande (i.e.  $n$  grand), comme le montre les énergies de liaisons de l'hélium dans le complexe  $He.nv$  ( $n= 1$  à  $4$ ) [62]. L'énergie de liaison d'un atome d'hélium du complexe  $He.nv$  augmente lorsque le nombre  $n$  de lacunes augmente.



L'hélium piégé dans les complexes  $He.nv$  ( $n \geq 2$ ) ne pourra donc migrer (et a fortiori être relâché) par le mécanisme de dissociation que si l'énergie thermique est suffisante pour induire la dissociation de l'hélium de ces complexes  $He.nv$  ( $n \geq 2$ ), i.e. à une température au-delà de la température de dissociation du complexe  $He.v$ , soit au-delà de 1520 K [86]. L'augmentation de la fluence d'implantation va donc augmenter la fraction de complexes  $He.nv$  pour  $n \geq 2$  créés pendant l'implantation et donc augmenter la température où les atomes d'hélium peuvent se libérer de leur piège et donc migrer.

De plus, pendant le recuit post-implantation, les lacunes créées par implantation deviennent mobiles vers 473 K (voir § III.2.2.3). Elles vont alors s'agglomérer pour former simultanément des amas lacunaires  $nv$  et des complexes  $xHe.nv$ . En comparant les énergies de liaison d'une lacune respectivement avec des complexes de type  $nv$  ou  $He.nv$  (voir § I.2.3.3.3), les simulations numériques montrent que la formation de complexes  $He.nv$  est plus favorable que la formation de  $nv$ . Ceci suggère que l'agglomération des lacunes va favoriser la croissance des complexes contenant de l'hélium. La croissance des complexes  $He.nv$  et donc l'augmentation du piégeage des héliums va être d'autant plus grande que la concentration en lacunes mobiles entourant les  $He.v$  initialement présents est grande. Les mesures de désorption en fonction de la température laissent penser qu'à la fluence de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , une grande fraction des atomes d'hélium est piégée dans des complexes  $He.v$  simples qui se dissocient vers 1520 K. En revanche, à plus haute fluence, les atomes d'hélium ne se désorbent pas jusqu'à 2173 K. Il semble donc que l'agglomération des monolacunes (présentes en très grand nombre) augmente le piégeage des atomes d'hélium.

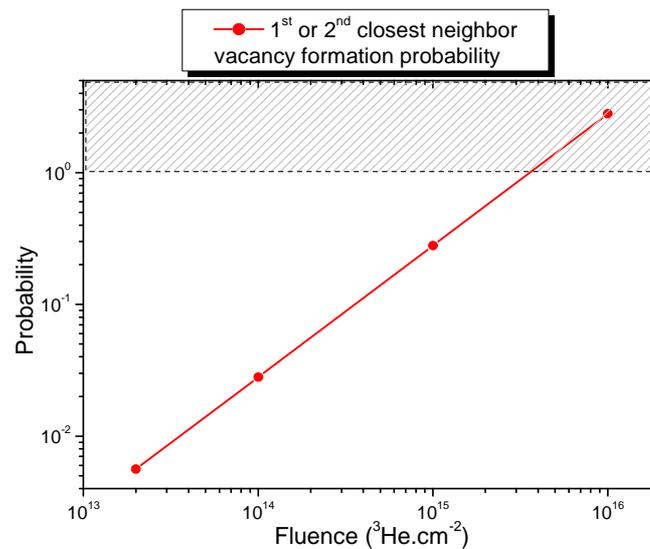


Figure 100 : Probabilité de formation d'une monolacune de tungstène dans un site de premier ou second voisin, par rapport à une lacune précédemment créée, par le « dernier » ion incident d'une implantation  ${}^3\text{He}$  60 keV en fonction de la fluence d'implantation. Représentation construite à partir des données calculées avec le logiciel SRIM.

Les observations expérimentales, ainsi que les discussions menées jusqu'alors, conduisent à remettre en question les conclusions d'un papier expérimental proposées par Picraux et Vook en 1974 [85]. Dans une étude détaillée et minutieuse par analyse par faisceau d'ions, les auteurs ont tenté d'identifier les sites de localisation de l'hélium après implantation à 60 keV à des fluences de l'ordre de  $10^{14}$  à  $10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$ . L'interprétation des données proposées par Picraux et Vook les amènent à suggérer que les atomes d'hélium sont majoritairement piégés dans des monolacunes contenant plusieurs atomes d'hélium, notamment  $3\text{He}\cdot\text{v}$ . Or nos données de désorption d'hélium, pour la même gamme de fluence et à la même énergie d'implantation, ne montre pas de stade de désorption de l'hélium en dessous de 1580 K, c'est-à-dire en-dessous de la température de dissociation du complexe hélium-lacune simple  $\text{He}\cdot\text{v}$ . De ce fait, l'hypothèse du piégeage multiple d'atomes d'hélium dans des monolacunes semble peu probable au regard de nos résultats expérimentaux (et de leur interprétation grâce aux résultats théoriques).

A titre de perspectives, la technique expérimentale employée par Picraux et Vook, à savoir la *RBS-C* (*Channeling Rutherford Backscattering*) couplée à la *NRA*, est disponible au CEMHTI. Il serait donc pertinent d'envisager de réaliser des expérimentations similaires. Ceci pourrait permettre, sous réserve de réaliser des expérimentations plus détaillées que celles présentées par Picraux et Vook, d'identifier la nature des sites de piégeage de l'hélium après implantation.

## 2.4. Evolution des défauts d'implantation et nucléation de bulles

Les échantillons implantés à la fluence de  $10^{16} \text{cm}^{-2}$  ont été caractérisés par PAS et l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température est présentée dans cette section. La [figure 101](#) présente les courbes des caractéristiques  $S(E)$  et  $W(E)$  de ces échantillons. Les données expérimentales ont été simulées par des modèles en couches homogènes en fonction de la profondeur grâce au logiciel VEPFIT. L'ensemble des échantillons implantés a été modélisé par une structure à 3 couches homogènes (3 couches + surface). Les résultats des caractéristiques d'annihilation obtenues par ajustement avec le logiciel VEPFIT sont donnés dans le

[tableau 26](#). Pour obtenir des modélisations convenables, certaines valeurs ont du être fixées durant l'ajustement des données expérimentales (voir notes du

[tableau 26](#) ). Les profils de caractéristiques d'annihilation  $S$  en fonction de la profondeur (issus de la modélisation) sont présentés dans la [figure 102](#). Pour identifier la nature des défauts présents dans chaque couche modélisée, les points  $S(W)$  de chaque couche ont été représentés sur le diagramme  $S(W)$  ([figure 103](#)) par un symbole distinct (ces derniers sont les mêmes pour la [figure 102](#)).

Les profils des caractéristiques d'annihilation en profondeur ([figure 102](#)) montrent d'abord que la couche profonde, dite couche « bulk », atteint un niveau proche de l'échantillon vierge quelle que soit la température de recuit. La frontière de cette couche est au maximum à  $283 \pm 25$  nm sous la surface. Donc au-delà de cette profondeur, le réseau du tungstène n'a pas été affecté par l'implantation d'hélium, ni par le recuit post-implantation. De plus, pour des recuits jusqu'à 1873 K, les valeurs  $S(W)$  de la couche « bulk » sont identiques à l'échantillon vierge à moins de 1 %. **Ceci montre qu'au-delà de la profondeur de  $\sim 280$  nm, le matériau n'a pas subi de modification détectable en PAS jusqu'à 1873 K. L'hélium n'a donc de toute évidence pas migré en profondeur dans l'échantillon au moins jusqu'à la température de recuit de 1873 K.**

**Après implantation**, le profil  $S(E)$  (resp.  $W(E)$ ) des données brutes ([figure 101](#)) est décroissant (resp. croissant). Les valeurs  $S(W)$  des deux couches intermédiaires qui modélisent cet échantillon entre 0 et  $\sim 250$  nm (symboles carrés vide et plein, [figure 102](#) et [figure 103](#)) sont légèrement en dessous de la droite  $D'_1$ , caractéristiques des monolacunes de tungstène. Ceci s'interprète comme la présence dans l'échantillon d'un mélange de monolacunes  $v$  et de complexes hélium-lacunes  $xHe.nv$ . Vu la proximité entre les points représentatifs des couches modélisées avec la droite  $D'_1$ , les complexes  $xHe.nv$  détectés ont a priori un rapport hélium sur lacunes  $x/n$  relativement bas. Il pourrait s'agir de complexes de très petite taille ( $n \approx 1$ ). Ainsi les caractéristiques d'annihilation moyennes détectées sont très proches de celles de la monolacune, qui est vraisemblablement l'entité majoritairement détectée. **Après implantation, l'analyse PAS révèle la présence de monolacunes et de complexes hélium-lacunes de très petite taille. En outre, aucun indice ne montre la détection de défauts lacunaires étendus (type bulle).**

**A 1873 K et 2173 K**, les profils  $S(E)$  et  $W(E)$  s'écartent largement du profil après implantation. Le niveau global des courbes  $S(E)$  augmente et  $W(E)$  diminue et, sur le diagramme  $S(W)$  ([figure 101](#)), les points s'écartent de la droite  $D'_1$  et sont nettement au-dessus de la droite  $D'_1$ , d'autant plus que la

température de recuit est élevée. L'évolution observée traduit l'augmentation manifeste du volume des défauts dans l'échantillon. A 2173 K, le point S(W) de la couche entre 60 et 210 nm (symbole rond plein, [figure 102](#) et [figure 103](#)) atteint une valeur de S (resp. W) très élevée (resp. très basse). Il y a donc une forte croissance de la taille des complexes hélium-lacune entre 1873 K et 2173 K. **Ainsi au –delà de 1873 K, il y a manifestement eu création de bulles ou de cavités dans l'échantillon.** Pour les deux échantillons, les couches où apparaissent les bulles (symboles en étoile et rond pleins, [figure 102](#) et [figure 103](#)) sont situées entre ~40 nm et 215 nm en profondeur et sont donc centrées sur le pic d'implantation des ions hélium calculé par SRIM ([figure 102.b](#)).

**A 1573 K**, le profil S(E) est toujours décroissant et reste proche du profil de l'échantillon tel qu'implanté. Pour les énergies inférieures à 8 keV, le profil S(E) est en dessous du profil de l'échantillon tel qu'implanté.

Dans la zone en proche surface (entre 0 et 50 nm), là où le rapport hélium sur dpa est relativement faible ([figure 97](#)), le niveau correspondant de S (resp. W) a légèrement décri (resp. augmenté) par rapport au niveau de l'échantillon tel qu'implanté. Ceci laisse penser qu'une partie des défauts d'implantation créés dans cette zone ont été éliminés (par un mécanisme similaire à l'élimination des défauts d'implantation décrit dans le chapitre précédent). A contrario, dans la couche correspondant à une profondeur entre ~100 et 250 nm, le niveau de S est légèrement plus élevé que sur l'échantillon tel qu'implanté. **L'agglomération très limitée des complexes HeV et des lacunes a déjà commencée à se produire à 1573 K et est détectée en DB-PAS.**

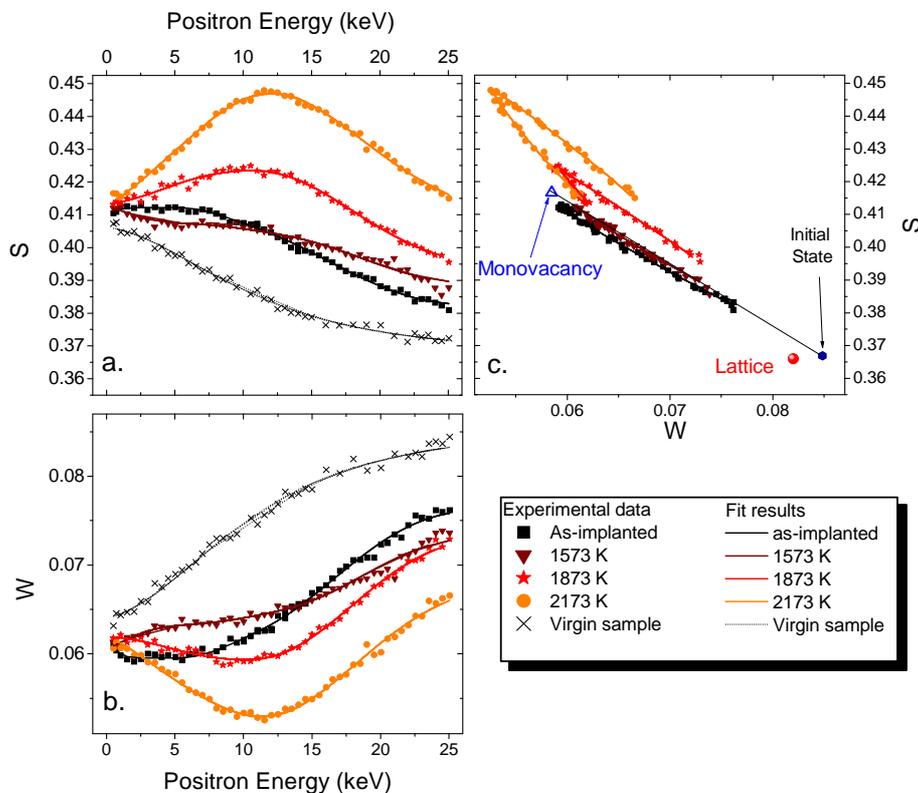


Figure 101 : Evolution des caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur les échantillons de tungstène implantés en  $^3\text{He}$  à 60 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  en fonction de la température de recuit (post-implantation) entre

l'ambiante et 2173 K. a) Fraction d'annihilation avec des électrons de faible moment  $S$  en fonction l'énergie incidente  $E$  des positons. b) Fraction d'annihilation avec des électrons de fort moment  $W$  en fonction de  $E$ . c)  $S$  en fonction de  $W$ .

Tableau 26 : Caractéristiques d'annihilation simulées par le logiciel VEPFIT sur les échantillons de tungstène implantés en  $^3\text{He}$  à 60 keV à la fluence de  $10^{16}$  He.cm $^{-2}$  et recuits post-implantation entre l'ambiante et 2173 K. L $_i$  représente la longueur de diffusion effective des positons dans la couche correspondante, et dL $_i$ , l'incertitude associée. La valeur B représente la profondeur de la frontière de la couche considérée, et dB, l'incertitude associée. Les symboles renvoient aux symboles utilisés pour représenter chaque couche dans les figures ci-dessus et ci-dessous.

Résultats d'ajustement [VEPFIT]																				
Caractéristiques des échantillons		Surface		Couches intermédiaires								Profondeur (Type de symbole : □)								
				Couche 1 (Type de symbole : □)				Couche 2 (Type de symbole : ■)												
Symbole	Temp. (K)	S	W	S	W	L+	dL+	B	dB	S	W	L+	dL+	B	dB	S	W	L+	dL+	
						(nm)	(nm)	(nm)	(nm)			(nm)	(nm)	(nm)	(nm)			(nm)	(nm)	
Vierge	✕	-	0,4063	0,0639												0,3680	0,0853	99	5	
Implantés	■	R.T.	0,408 <sup>£</sup>	0,062 <sup>£</sup>	0,4120	0,0607	1	1	71	15	0,3990	0,0667	20 <sup>\$</sup>	10 <sup>\$</sup>	218	15	0,3640	0,0885	99*	-
	▼	1573	0,4130	0,0604	0,4069	0,0634	7	3	98	25	0,4012	0,0660	20 <sup>\$</sup>	10 <sup>\$</sup>	283	25	0,3682	0,0847	99*	-
	★	1873	0,413 <sup>£</sup>	0,0619 <sup>£</sup>	0,4170	0,0613	19	15	24	15	0,4252	0,0588	20 <sup>\$</sup>	10 <sup>\$</sup>	223	20	0,3712	0,0850	99*	-
	●	2173	0,413 <sup>£</sup>	0,0619 <sup>£</sup>	0,4360	0,0546	22	10	59	20	0,4551	0,0508	20 <sup>\$</sup>	10 <sup>\$</sup>	210	20	0,3810	0,0808	130	20

Notes :

- L'incertitude absolue sur les valeurs modélisées S et W est systématiquement inférieure ou égale à 0.001
- (\*) La longueur de diffusion effective, dans la couche profonde (bulk), a été fixée à la valeur (99 nm) de cette même couche dans l'échantillon vierge (non implanté). *Quelles qu'aient été les conditions d'ajustement, la zone « bulk » a toujours été trouvée à une profondeur supérieure à 210 nm, i.e. au-delà de la zone endommagée par les ions. Cette couche n'a donc pas été perturbée par l'implantation et il est justifié de lui assigner la même longueur de diffusion des positons que l'échantillon vierge.*
- (\$) La longueur de diffusion dans la couche 2 a été fixée à 20 nm. Cette valeur correspond à la longueur de diffusion obtenue dans la région des traces d'ions  $^3\text{He}$  de 800 keV pour un niveau de DPA équivalent à la situation étudiée. Pendant l'ajustement, on a fait varier cette valeur entre 10 nm et 30 nm et les écarts obtenus sur les autres valeurs ont servi à déterminer les incertitudes.
- (£) Valeur fixée pour éviter la divergence de la modélisation

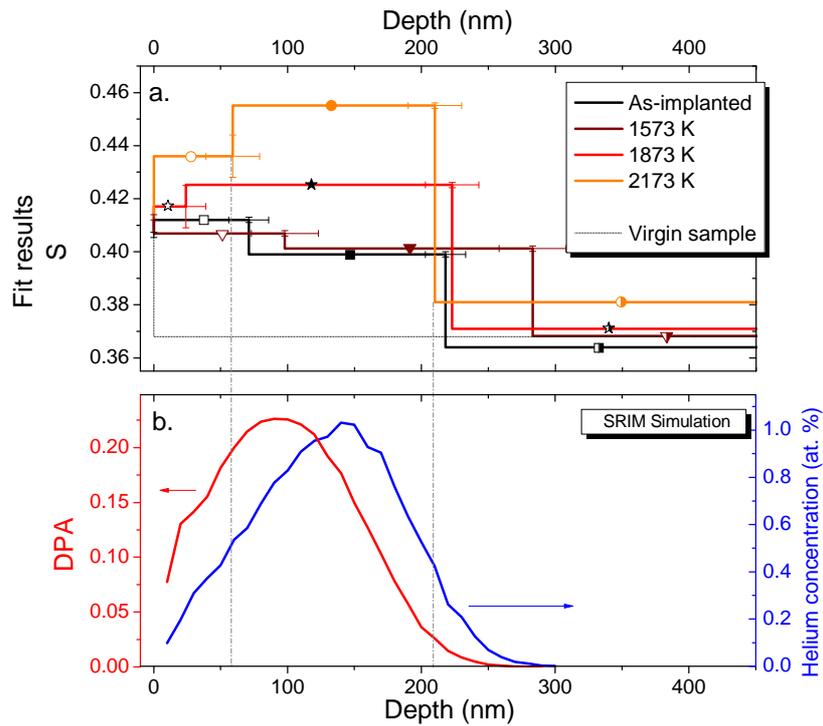


Figure 102 : a) Evolution du profil en profondeur des caractéristiques d'annihilation S (issues des simulations du logiciel VEPFIT) des échantillons de tungstène implantés en  $^3\text{He}$  à 60 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les symboles représentés sur chaque couche rappellent les symboles utilisés dans la représentation S(W) de chaque couche de la figure 103 b) Profil en profondeur des atomes d'hélium implantés et des défauts créés par implantation.

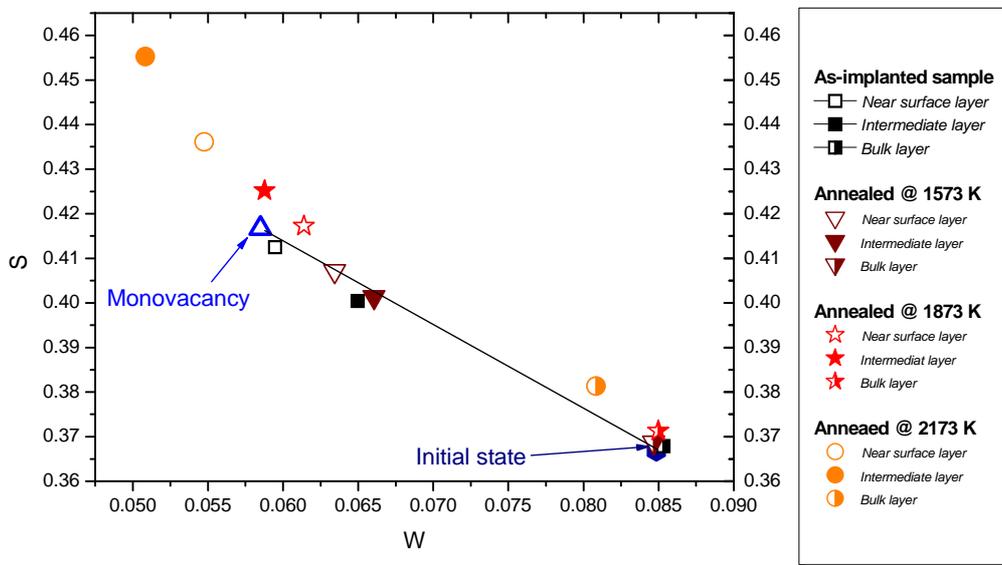


Figure 103 : Diagramme S(W) des caractéristiques d'annihilation des couches modélisées pour chaque échantillon de tungstène implanté en  $^3\text{He}$  60 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les coordonnées des points présentés ici correspondent aux valeurs S et W du

tableau 26. Les symboles de chaque couche sont identiques aux symboles utilisés dans la figure 102.

## 2.5. Conclusion

Cette section sur l'étude de l'hélium implanté à une énergie moyenne dans des échantillons initialement vierges de défauts a notamment permis de mettre en évidence des caractéristiques importantes de la migration et du piégeage de l'hélium. Les atomes d'hélium sont totalement piégés dès leur implantation. Les sites majoritaires de piégeage de l'hélium semblent être les défauts lacunaires créés pendant l'implantation.

De plus, l'augmentation de la fluence d'implantation (au-delà de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> à  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>) induit une très forte réduction du relâchement d'hélium pendant un recuit, voire son inhibition totale. Lorsqu'il y a relâchement, celui-ci débute à partir de ~1580 K et est attribué à la dissociation des atomes d'hélium piégés dans des monolacunes de tungstène, sous la forme de complexes hélium-lacune simple *He.v*. Ces observations montrent également que la migration de l'hélium se fait principalement par la dissociation des complexes *He.v* puis la migration de He en interstitiel.

Dans les conditions où l'hélium est fortement piégé (haute fluence), l'analyse par *PAS* a montré que le matériau n'a pas subi de modification (détectable pas *PAS*) au-delà de la profondeur maximale des ions <sup>3</sup>He prévue par SRIM. Le suivi en température de caractéristiques d'annihilation montre une agglomération très limitée des complexes *xHe.nv* à 1573 K. A 1873 K, les résultats suggèrent la formation de bulles, dont la croissance se poursuit jusqu'à 2173 K.

En perspectives, des analyses complémentaires par *RBS-C* et *NRA* permettraient d'apporter des réponses sur la configuration des sites de piégeage de l'hélium après l'implantation et en fonction de la fluence d'implantation.

En outre, il serait particulièrement intéressant de coupler les observations *DB-PAS* à des observations systématiques en microscopie électronique à transmission afin d'apporter des informations sur la distribution en taille des bulles détectées au-delà de 1573 K.

### 3. Comportement de l'hélium implanté à haute énergie

Les résultats précédents sur les implantations à moyenne énergie ont permis de dépeindre les mécanismes de piégeage et de migration de l'hélium en fonction de la fluence d'implantation et pour des conditions où la proportion entre l'hélium implanté et les défauts créés reste constante.

Cette section a porté sur l'investigation des processus de migration et de précipitation de l'hélium en couplant des analyses NRA et des observations de microscopie électronique à transmission (TEM). L'influence de la fluence d'implantation ayant été observée dans la section précédente, ce paramètre a été fixé. De plus, pour se placer dans des conditions optimales de détection pour les deux techniques utilisées, il a fallu travailler à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et à relativement haute énergie (500 à 850 keV). L'investigation s'est axée sur l'étude de l'influence du niveau de défauts, et de la microstructure sur le comportement de l'hélium.

#### 3.1. Conditions expérimentales

##### 3.1.1. Échantillons

Deux lots différents ont été utilisés dans cette étude. D'une part, le premier lot est constitué d'échantillons polis mais non recuits, appelés laminés, qui contiennent une grande quantité de défauts natifs introduits dans le matériau pendant la préparation (laminage, découpage, polissage...). D'autre part, le second lot se compose d'échantillons vierges (préalablement recuits à 1873 K/1h/sous vide). De part les différents traitements de préparation qu'ils ont subis, les échantillons de chaque lot présentent une microstructure très différente. Le paragraphe suivant présente les résultats des analyses qui permettent de caractériser la microstructure des échantillons.

##### 3.1.1.1. Échantillons laminés

Les observations au microscope électronique à balayage de ces échantillons montrent que la surface de l'échantillon est fortement endommagée. L'observation des échantillons tel qu'implantés a permis de déterminer la microstructure des échantillons. La microstructure est fortement texturée dans la direction du laminage. Les grains (figure 104) sont relativement petits et ont une forme très allongée dans la direction parallèle à la surface de l'échantillon. La taille moyenne des grains dans la direction perpendiculaire à la surface (ligne noire) est de  $154 \pm 56 \text{ nm}$  (figure 104). En outre, les clichés de l'échantillon tel qu'implanté ne permettent pas d'identifier de motif qui pourraient être attribué aux défauts d'implantation ou à la présence d'hélium (bulles, cavités,...). De plus, ces échantillons n'ont pas subi de traitement thermique ni avant, ni après implantation. La microstructure observée est représentative de l'état des échantillons laminés avant implantation.

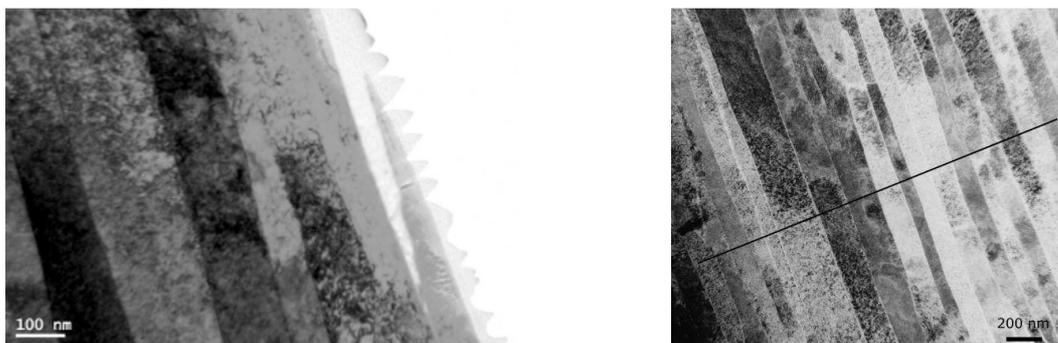


Figure 104 : Clichés de Microscopie Electronique à Transmission réalisés sur un échantillon non recuit et implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . La ligne noire représente la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

### 3.1.1.2. Echantillons vierges

L'état et la qualité des échantillons après recuit à 1873 K pendant 1h sous vide ont été discutés en détails dans la [section III.1.2](#). Ces échantillons ont une microstructure à gros grains (taille moyenne supérieure à 14  $\mu\text{m}$ ) et peuvent être considérés, en termes de spectroscopie d'annihilation des positons, comme vierges de défaut.

**Finalement, ces deux lots d'échantillons sont très différents et leur comparaison va permettre d'étudier l'effet de la microstructure, des joints de grains et des défauts natifs sur le comportement thermique de l'hélium dans le tungstène.**

### 3.1.2. Implantations et caractérisations

Les deux lots d'échantillons (vierges et laminés) ont été implantés avec des ions  $^3\text{He}$  de 500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  sur l'accélérateur Van de Graaff du CEMHTI Cyclotron. Le flux d'implantation moyen est de l'ordre de  $3 \times 10^{12} \text{ ion/cm}^2/\text{s}$ .

Ensuite, des échantillons initialement vierges ont été implantés conjointement avec des ions  $^4\text{He}$  et des ions lourds afin d'introduire, en même temps que les ions hélium, un fort niveau de dommage. Les conditions d'implantations de l'hélium ont été choisies pour être les plus proches possibles de celles mentionnées ci-dessus. Cependant, les implantations simultanées ont été réalisées sur la plateforme d'accélérateurs JANNUS de Saclay sur laquelle seules des implantations en  $^4\text{He}$  (et non  $^3\text{He}$ ) étaient disponibles. Il a été montré par Robinson et al en 1981, que les implantations d'ions  $^3\text{He}$  ou  $^4\text{He}$  n'induisent pas de différences majeures [128] sur le profil d'implantation et la distribution des déplacements atomiques. L'énergie d'implantation était de 850 keV pour une fluence d'implantation de  $10^{16} \text{ He/cm}^2$ . Simultanément, les échantillons ont été implantés avec des ions lourds  $\text{Fe}^{5+}$  de 10 MeV à la fluence de  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

Les profils d'implantation et de dommages créés par les implantations ont été calculés avec le logiciel SRIM. Les profils d'implantation des ions et les profils de défauts sont rassemblés sur la [figure 105](#).

- Les simulations de l'implantation en  $^3\text{He}$  à 500 keV ([figure 106](#)) montrent que l'hélium est implanté à une profondeur moyenne de 780 nm et que le maximum de concentration en hélium atteint  $\sim 0,6 \text{ at\%}$ . Le niveau de dommage créé par l'implantation atteint au maximum 0,15 dpa à la profondeur de 700 nm.
- L'implantation en  $^4\text{He}$  à 850 keV conduit à une concentration maximale en  $^4\text{He}$  de 0,4 at%, à la profondeur de  $\sim 1200 \text{ nm}$  et un niveau de dpa maximal de 0,2 dpa.
- Les ions lourds  $\text{Fe}^{5+}$  implantés à 10 MeV s'implantent à une profondeur moyenne de 1800 nm et engendrent un niveau de dommage de l'ordre de 4 dpa à la profondeur de 1200 nm

L'ensemble de ces conditions d'implantation et l'état initial des échantillons sont résumés dans le [tableau 27](#).

Après implantation, la distribution d'hélium en profondeur des échantillons implantés en  $^3\text{He}$  a été caractérisée par NRA sur l'accélérateur Van de Graaff du CEMHTI et certains échantillons ont été observés par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) au CRPP, de l'Institut Paul SCHERRER (PSI) en Suisse. Les échantillons ont été caractérisés tels qu'implantés et après recuit à 1473 K, 1773 K et 2073 K. Le [tableau 28](#) récapitule les caractérisations disponibles sur les différents lots d'échantillons.

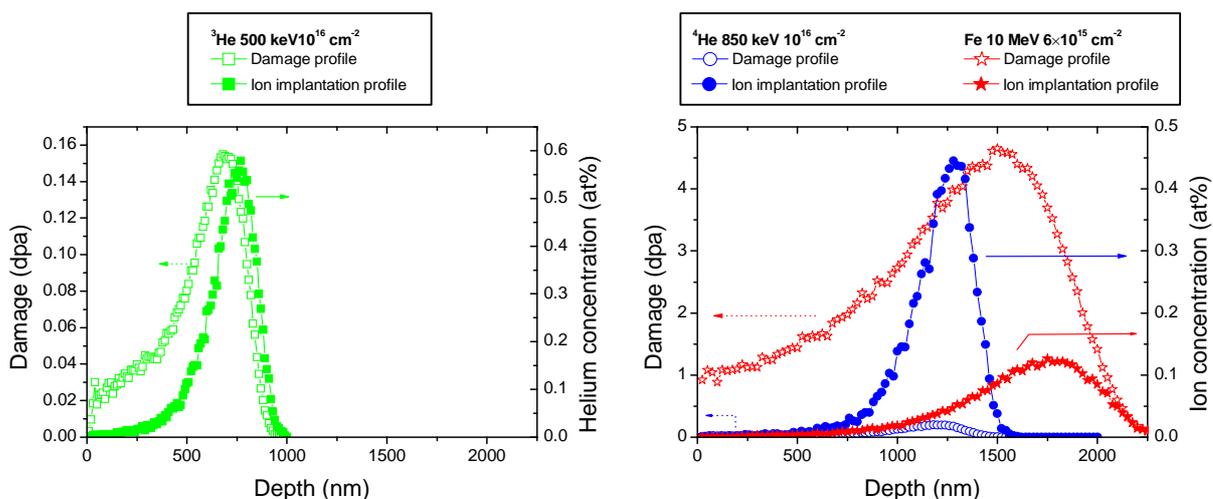


Figure 105 : Comparaison du profil théorique (calculés par SRIM) des dommages créés par implantation d'ion  $\text{Fe}^{5+}$  10 MeV à  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et du profil d'implantation des ions  ${}^4\text{He}$  850 keV à  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  dans le tungstène.

Tableau 27 : Tableau récapitulatif des conditions d'implantations investiguées dans cette section.

Préparation	Implantation d'hélium	Implantation aux ions lourds	Qualification du niveau de dommage et/ou de la microstructure	Ratio He / dpa
Laminé	${}^3\text{He}$ 500 keV $10^{16} \text{ cm}^{-2}$	-	Défauts natifs et joints de grains	? (*)
Recuit à 1873 K/1h/sous vide	${}^3\text{He}$ 500 keV $10^{16} \text{ cm}^{-2}$	-	DPA <sup>+</sup> (0,15 dpa @ 700 nm)	~0,04
Recuit à 1873 K/1h/sous vide	${}^4\text{He}$ 850 keV $10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$\text{Fe}^{5+}$ 10 MeV $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	DPA <sup>+++</sup> (4,5 dpa @ 1200 nm)	~0,001

Note : (\*) Dans le cas des échantillons laminés (non recuits avant implantation), la concentration en défauts natifs ne peut pas être évaluée, et donc a fortiori pas le rapport He / dpa.

Tableau 28 : Résumé des caractérisations disponibles pour les échantillons de chaque lot en fonction de la température de recuit APRES implantation.

	Tel qu'implanté	Recuit à 1473 K	Recuit à 1773 K	Recuit à 2073 K
He + (défauts natifs & joints de grains)	NRA TEM	NRA	NRA TEM	-
He + DPA <sup>+</sup>	NRA	-	NRA TEM	NRA
He + DPA <sup>+++</sup>	TEM	TEM	TEM	-

## 3.2.Résultats

### 3.2.1. Distribution d'hélium en profondeur mesurée par NRA

#### 3.2.1.1. Echantillons d'état initial laminé

##### Distribution initiale

L'échantillon poli mais non recuit (laminé) implanté en  $^3\text{He}$  500 keV a été analysé en NRA afin de déterminer le profil d'hélium en profondeur juste après implantation. Ce profil mesuré expérimentalement après l'implantation est comparé au profil théorique calculé par SRIM (figure 106). Le maximum du pic d'hélium déterminé expérimentalement se situe à  $\sim 780$  nm et la concentration maximale en hélium est de 0,41 at%. Le profil expérimental s'étend jusqu'à  $\sim 1200$  nm. Il est sensiblement plus étalé que le profil théorique et par conséquent la concentration maximale mesurée est plus faible que la concentration maximale théorique. La quantité totale d'hélium effectivement contenue dans l'échantillon est déduite du calcul de l'intégrale du profil expérimental. Elle s'élève à  $(9,85 \pm 0,3) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Cette valeur est identique, aux incertitudes de mesures près, à la fluence introduite dans l'échantillon et indique qu'il n'y a pas eu de relâchement d'hélium pendant l'implantation. **Par conséquent, il semble que les atomes d'hélium soient piégés dès l'implantation.**

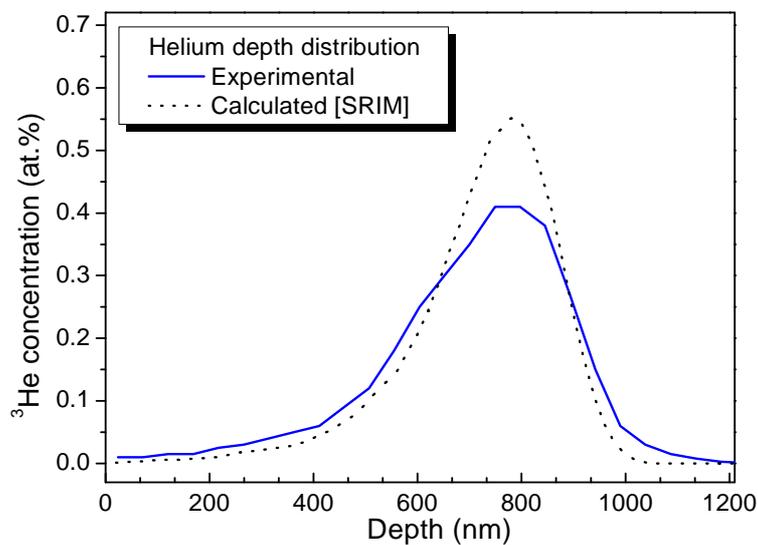


Figure 106 : Distribution d'hélium en profondeur mesuré expérimentalement sur un échantillon de tungstène poli mais non recuit, implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  par Analyse par Réaction Nucléaire, comparé à la distribution en profondeur prévue par le logiciel SRIM.

### Evolution de la distribution d'hélium en fonction de la température

Le premier échantillon a été recuit à 1473 K pendant 70 minutes sous vide. Le profil d'hélium en profondeur (figure 107.a) est quasiment identique à celui mesuré juste après implantation. Il n'a pas subi d'élargissement ni vers la surface, ni vers le volume de l'échantillon. **Après recuit à 1473 K, il n'y a donc pas de migration de l'hélium à longue distance.**

Le second échantillon a été recuit à 1773 K pendant 60 min sous atmosphère contrôlée d'Ar & H<sub>2</sub>. Le profil d'hélium en profondeur est présenté sur la figure 107.b. La quantité totale d'hélium mesurée est toujours égale, aux incertitudes près, à celle initialement introduite. Cependant, une surconcentration d'hélium est observable autour de la profondeur de 800 nm, ce qui correspond au pic d'implantation de l'échantillon tel qu'implanté. A contrario, la concentration en hélium diminue dans les zones adjacentes de cette surconcentration sur ~200 nm. **L'évolution du profil montre qu'une partie de l'hélium, située de part et d'autre du pic de surconcentration, migre sur une courte distance (< 200 nm) pour se concentrer au niveau du pic d'implantation.**

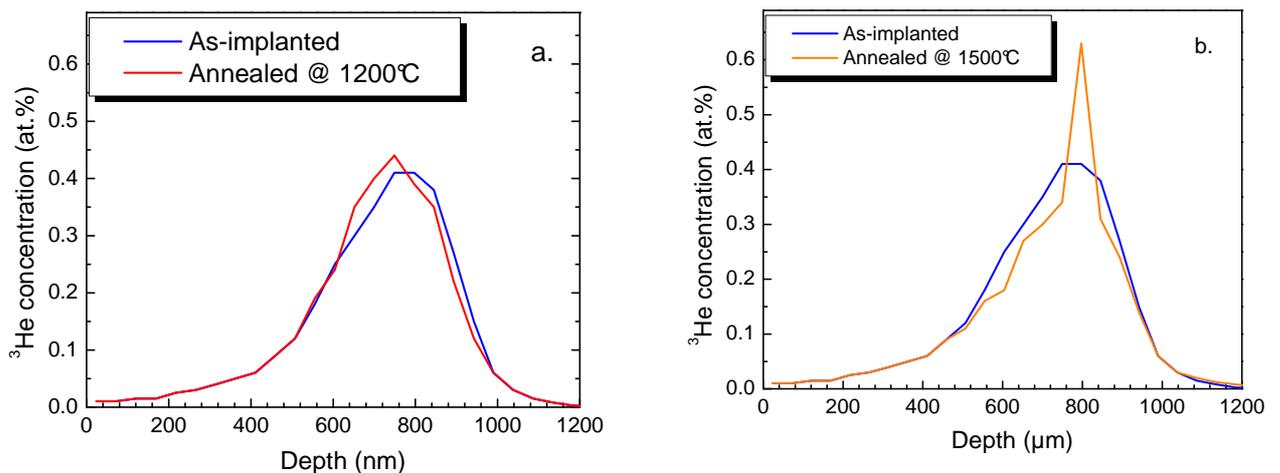


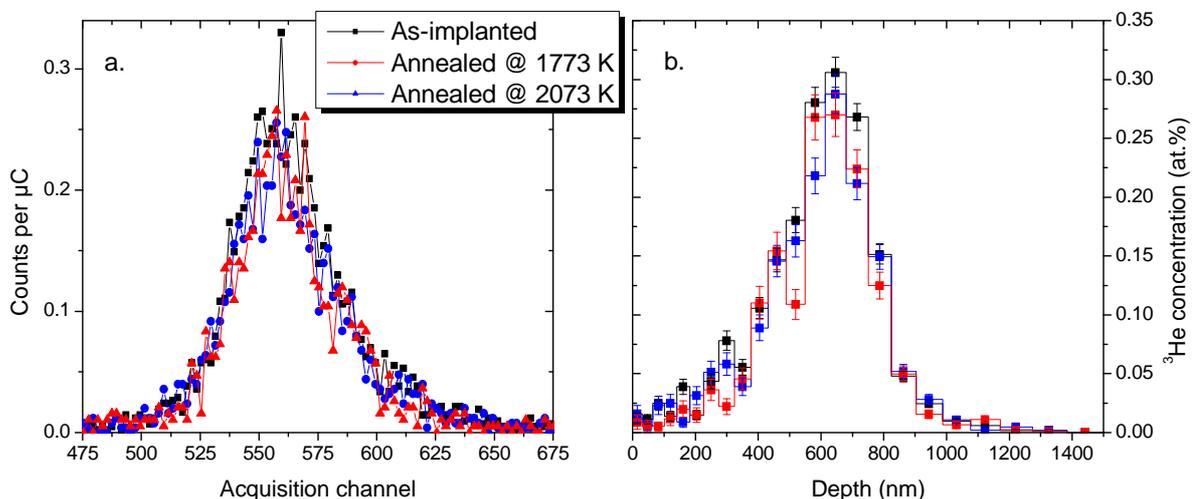
Figure 107 : Profil d'hélium en profondeur mesuré sur un échantillon de tungstène (poli mais non recuit avant implantation) implanté en <sup>3</sup>He 500 keV à la fluence de 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. a) recuit APRES implantation à 1473 K pendant 70 min sous vide. b) recuit APRES implantation à 1773 K pendant 60 min sous Ar & H<sub>2</sub>. Dans chaque cas, le profil est comparé au profil juste après implantation.

### 3.2.1.2. Echantillons d'état initial vierge

Les échantillons initialement vierges ont été recuits à 1773 K et 2073 K pendant 1h sous vide et la distribution d'hélium en profondeur a été caractérisée par NRA afin de suivre l'évolution du profil d'hélium en fonction de la température de recuit post-implantation.

La [figure 108.a](#) présente les spectres en énergie des particules alphas détectées lors de la mesure par NRA. Ces spectres ont été ajustés par modélisation afin d'obtenir la distribution d'hélium en profondeur ([figure 108.b](#)). Le maximum des distributions d'hélium en profondeur pour les trois échantillons se situe vers ~650 nm. Cette valeur est inférieure à la profondeur moyenne d'implantation mesurée sur les échantillons non recuits (laminées) implantés à 500 keV (paragraphe précédente). Il ne faut cependant pas accorder d'importance physique à ce décalage. En effet, lors de ces mesures, une erreur expérimentale est intervenue. Il y a donc un décalage absolu en énergie des spectres alphas mesurés. En revanche, la comparaison relative de ces trois mesures est possible et justifiée.

Les spectres en énergie des échantillons recuits sont similaires à celui de l'échantillon tel qu'implanté. Il n'y a pas de décalage ou d'élargissement significatif des spectres. Il n'y a pas non plus d'apparition de surconcentration comme c'est le cas sur les échantillons non recuits. Après recuit à 1773 K et 2073 K, **la distribution d'hélium en profondeur n'évolue pas. Il n'y a donc pas de migration à longue distance des atomes d'hélium dans ces échantillons qui ne contiennent à priori quasiment pas de défauts natifs. Dès leur implantation, les atomes d'hélium sont piégés dans les défauts lacunaires induits par l'implantation.**



**Figure 108 : Comparaison des distribution d'hélium en profondeur des échantillons de tungstène recuits avant implantation (1873 K) et implantés en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , en fonction de la température de recuit après implantation. a) Spectre en énergie des particules alphas détectées par Analyse par Réaction Nucléaire b) Modélisation de la distribution d'hélium en profondeur.**

**Finalemment, les mesures par *NRA* des distributions d'hélium après recuit montrent que, quelle que soit la microstructure initiale de l'échantillon, l'hélium n'exhibe pas de migration à longue distance après un recuit jusqu'à au moins 1773 K.**

**En outre, une modification du profil d'hélium est observée après recuit à 1773 K, lorsque l'échantillon contient initialement des défauts natifs et une grande densité de joints de grains. La modification du profil se traduit par l'apparition d'une surconcentration au niveau du pic d'implantation.**

### 3.2.2. Microscopie Electronique à Transmission : Distribution de bulles

#### 3.2.2.1. Echantillons d'état initial laminé

Afin de préciser l'origine de la surconcentration du profil d'hélium, l'échantillon recuit à 1773 K a été observé en *TEM*. La [figure 111](#) présente l'ensemble des clichés *TEM* de la zone d'intérêt entre la surface et la profondeur de  $\sim 1200$  nm. La zone explorée couvre une longueur d'environ  $10 \mu\text{m}$ . La structure lamellaire fortement texturée de l'échantillon tel qu'implanté a été partiellement reconstruite et n'est plus visible. Seuls quelques joints de grain sont visibles sur l'ensemble de la zone avec notamment un joint de grain quasi-continu situé à la profondeur de  $\sim 780$  nm. Sur ce joint de grain s'aligne un grand nombre de bulles de taille relativement grande ([figure 109](#)). D'autre part, un petit nombre de bulles ont été observés à l'intérieur des grains ([figure 110](#)).

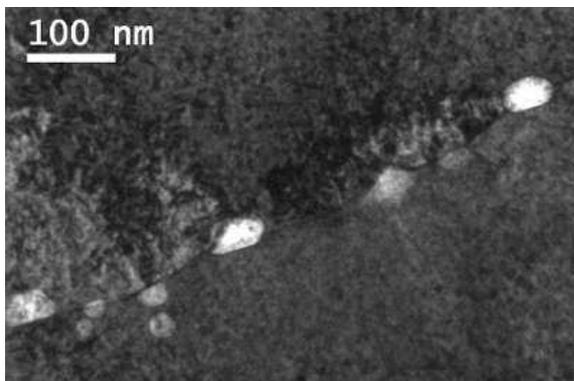


Figure 109 : Cliché de Microscopie Electronique à Transmission de bulles de forme ellipsoïde situées sur un joint de grain (intergranulaires) observées sur l'échantillon de tungstène implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation à 1773 K pendant 1h sous Ar & H<sub>2</sub>.

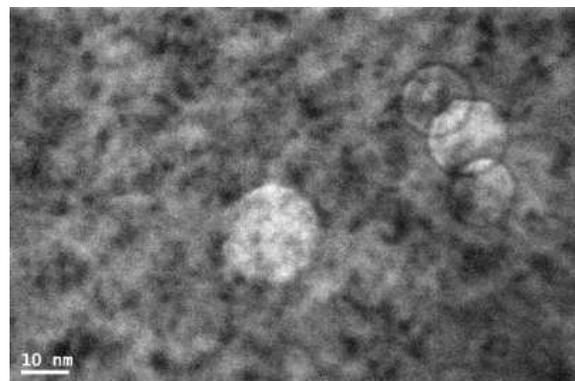


Figure 110 : Cliché de Microscopie Electronique à Transmission de bulles d'hélium à l'intérieure d'un joint de grain (intragranulaires) de forme sphérique observées sur l'échantillon de tungstène implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit après implantation à 1773 K pendant 1h sous Ar & H<sub>2</sub>.

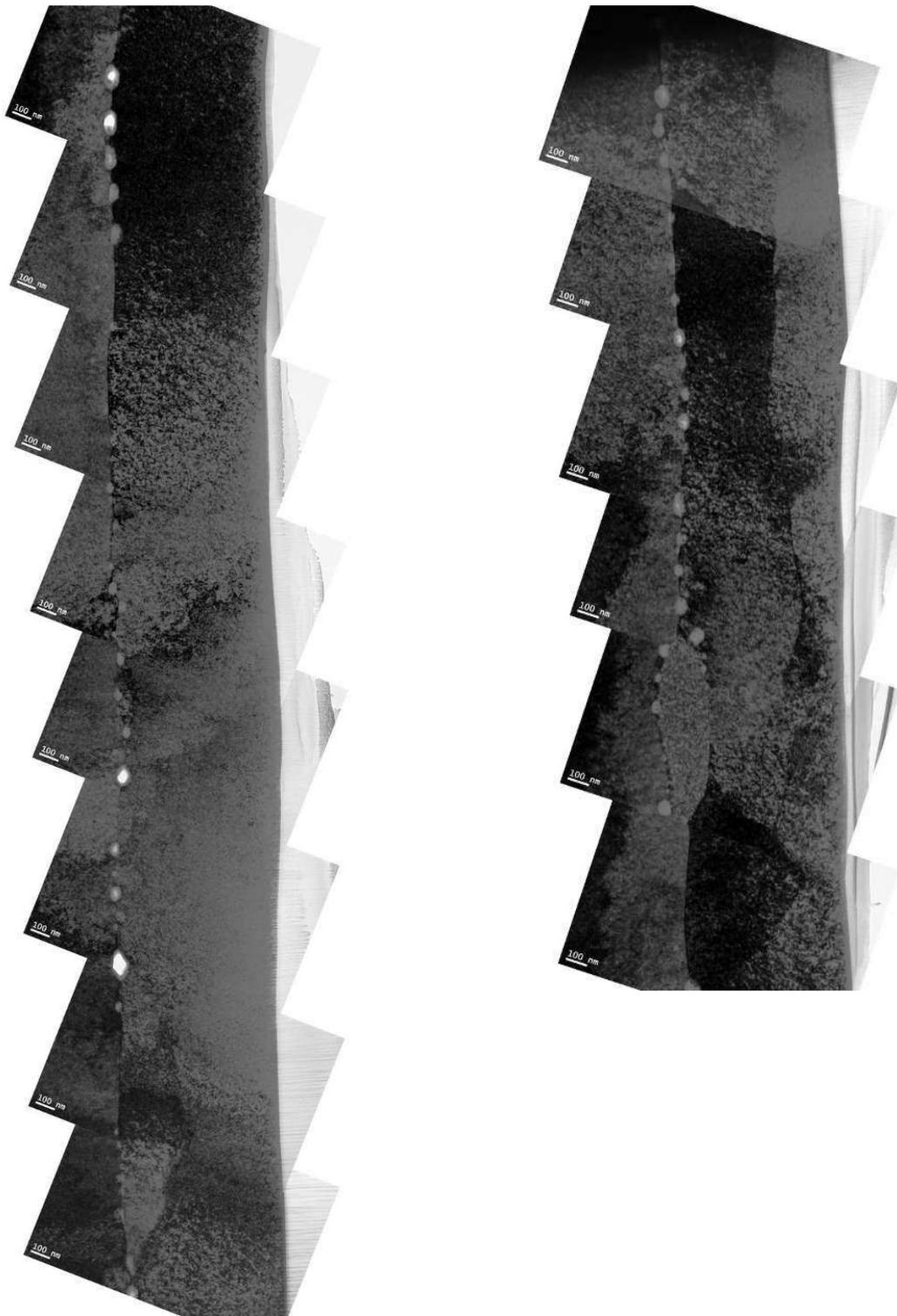


Figure 111 : Ensemble des clichés de Microscopie Electronique à Transmissions réalisés sur un échantillon de tungstène (poli mais non recuit avant implantation) implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation à 1773 K pendant 1h sous Ar &  $\text{H}_2$ .

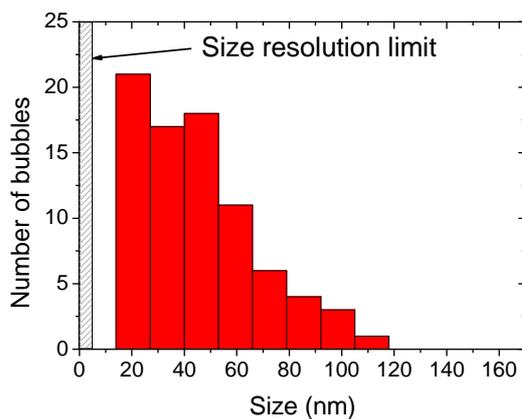
### Mesure de la distribution en taille et en profondeur des bulles

Les dimensions et la localisation en profondeur de chaque bulle discernable en TEM, c'est-à-dire d'un rayon supérieure à  $\sim 2$  nm, ont été mesurées. Les données statistiques sur l'ensemble de la population de bulles sont détaillées dans le [tableau 29](#). Les bulles intergranulaires (sur un joint de grain) ont une forme elliptique qui est caractérisée par un petit et un grand diamètre respectivement notés X et Y. Elles ont un rapport d'aspect moyen de 1,59 et leur grande dimension est systématiquement alignée le long d'un joint de grain. Leur dimension moyenne selon le grand rayon est de  $65 \pm 32$  nm. Les bulles intragranulaires sont de forme sphérique avec un diamètre moyen de  $20 \pm 5$  nm et sont donc nettement plus petites que les bulles situées sur un joint de grain. Les mesures de dimensions et de localisation de chaque bulle ont également permis de déterminer leur distribution en taille ([figure 112](#)) et en profondeur ([figure 113](#)).

**Tableau 29 : Données statistiques moyennes sur la population de bulles observées en Microscopie Electronique à Transmission sur l'échantillon de tungstène implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation à 1773 K.**

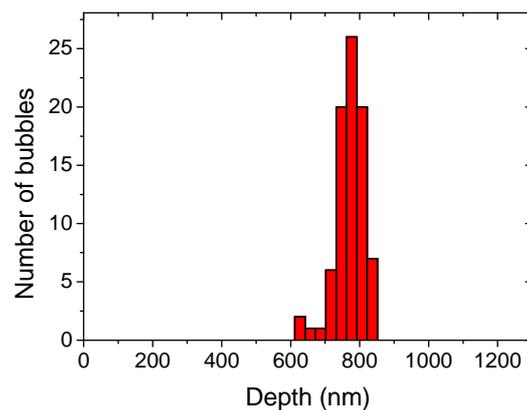
	Diamètre moyen					Profondeur			Rapport d'aspect R	Nombre de bulles
	X	Ecart type	Y	Ecart type	Incertitude de mesure	D	Ecart type	Incertitude de mesure		
	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm		
Inter-granulaire	41,8	16,6	64,9	31,9	3	764	40,5	15	1,59	66
Intra-granulaire	19,4	5,2	20,9	5,5	3	798	37,3	15	1,07	17
<b>MOYENNE</b>	<b>36,4</b>	<b>17,3</b>	<b>55,9</b>	<b>33,6</b>	<b>3</b>	<b>771</b>	<b>24,1</b>	<b>15</b>	-	<b>83</b>

Sur la distribution de la taille des bulles, aucune bulle de diamètre inférieur à 11 nm n'a été observée. Cette limite est nettement supérieure à la limite de résolution. Cependant, il n'est pas exclu que les conditions d'analyse et d'observation (conditions de diffraction et de focalisation) n'aient pas permis de mettre en évidence des bulles de petite taille.



**Figure 112 : Distribution en taille (diamètre).**

Des bulles observées en TEM sur l'échantillon (poli mais non recuit) implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation à 1773 K pendant 1h sous Ar & H<sub>2</sub>.



**Figure 113 : Distribution en profondeur.**

Les données expérimentales montrent que la majorité des bulles observées se trouvent sur un joint de grain. En effet, seulement un quart des bulles identifiées sont à l'intérieur d'un grain. **Les observations tendent à montrer que la création des bulles est plus efficace au niveau des joints qu'à l'intérieur des grains.**

### 3.2.2.2. Echantillons d'état initial vierge

Sur cette série d'échantillons, seul l'échantillon implanté et recuit à 1773 K a été observé par microscopie électronique à transmission. Des bulles sont visibles, avec un diamètre allant de 1 à ~10 nm, avec un diamètre moyen d'environ  $2,9 \pm 0,9$  nm (figure 114). Cependant, l'échantillon était légèrement trop épais pour permettre une exploration de la population de bulles vers la profondeur du matériau. **Ainsi, après recuit à 1773 K, l'hélium a précipité sous forme de bulles, de taille moyenne relativement petite.**

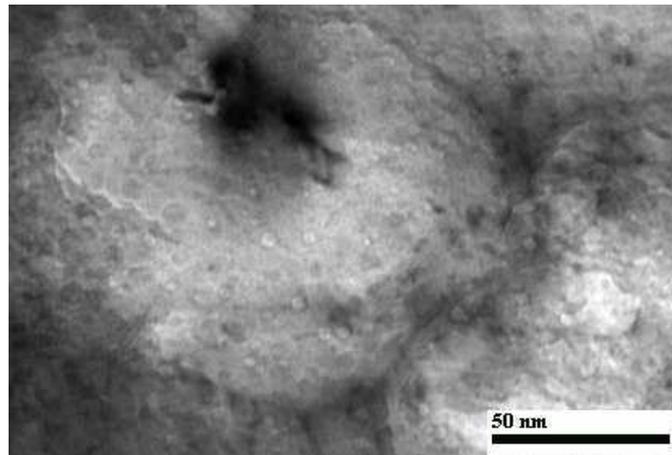


Figure 114 : Cliché de Microscopie Electronique à Transmission de l'échantillon de tungstène (préalablement recuit avant implantation à 1873 K/1h/sous vide) implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  et recuit après implantation à 1773 K pendant 1 h sous vide.

### 3.2.2.3. Implantation simultanée d'hélium et d'ions lourds

Ces échantillons ont été initialement recuits à 1873 K pendant 1 heure sous vide, et sont donc vierges. Ils ont été implantés simultanément avec des ions  $^4\text{He}^+$  de 850 keV et des ions lourds  $\text{Fe}^{5+}$  10 MeV. Le but de cette double implantation était d'investiguer le comportement de l'hélium introduit simultanément avec un fort niveau d'endommagement du matériau.

L'échantillon tel qu'implanté (figure 115.a) présente des motifs de très fort contraste sans forme bien définie et qui ne change pas lorsque la focalisation du microscope est modifiée. Il s'agit de dislocations, qui se sont probablement créées dans les traces des ions  $\text{Fe}^{5+}$  10 MeV. Aucun autre motif (représentatif de cavités ou de bulles) n'a pu être clairement identifié.

L'échantillon recuit à 1473 K (figure 115.b) montre de très nombreux petits motifs ronds et clairs entourés d'un anneau dont le contraste change lorsque la focalisation du microscope. Ces motifs sont donc clairement identifiés comme étant des cavités vraisemblablement remplies d'hélium, donc des bulles. Des motifs de fort contraste attribués à des dislocations ont également été observés. Enfin sur l'échantillon recuit à 1773 K, des motifs ronds, sombres et de fort contraste apparaissent. Ce sont des boucles de dislocations dont la taille moyenne est inférieure à ~5 nm. Il n'a cependant pas été possible de mettre en évidence la présence de bulles.

A ce stade, il est important de dire que la préparation des échantillons est très importante pour la qualité des observations. En particulier, les échantillons tel qu'implanté et recuit à 1773 K (figure 115.a et c) étaient trop épais pour permettre une observation optimale. Il faut donc dire que le fait de ne pas observer de motif caractéristique des bulles (ou d'autres choses) n'est définitivement pas

une preuve que l'échantillon en est dépourvu. Il serait en fait particulièrement surprenant (et peu probable) que l'échantillon recuit à 1773 K soit dépourvu de bulle alors que l'échantillon recuit à 1473 K en contient une grande densité.

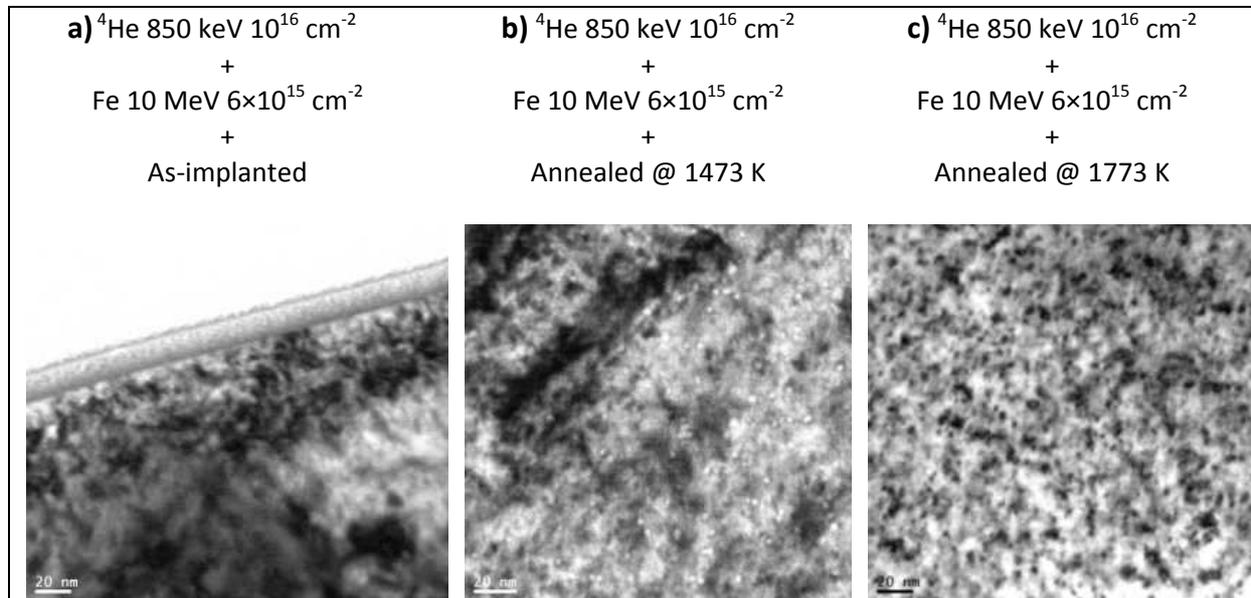
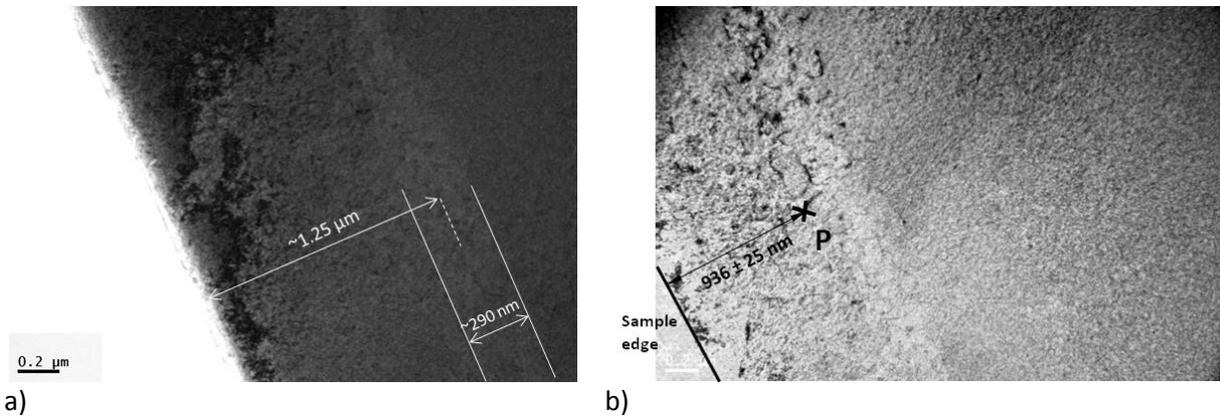


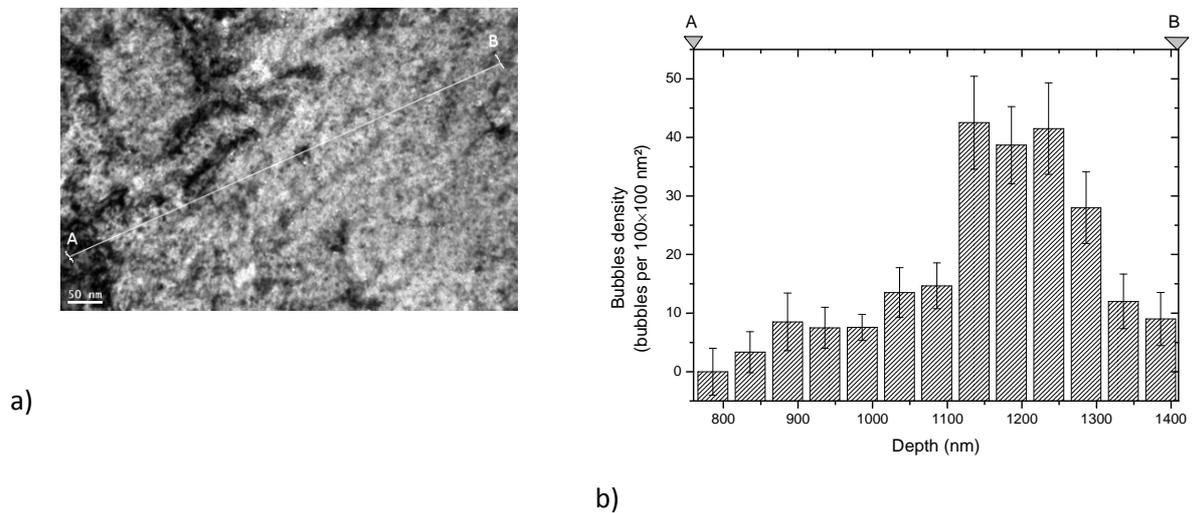
Figure 115 : Clichés de Microscopie Electronique à Transmission des échantillons de tungstène (préalablement recuit à 1873 K/1h/sous vide) implantés simultanément en  ${}^4\text{He}$  850 keV  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et Fe 10 MeV  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Les trois échantillons présentés ici sont respectivement : tel qu'implanté, recuit à 1473 K et recuit à 1773 K.

#### Mesure de la distribution de bulles sur l'échantillon recuit à 1473 K

Sur l'échantillon recuit à 1473 K (figure 116), une zone plus claire est perceptible à la profondeur de  $\sim 1200$  nm et de  $\sim 290$  nm d'épaisseur qui correspond à la zone de densité maximale des bulles d'hélium. La grande densité de bulles observables a également permis d'extraire avec une bonne statistique, la distribution des bulles en profondeur (figure 117). La densité de bulles atteint un maximum à la profondeur de  $1180 \pm 50$  nm, ce qui coïncide parfaitement avec la profondeur théorique du maximum d'implantation des atomes d'hélium. La taille moyenne des bulles observées est inférieure à  $\sim 3$  nm et est proche de la limite de détection du microscope. Ceci ne permet donc pas de mesurer avec précision la distribution des tailles de bulles.



a) b)  
 Figure 116 : Cliché de Microscopie Electronique à Transmission d'un échantillon de tungstène (préalablement recuit à 1873 K/1h/sous vide) implantés simultanément en  ${}^4\text{He}$  850 keV  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et Fe 10 MeV  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , et recuit après implantation à 1473 K. a) La bande clair en  $\sim 290 \text{ nm}$  de large à la profondeur de 1200 nm correspond à la zone de densité maximale des bulles observées. b) Le point P représente un point remarquable identifiable sur les clichés à grossissement supérieur.



a) b)  
 Figure 117 : Profil de densité de bulles extrait des clichés de microscopie électronique à transmission. a) Le segment [AB] est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et représente la direction du profil. b) Profil de densité de bulles suivant [AB].

### 3.3. Discussion

#### 3.3.1. Complémentarité des techniques d'analyse

Les analyses par *TEM* et par *NRA* donnent des informations complémentaires sur l'hélium dans le matériau. La *NRA* renseigne sur la distribution globale en profondeur alors que les observations *TEM* permettent, dans une certaine mesure, d'identifier sous quelle forme se trouve l'hélium. Dans le cas où les deux types de mesures expérimentales sont disponibles, c'est-à-dire pour l'échantillon d'état initial laminé, implanté en  $^3\text{He}$  500 keV puis recuit à 1773 K, il est particulièrement intéressant de comparer les résultats des deux techniques.

La distribution d'hélium mesurée expérimentalement par *NRA* (courbe bleu) et la distribution en profondeur des bulles discernables en *TEM* (histogramme rouge) ont été superposées (figure 118). La distribution des bulles est centrée sur la zone où apparaît la surconcentration sur le profil d'hélium. Grâce à une modélisation simple (détaillée dans l'annexe A5), il apparaît que la fraction d'hélium contenue dans les bulles observables, équivaut à  $\sim 10$  à 30 % de la totalité de l'hélium implanté dans l'échantillon. Les résultats expérimentaux résumés dans la figure 118 mettent en évidence la complémentarité des techniques expérimentales mises en œuvre. D'une part, la mesure de la distribution d'hélium en profondeur par *NRA* montre l'apparition d'une surconcentration au pic d'implantation sans permettre d'affirmer qu'elle est due à la présence de bulles. D'autre part, les observations par *TEM* confirment la présence de bulles mais leur seule présence ne permet pas de rendre compte de la distribution totale d'hélium en profondeur.

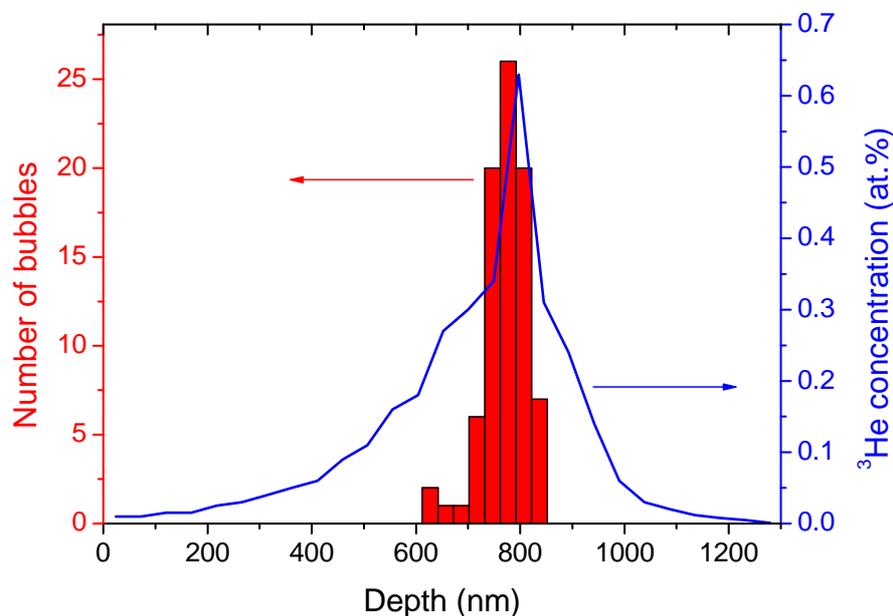


Figure 118 : Comparaison du profil d'hélium en profondeur mesuré par *NRA* et de la distribution en profondeur des bulles observées par *TEM*. L'échantillon observé (poli mais non recuit) a été implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation à 1773 K pendant 1h sous Ar &  $\text{H}_2$ .

### 3.3.2. Précipitation, migration et création de bulles

Tout d'abord, les mesures de *NRA* ont montré que la distribution en profondeur de atomes d'hélium implantés dans les échantillons initialement vierges ne change pas après recuit thermique jusqu'à 2073 K pendant 1 heure sous vide. Dans les échantillons initialement laminé (non recuits avant implantation), la distribution d'hélium en profondeur ne change pas après recuit à 1473 K, mais présente une surconcentration au niveau du pic d'implantation après recuit 1773 K. Ces résultats montrent que, dans les conditions d'implantation étudiées, l'hélium ne migre pas à longue distance dans la matrice du tungstène. C'est seulement dans l'échantillon initialement laminé et recuit à 1773 K après implantation, que l'apparition de la surconcentration met en évidence une migration à courte distance des atomes d'hélium.

En outre, les observations *TEM* des échantillons tel qu'implantés ne montrent pas de bulles ou de cavités. Ce résultat a été observé sur deux lots d'échantillons : les échantillons initialement non recuits, avec une microstructure initialement laminée, et les échantillons ayant subi une implantation simultanée d'ions lourds présentant un fort niveau d'endommagement. Cependant, il n'est pas possible de conclure que, à la concentration où l'hélium a été implanté, c'est-à-dire  $\sim 0,5$  at% au maximum, l'hélium ne précipite pas à température ambiante dans la matrice du tungstène. En effet, il n'est pas possible d'exclure le fait que des bulles se soient formées pendant l'implantation mais qu'il ait été impossible de les observer par microscopie électronique à transmission.

Après recuit thermique, des bulles ont été observées dans la matrice du tungstène dès 1473 K, dans l'échantillon initialement vierge ainsi que dans l'échantillon ayant subi une implantation aux ions lourds (fort niveau d'endommagement). Dans l'échantillon non recuit, présentant une structure laminée, des bulles ont été observées après recuit à 1773 K.

### 3.3.3. Influence des défauts d'implantation

Parmi les échantillons qui étaient initialement vierges, la comparaison des échantillons implantés en hélium seul et des échantillons ayant subi des implantations simultanées d'hélium ( $^4\text{He}$  850 keV) et d'ions lourds (Fe 10 MeV) permet d'observer l'influence du niveau d'endommagement de la matrice sur la précipitation de l'hélium. L'implantation simple d'hélium a engendré un niveau d'endommagement maximum de l'ordre de 0,15 dpa, alors que l'implantation aux ions lourds produit un niveau d'endommagement maximum du matériau de l'ordre de 4 dpa. Il apparaît que dans les deux cas, l'hélium a précipité sous forme de bulles après recuit thermique aux températures investiguées. De plus, dans les deux cas, la taille moyenne des bulles est relativement similaire. Les bulles formées sont de taille réduite  $< 5$  nm. Il semble donc qu'il n'y ait pas d'effet notable du niveau d'endommagement vis-à-vis de la précipitation de l'hélium.

### 3.3.4. Influence de la microstructure

Les implantations d'hélium seul à l'énergie de 500 keV et à la fluence de  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> ont été réalisées sur des échantillons vierges et sur des échantillons laminés. La comparaison de ces deux lots d'échantillons permet donc d'étudier l'influence de la microstructure des échantillons sur les mécanismes de formation des bulles d'hélium.

#### 3.3.4.1. Nucléation homogène vs nucléation hétérogène

Les résultats expérimentaux montrent des différences très importantes dans la distribution en taille des bulles, en fonction de l'état initial de la microstructure de l'échantillon avant implantation.

Dans le cas des échantillons recuit avant implantation et où la taille moyenne des grains est grande (et où la densité de joints de grain est faible), les bulles observées ont une taille moyenne faible (< 3nm) et sont sphériques. Dans ces échantillons, la création de bulles procède par le mécanisme de nucléation homogène (décrit dans la [section 1.2.3.3.1](#)), c'est-à-dire dans la matrice du matériau.

Dans le cas des échantillons laminés présentant, avant implantation, une taille de grains petite (et une grande densité de joint de grains), les bulles aux joints des grains ont une forme d'ellipsoïde et leur proportion (en nombre et en volume) est bien supérieure à la proportion de bulles sphériques intragranulaires. Cette observation laisse penser que la microstructure de l'échantillon, et en particulier les joints de grain, jouent un rôle important dans les mécanismes de création des bulles. Les résultats peuvent donc être interprétés en termes de compétition en la nucléation homogène (dans la matrice du matériau) et la nucléation hétérogène (aux interfaces de la microstructure). Dans la [section 1.2.3.3.1](#), a été mentionné le fait que les mécanismes de nucléation homogène et hétérogène diffèrent suivant entre dans les domaines des « hautes » ou des « basses » températures. La frontière entre ces deux régimes correspond à la température où la dissociation thermique de petites complexes héliums-lacunes de petite taille intervient. En première approche, cette température peut être estimée par la température de dissociation du complexe simple *He.v*, dont il a été montré dans la section précédente qu'elle intervient vers 1580 K. Dans le cas présent, les bulles sont observées après un recuit à la température de 1773 K, qui correspond donc au domaine des « hautes » température. Dans ce régime, la nucléation hétérogène au joint de grain induit la formation de bulles de forme ellipsoïde qui ont un rayon de courbure plus grand que des bulles sphériques de même volume. De part le mécanisme intervenant dans la nucléation hétérogène, les germes de bulles qui se créent aux joints de grain acquièrent une taille critique suffisante à leur croissance pour une concentration en hélium dissout plus faible que pour des bulles sphériques se créant dans la matrice. L'efficacité de nucléation des bulles d'hélium est donc plus importante aux joints de grain qu'à l'intérieure des grains. C'est pour cette raison que la densité de bulles de forme ellipsoïde aux joints de grain est plus importante que la densité de bulles sphériques intragranulaires.

**Finalement, les observations expérimentales montrent qu'en présence d'une grande densité de joints de grain, la germination des bulles se fait en faveur de la nucléation hétérogène aux joints de grain. Dans la distribution de bulles qui en résulte, il y a un excès de bulles de forme ellipsoïde qui se sont créées aux joints de grain par rapport aux bulles intragranulaires de forme sphérique.**

### 3.3.4.2. Recristallisation

La température de recristallisation du tungstène se situe entre 1173 K et 1673 K [31-33] et les effets de la recristallisation se manifestent sur les clichés *TEM* des échantillons laminés, implantés, avant et après recuit. Avant recuit (figure 104), les joints de grain sont parfaitement parallèles à la surface de l'échantillon et la taille des grains dans la direction perpendiculaire à la surface est de  $154 \pm 56$  nm. Après recuit à 1773 K (figure 119), les joints de grain ne sont plus strictement parallèles à la surface et la taille moyenne des grains est de l'ordre de  $310 \pm 70$  nm, dans la direction perpendiculaire à la surface. L'échantillon recuit à 1773 K a subi une recristallisation qui se traduit par le déplacement des joints de grain et l'augmentation de la taille moyenne des grains.

Les bulles d'hélium se forment préférentiellement aux joints de grain et dans la zone où la concentration d'hélium est maximale. La figure 119.b présente un grain particulier de la microstructure qui se situe à la profondeur où la concentration en hélium est maximale. Il est entouré de bulles sur tout son périmètre et présente une taille (161 nm dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon) sensiblement inférieure à la taille moyenne des grains dans l'échantillon. **Ces observations suggèrent qu'aux joints de grain où les bulles se forment, la recristallisation est localement inhibée et le déplacement des joints de grain est inopérant.**

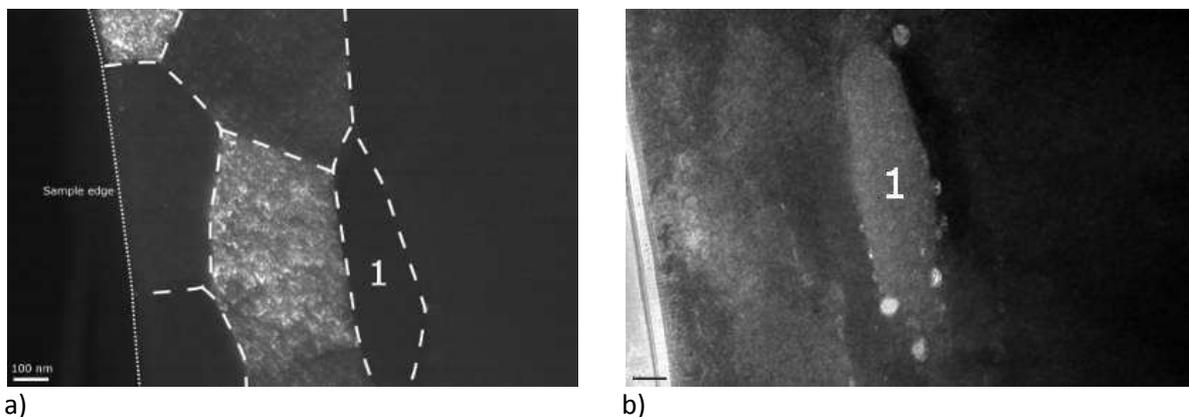


Figure 119 : Clichés de Microscopie Electronique à Transmission de la microstructure de l'échantillon de tungstène implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit APRES implantation à 1773 K. a) Champ sombre. Les joints de grain, identifiés par extinction sélective sur d'autres clichés, sont mis en évidence en pointillés. b) Champ clair.

### 3.4. Conclusion

Dans cette section, l'étude a porté sur le comportement de l'hélium implanté à relativement haute énergie dans le tungstène. Les phénomènes influençant l'hélium ont été mis en regard des défauts existant dans le matériau et de la microstructure en utilisant différents types d'échantillons. En première approche, cette campagne expérimentale a permis de mettre en évidence la très grande complémentarité des techniques utilisées, à savoir la microscopie électronique à transmission et la mesure de la distribution d'hélium en profondeur par *NRA*. Ceci a pu être montré dans le cas des échantillons non recuits avant implantation et présentant une grande concentration en défauts natifs. Après recuit à 1773 K, une grande partie de l'hélium se trouve dans des sites qui ne sont pas discernables au microscope électronique à transmission.

Malheureusement pour des raisons pratiques, les analyses conjointes au *TEM* et en *NRA* n'ont pas pu être menées systématiquement. Ce volet de l'étude sur le comportement de l'hélium implanté à haute énergie dans le tungstène permet néanmoins de dépeindre certaines tendances de l'hélium vis-à-vis du piégeage et de la précipitation.

Tout d'abord, l'hélium implanté à quelques centaines de keV est fortement piégé dans le tungstène dès son implantation et ce quel que soit la nature et la concentration des défauts initialement présents dans le matériau. De plus, sur les échantillons non recuits avant implantation et sur les échantillons vierges de défaut, l'hélium n'exhibe pas de mobilité à longue distance (supérieure à quelques dizaines de nanomètres) pour des températures jusqu'à 2073 K. La distribution en profondeur de l'hélium n'évolue quasiment pas après recuit thermique. En outre, l'hélium, très peu soluble dans la matrice du tungstène, précipite sous forme de bulles après recuit thermique. Ces bulles ont été observées dès 1473 K dans les échantillons fortement endommagés par implantation aux ions lourds. La nature et la distribution en taille des bulles observées dépendent très fortement de la microstructure des échantillons avant implantation. En particulier, lorsque la densité de joints de grain est importante, la nucléation des bulles se fait préférentiellement aux joints de grain et conduit à une distribution de bulles constituée majoritairement de bulles de forme ellipsoïde, de grande taille et situées sur les joints de grain. En outre, il semble que lors de la recristallisation, la mobilité des joints de grain est réduite par la nucléation de bulles aux joints de grain.

## 4. Synthèse

L'objectif des études de ce chapitre était d'identifier le comportement de l'hélium dans le tungstène. La gamme de conditions d'implantation explorées a permis de mettre en relation le comportement de l'hélium avec la nature et la quantité de défauts responsables du piégeage de l'hélium.

A titre de synthèse, les analyses du comportement de l'hélium dans le tungstène sont résumées sur le diagramme suivant (figure 120). Cette représentation a été construite en extrayant un paramètre expérimental qui traduit une propriété essentielle de l'hélium, à savoir sa propension à migrer à longue distance. La capacité de migration de l'hélium est représentée par la fraction d'hélium relâché à une température donnée. Le diagramme a été édifié à la température de 1873 K, car à cette température, les différents mécanismes identifiés (précipitation, dissociation, mutation) sont activés. Ce paramètre est donc représenté en fonction de l'énergie d'implantation et de la concentration maximale en hélium introduit (au niveau du pic d'implantation). La figure 120 indique également la frontière entre les domaines des « hautes » et des « basses » énergies qui correspond à l'énergie maximale des ions  $^3\text{He}$  incidents n'induisant pas de paires de Frenkel par collision (soit  $\sim 1,4$  keV pour un seuil de déplacement  $E_D = 90$  eV).

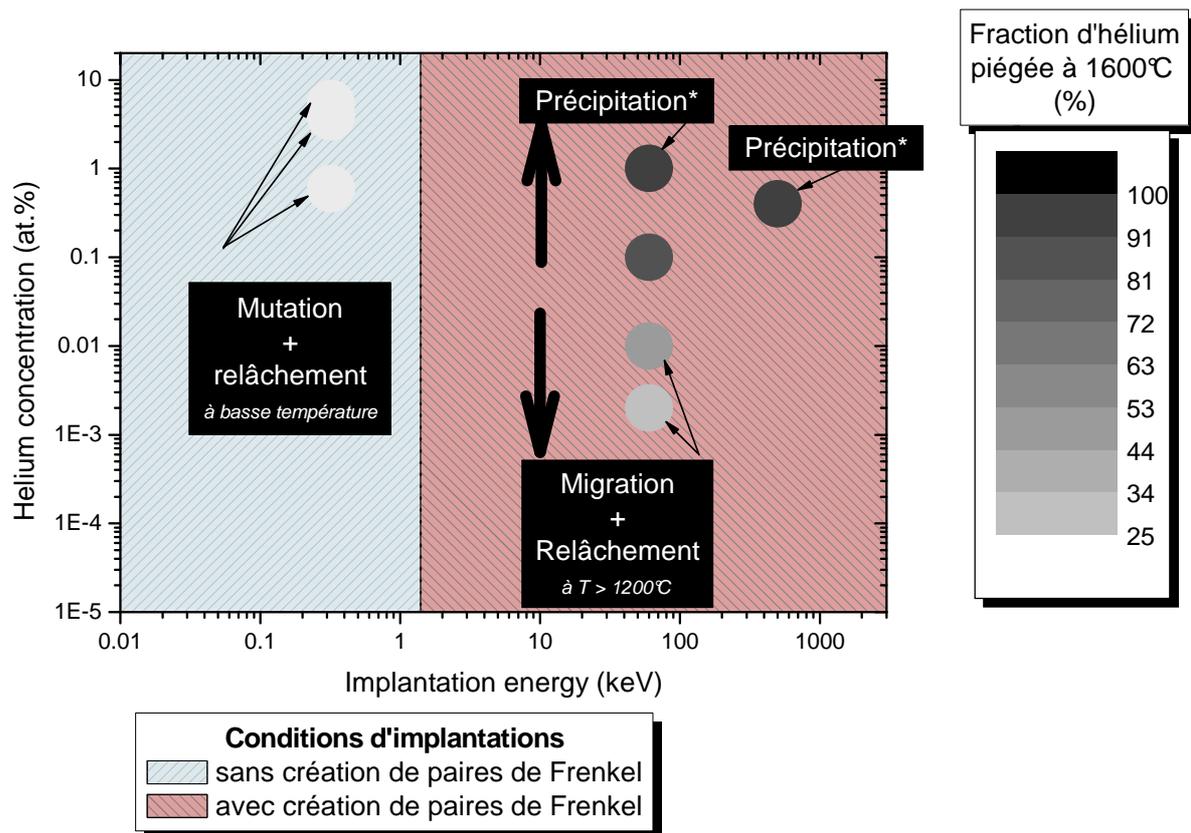


Figure 120 : Représentation synthétique des mécanismes impliquant le comportement de l'hélium dans le tungstène identifiés expérimentalement. Les points grisés sont les conditions expérimentales investiguées représentées en fonction de l'énergie d'implantation et de la quantité maximale d'hélium introduite. Les niveaux de gris indiquent la fraction d'hélium piégée (non relâchée) après recuit à 1873 K.

Dans les conditions où l'implantation génère des défauts (monolacunes), la totalité de l'hélium est piégée dès l'implantation. Lors de recuit thermique, il y a compétition entre le relâchement et la précipitation de l'hélium. Pour des concentrations en hélium implanté supérieures à  $\sim 0,05$  at% et pour des températures supérieures à 1473 K, la précipitation de l'hélium est prépondérante sur la migration à longue distance et le relâchement. L'hélium précipite sous forme de bulles dont la taille et la distribution dépend très fortement de la microstructure de l'échantillon. Les joints de grain de la microstructure apparaissent comme des sites de nucléation privilégiés pour la formation de bulles. A l'inverse, pour des concentrations en hélium inférieures à  $\sim 0,05$  at%, un recuit thermique au-dessus de 1473 K active la migration des atomes d'hélium et leur relâchement à la surface. La mobilité des héliums est due à la dissociation thermique des complexes simples  $HeV$  qui sont créés pendant l'implantation. La capacité de l'hélium à migrer et à être relâché semble dépendre directement de la quantité de sites de piégeage disponibles, i.e. de la quantité de défauts lacunaires introduits pendant l'implantation.

Pour des implantations à basse énergie, où l'implantation ne génère pas de paires de Frenkel par collision, l'hélium est faiblement retenu par le matériau pendant l'implantation. Le taux de rétention est de l'ordre de quelques pour cent et montre une tendance à saturer avec l'augmentation de la fluence incidente. L'analyse par spectroscopie d'annihilation des positons montre que l'hélium est piégé dans des complexes lacunaires. En l'absence de défauts créés par l'implantation, la formation des complexes lacunaires peut s'expliquer par le phénomène de mutation. Ainsi des clusters d'hélium interstitiels, très stables, pourraient spontanément éjecter un atome de tungstène dans le réseau cristallin et initier l'apparition de complexes mixtes  $xHe.nv$  avec un fort rapport hélium sur lacune.

## Conclusion générale

Ce travail de thèse, destiné à l'étude des propriétés fondamentales de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène, s'inscrit dans le cadre de la conception et du développement des futurs réacteurs à fusion thermonucléaire par confinement magnétique de type TOKAMAK. Le tungstène est envisagé comme matériau de première paroi pour le divertor, un composant du réacteur qui a pour rôle d'évacuer les produits de fusion et qui reçoit le flux de particules et de chaleur le plus intense. Ainsi dans l'environnement d'un réacteur à fusion thermonucléaire, le tungstène sera soumis à des conditions extrêmes : haute température, irradiation neutronique intense et bombardement de particules du plasma.

La démarche méthodologique globale dans laquelle se situe ce travail repose sur un couplage fort entre l'investigation expérimentale des propriétés du tungstène et le développement de modèle de comportement du tungstène par simulations numériques. La recherche détaillée dans ce manuscrit a pour but d'exposer les propriétés de l'hélium et des défauts lacunaires qui ont pu être extraites des données expérimentales. L'étude vise également à collecter un ensemble cohérent de mesures expérimentales qui pourrait servir de base pour la validation de certains modèles de simulation numérique.

Cette étude est basée sur l'utilisation privilégiée de deux techniques expérimentales. La spectroscopie d'annihilation des positons (*PAS*) est particulièrement adaptée à l'étude des défauts lacunaires dans les métaux. Cette technique de spectroscopie a été déclinée sous deux formes : la spectroscopie de temps de vie et la spectroscopie d'élargissement Doppler. Pour l'étude du comportement de l'hélium, le travail s'est en grande partie appuyé sur l'analyse par réaction nucléaire (*NRA*).

Préalablement à l'étude des défauts induits par irradiation, la qualité de la préparation des échantillons a été vérifiée. Un recuit sous vide à 1873 K pendant 1 heure permet d'éliminer la majeure partie des défauts natifs et des défauts induits par la fabrication des échantillons. Les échantillons peuvent alors être considérés comme vierges vis-à-vis de la spectroscopie d'annihilation des positons et permettent d'effectuer une étude détaillée et cohérente des défauts induits par irradiation ou implantation.

Dans cette optique, une large gamme de conditions d'implantation et d'irradiation a été investiguée afin de caractériser la nature des défauts ponctuels induits dans la matrice du tungstène. Les défauts créés dans la région des traces, entre 0 et 700 nm, d'ions  $^3\text{He}$  de 800 keV sont des monolacunes de tungstène qui ont été identifiées par spectroscopie de temps de vie des positons. Le temps de vie dans la monolacune a été trouvé expérimentalement à 200 ps et montre un très bon accord avec des calculs théoriques récents.

Le comportement thermique des monolacunes a été suivi entre la température ambiante et  $\sim 1473$  K. Les monolacunes sont mobiles entre 473 K et 623 K. La migration des monolacunes entraîne leur agglomération en amas lacunaires qui comptent, à 873 K, au moins 30 lacunes. La température d'agglomération des monolacunes dépend de leur concentration initiale. A faible fluence d'implantation et donc à faible concentration en lacunes, l'agglomération s'observe à partir de 623 K, alors qu'à forte fluence d'implantation, l'agglomération des monolacunes intervient à partir de 473 K. Au-delà de 873 K, la concentration en amas lacunaires diminue et vers 1273 K, de petits

défauts lacunaires résiduels sont détectés qui pourraient être des complexes lacunes-impuretés non mobiles et notamment décorés par des atomes d'hélium présents en traces dans la région sondée.

Par implantation d'ions lourds de haute énergie (Fe 10 MeV), les défauts créés, détectés en spectroscopie d'élargissement Doppler dans la zone entre la surface et 700 nm, semblent être des amas lacunaires de taille moyenne.

Enfin, des irradiations par des ions légers de haute énergie (protons de 12 MeV) ont été réalisées afin de pouvoir mettre en œuvre la spectroscopie de temps de vie avec des sources de positons rapides et ainsi sonder une zone de  $\sim 100 \mu\text{m}$  dans le tungstène. Dans ces conditions, l'analyse conjointe en spectroscopie d'élargissement Doppler et en temps de vie des positons suggère que la distribution des défauts pourrait s'étendre des boucles de dislocation à de petits amas lacunaires, en passant par des monolacunes. Cette étude préliminaire nous a permis d'identifier les problèmes posés par la décomposition des spectres de temps de vie dans les systèmes complexes.

Dans un second temps, le comportement de l'hélium a été étudié. Différentes conditions d'introduction et d'implantation de l'hélium ont été investiguées. De l'introduction à basse énergie sans création de défaut par collision, à l'implantation d'hélium à haute énergie, nous avons pu étudier des systèmes de complexité croissante mettant en jeu l'hélium dans le tungstène.

Des introductions d'hélium à basse énergie (0,32 keV), en dessous de l'énergie minimale requise pour la création des déplacements atomiques par collisions élastiques, ont été réalisées. Il a été montré que malgré la faible énergie incidente des atomes d'hélium, des complexes hélium-lacunes peuvent se former selon le phénomène de mutation. En outre, l'introduction d'hélium dans des échantillons préalablement irradiés révèle que le phénomène de mutation peut intervenir en l'absence de défaut ponctuel préexistant et s'initier directement à partir d'amas d'atomes d'hélium interstitiels. Par la suite, des implantations à moyennes énergies (60 keV), ont été réalisées. Elles ont permis de montrer que l'hélium implanté dans ces conditions n'est mobile qu'au-delà de 1580 K et pour des fluences d'implantation inférieures à  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Après implantation, l'hélium est piégé dans les défauts lacunaires créés pendant l'implantation et la migration n'intervient que lorsque les atomes d'hélium sont libérés des complexes hélium-lacunes par dissociation thermique. L'augmentation de la fluence d'implantation tend à inhiber la désorption et la migration des atomes d'hélium. Le suivi de la population des défauts d'implantation en fonction de la température montre une agglomération très limitée des complexes hélium-lacunes à 1573 K et la formation de bulles à 1873 K dont la croissance se poursuit jusqu'à 2173 K.

Pour finir, des implantations d'hélium à haute énergie (500 keV) ont été réalisées afin d'étudier la précipitation de l'hélium en fonction de l'endommagement du matériau et de la microstructure initiale des échantillons. A cette énergie, l'hélium est piégé dès l'implantation et n'exhibe pas de mobilité à longue distance, et ce pour des températures jusqu'à 2073 K. L'hélium précipite après recuit thermique (dès 1473 K pour certains lots d'échantillons) et la distribution finale en taille et en profondeur des bulles ne semble pas dépendre du niveau d'endommagement mais varie énormément en fonction de la microstructure initiale des échantillons. La nucléation des bulles se

produit préférentiellement aux joints de grain. En outre, il semble que lorsque la nucléation de bulles survient en même temps que la recristallisation, la présence de bulles inhibe localement la mobilité des joints de grain.

## Perspectives

Les perspectives ouvertes par cette étude peuvent être présentées sous deux optiques différentes.

Tout au long de l'étude, nous avons précisé les détails des expérimentations qu'il serait pertinent de réaliser pour compléter les résultats présentés et leurs interprétations. A ce titre, l'investigation détaillée de la nature et du comportement du défaut *X* en fonction de la température serait une voie d'investigation à explorer. De même, l'étude des échantillons implantés à 60 keV en microscopie électronique à transmission devrait nous renseigner sur la distribution des bulles d'hélium et permettre de corrélérer les résultats de spectroscopie d'annihilation des positons avec la taille des défauts détectés. Ainsi, un certain nombre de points précis d'investigation ont été soulevés et des campagnes expérimentales allant dans ce sens doivent être entreprises pour confirmer une partie des résultats.

En outre, dans une vue d'ensemble, les conclusions de cette étude permettent de proposer des axes généraux de recherche à examiner. Ainsi l'étude des défauts d'implantation s'est focalisée en grande partie sur l'identification et le comportement de la monolacune de tungstène. Il est maintenant essentiel d'envisager une étude similaire sur le comportement en température des défauts complexes et en particulier les amas lacunaires et les boucles de dislocations. Les études sur les implantations aux ions lourds à fort dpa ont mis en évidence des conditions où des amas lacunaires sont majoritairement créés. Les résultats préliminaires des irradiations aux protons laissent entrevoir un mode d'endommagement induisant la formation de boucles de dislocations. Les conditions sont donc réunies pour que les expérimentations futures permettent de faire la lumière sur les stades d'évolution en température de ces défauts complexes. Les impuretés ont montré qu'elles jouent un rôle crucial sur les stades d'évolution des défauts. Les campagnes à venir doivent s'attacher à identifier l'influence des impuretés sur le comportement des défauts. Pour cela, il sera nécessaire de conduire les expérimentations sur des échantillons ayant des teneurs variées, voire contrôlées, en impuretés.

En ce qui concerne l'étude de l'hélium, il apparaît qu'il est indispensable de systématiser le couplage entre des caractérisations par analyse par réaction nucléaire et des observations par microscopie électronique à transmission. Ces deux techniques ont montré leur extrême complémentarité.

De plus, nous avons voulu étudier le comportement de l'hélium dans des systèmes de complexité croissante. L'hélium a été étudié seul, puis en interaction avec des défauts, puis l'effet de la microstructure et du niveau d'endommagement a été investigué. La suite de l'étude doit s'orienter dans ce sens. Concrètement, il est nécessaire de poursuivre l'étude du comportement synergique de l'hélium et des défauts, notamment par la mise en œuvre d'implantations par faisceaux multiples. On pourra ainsi étudier par exemple le comportement de l'hélium en interaction avec des niveaux de

défauts croissants et se rapprochant, à terme, de l'endommagement que subira le tungstène dans les futurs réacteurs à fusion.

Enfin, cette étude a pour vocation d'apporter des données expérimentales utilisables dans des codes de simulations numériques et de fournir un ensemble de résultats expérimentaux permettant de valider les modèles. Il est donc essentiel de pérenniser et de renforcer les interactions entre nos études expérimentales et le développement des modèles de comportement du tungstène par simulation numérique.



## Références

- [1] C. Hugenschmidt, K. Schreckenbach, M. Stadlbauer, B. Straßer, First positron experiments at NEPOMUC, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 3098-3105.
- [2] R. Krause-Rehberg, S. Sachert, G. Brauer, A. Rogov, K. Noack, EPOS--An intense positron beam project at the ELBE radiation source in Rossendorf, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 3106-3110.
- [3] F. Delobbeau, FUSION PAR CONFINEMENT INERTIEL ÉTAT TECHNIQUE ACTUEL ET PERSPECTIVES, *Journal de Physique*, 38 (1977) 59.
- [4] J. WEISSE, Fusion Thermonucleaire, Ed. Techniques Ingénieur.
- [5] M. Haines, Fifty years of controlled fusion research, *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 38 (1996) 643.
- [6] J.D. Lawson, Some Criteria for a Power Producing Thermonuclear Reactor, *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 70 (1957) 6-10.
- [7] J. Wesson, D. Campbell, Tokamaks, Oxford University Press, USA, 2004.
- [8] D. Fasel, M.Q. Tran, Availability of lithium in the context of future D-T fusion reactors, *Fusion Engineering and Design*, 75-79 (2005) 1163-1168.
- [9] L. Giancarli, G. Benamati, S. Malang, A. Perujo, E. Proust, J. Reimann, Overview of EU activities on DEMO liquid metal breeder blankets, *Fusion Engineering and Design*, 27 (1995) 337-352.
- [10] A.d.G. Pier, Lithium, in: *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 225-225.
- [11] A. Kleyn, W. Koppers, N. Lopes Cardozo, Plasma-surface interaction in ITER, *Vacuum*, 80 (2006) 1098-1106.
- [12] D. Murdoch, I.-R. Cristescu, R. Lässer, Strategy for determination of ITER in-vessel tritium inventory, *Fusion Engineering and Design*, 75-79 (2005) 667-671.
- [13] M. Missirlian, F. Escourbiac, M. Merola, A. Durocher, I. Bobin-Vastra, B. Schedler, Damage evaluation under thermal fatigue of a vertical target full scale component for the ITER divertor, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370 (2007) 1330-1336.
- [14] G. Vieider, M. Merola, J.P. Bonal, P. Chappuis, D. Duglué, R. Duwe, F. Escourbiac, M. Fèbvre, L. Giancarli, M. Grattarola, G. LeMarois, H.D. Pacher, A. Pizzuto, L. Plöchl, B. Riccardi, M. Rödig, J. Schlosser, I. Smid, P. Tramier, C.H. Wu, European development of the ITER divertor target, *Fusion Engineering and Design*, 46 (1999) 221-228.
- [15] R. Toschi, P. Barabaschi, D. Campbell, F. Elio, D. Maisonnier, D. Ward, How far is a fusion power reactor from an experimental reactor, *Fusion Engineering and Design*, 56 (2001) 163-172.
- [16] H. Bolt, V. Barabash, W. Krauss, J. Linke, R. Neu, S. Suzuki, N. Yoshida, ASDEX Upgrade Team, Materials for the plasma-facing components of fusion reactors, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 (2004) 66-73.
- [17] A.S. Kukushkin, H.D. Pacher, G. Federici, G. Janeschitz, A. Loarte, G.W. Pacher, Divertor issues on ITER and extrapolation to reactors, *Fusion Engineering and Design*, 65 (2003) 355-366.
- [18] K. Wittlich, T. Hirai, J. Compan, N. Klimov, J. Linke, A. Loarte, M. Merola, G. Pintsuk, V. Podkovyrov, L. Singheiser, A. Zhitlukhin, Damage structure in divertor armor materials exposed to multiple ITER relevant ELM loads, *Fusion Engineering and Design*, 84 (2009) 1982-1986.
- [19] R. Behrisch, V. Khripunov, R.T. Santoro, J.M. Yesil, Transmutation of plasma facing materials by the neutron flux in a DT fusion reactor, *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998) 686-693.

- [20] V. Barabash, G. Federici, J. Linke, C.H. Wu, Material/plasma surface interaction issues following neutron damage, *Journal of Nuclear Materials*, 313-316 (2003) 42-51.
- [21] M. Gilbert, Transmutation and He Production in W and W-alloys, in, Culham Center for Fusion Energy, Culham.
- [22] N. Yoshida, Review of recent works in development and evaluation of high-Z plasma facing materials, *Journal of Nuclear Materials*, 266 (1999) 197-206.
- [23] H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, K. Sato, Plasma facing and high heat flux materials—needs for ITER and beyond, *Journal of Nuclear Materials*, 307 (2002) 43-52.
- [24] J. Amano, D.N. Seidman, Diffusivity of  $^3\text{He}$  atoms in perfect tungsten crystals, *Journal of Applied Physics*, 56 (1984) 983-992.
- [25] W. Wang, J. Roth, S. Lindig, C.H. Wu, Blister formation of tungsten due to ion bombardment, *Journal of Nuclear Materials*, 299 (2001) 124-131.
- [26] N. Enomoto, S. Muto, T. Tanabe, J.W. Davis, A.A. Haasz, Grazing-incidence electron microscopy of surface blisters in single- and polycrystalline tungsten formed by  $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$  and  $\text{He}^+$  irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 385 (2009) 606-614.
- [27] T. Hirai, K. Ezato, P. Majerus, ITER relevant high heat flux testing on plasma facing surfaces, *Mater. Trans*, 46 (2005) 412–424.
- [28] A. Moslang, IFMIF: the intense neutron source to qualify materials for fusion reactors, *Comptes Rendus Physique*, 9 (2008) 457-468.
- [29] P. Pascal, A. Pacault, G. Pannetier, *Nouveau traité de chimie minérale*, 1963.
- [30] C. Cagran, G. Pottlacher, M. Rink, W. Bauer, Spectral Emissivities and Emissivity X-Points of Pure Molybdenum and Tungsten, *International Journal of Thermophysics*, 26 (2005) 1001-1015.
- [31] T. Zhang, Y. Wang, Y. Zhou, T. Lei, G. Song, Model to determine recrystallization temperature of tungsten based dilute solid solution alloys, *Journal of Materials Science*, V41 (2006) 7506-7508.
- [32] S.N. Mathaudhu, A.J. deRosset, K.T. Hartwig, L.J. Kecskes, Microstructures and recrystallization behavior of severely hot-deformed tungsten, *Materials Science and Engineering: A*, 503 (2009) 28-31.
- [33] L. Ekbohm, T. Antonsson, Tungsten heavy alloy: deformation texture and recrystallization of tungsten particles, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20 (2002) 375-379.
- [34] Q. Xu, T. Yoshiie, H. Huang, Molecular dynamics simulation of vacancy diffusion in tungsten induced by irradiation, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 206 (2003) 123-126.
- [35] W. Eckstein, *Computer simulation of ion-solid interactions*, Springer, 1991.
- [36] F. Maury, M. Biget, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson, Frenkel pair creation and stage I recovery in W crystals irradiated near threshold, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 38 (1978) 53-65.
- [37] R. Sakamoto, T. Muroga, N. Yoshida, Microstructural evolution induced by low energy hydrogen ion irradiation in tungsten, *Journal of Nuclear Materials*, 220-222 (1995) 819-822.
- [38] M.I. Current, C.Y. Wei, D.N. Seidman, *Philosophical Magazine A*, 47 (1983) 407.
- [39] R. Herschitz, D.N. Seidman, Radiation-induced precipitation in fast-neutron irradiated tungsten-rhenium alloys: An atom-probe field-ion microscope study, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 7-8 (1985) 137-142.
- [40] M.W. Guinan, J.H. Kinney, Resistivity damage rates in fusion-neutron irradiated metals at 4.2 K, *Journal of Nuclear Materials*, 108-109 95-103.
- [41] M.W. Guinan, J.H. Kinney, Molecular dynamic calculations of energetic displacement cascades, *Journal of Nuclear Materials*, 104 (1981) 1319-1323.

- [42] C. Björkas, K. Nordlund, S. Dudarev, Modelling radiation effects using the ab-initio based tungsten and vanadium potentials, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267 (2009) 3204-3208.
- [43] C.H.M. Broeders, A.Y. Konobeyev, Defect production efficiency in metals under neutron irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 328 (2004) 197-214.
- [44] Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charge-Particle Irradiation, Philadelphia, 1996.
- [45] C.E. Klabunde, J. Coltman, R. R., Fission neutron damage rates and efficiencies in several metals, *Journal of Nuclear Materials*, 108-109 (1982) 183-193.
- [46] J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, Pergamon, New York, 1985.
- [47] M. Hou, C.J. Ortiz, C.S. Becquart, C. Domain, U. Sarkar, A. Debacker, Microstructure evolution of irradiated tungsten: Crystal effects in He and H implantation as modelled in the Binary Collision Approximation, *Journal of Nuclear Materials*, 403 89-100.
- [48] M.T. Robinson, I.M. Torrens, Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation, *Physical Review B*, 9 (1974) 5008.
- [49] M.J. Attardo, J.M. Galligan, J.G.Y. Chow, Interstitial Removal in Stage-III Recovery of Neutron-Irradiated W, *Physical Review Letters*, 19 (1967) 73.
- [50] J. DiCarlo, C. Snead, A. Goland, Stage-I Interstitials in Electron-Irradiated Tungsten, *Physical Review*, 178 (1969) 1059-1072.
- [51] S. Okuda, H. Mizubayashi, Free Migration of Interstitials in Tungsten, *Physical Review Letters*, 34 (1975) 815-817.
- [52] C.S. Becquart, C. Domain, Ab initio calculations about intrinsic point defects and He in W, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 255 (2007) 23-26.
- [53] W. Schilling, Properties of Frenkel defects, *Journal of Nuclear Materials*, 216 (1994) 45-48.
- [54] C.S. Becquart, C. Domain, U. Sarkar, A. DeBacker, M. Hou, Microstructural evolution of irradiated tungsten: Ab initio parameterisation of an OKMC model, *Journal of Nuclear Materials*, 403 (2010) 75-88.
- [55] H. Tanimoto, H. Mizubayashi, H. Nishimura, S. Okuda, A study of self-interstitial atom in W by means of low-temperature irradiations, *J. Phys. IV France*, 6 (1996) C8-285.
- [56] S.L. Dudarev, The non-Arrhenius migration of interstitial defects in bcc transition metals, *Comptes Rendus Physique*, 9 (2008) 409-417.
- [57] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. Schaefer, A. Seeger, High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals, *Philosophical Magazine A*, 40 (1979) 701-728.
- [58] W. Xu, J.B. Adams, Fourth moment approximation to tight binding: application to bcc transition metals, *Surface Science*, 301 (1994) 371-385.
- [59] D. Nishijima, M. Ye, N. Ohno, S. Takamura, Formation mechanism of bubbles and holes on tungsten surface with low-energy and high-flux helium plasma irradiation in NAGDIS-II, *Journal of Nuclear Materials*, 329 (2004) 1029-1033.
- [60] R.W. Balluffi, Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies, *Journal of Nuclear Materials*, 69-70 (1978) 240-263.
- [61] J. Mundy, S. Ockers, L. Smedskjaer, Vacancy migration enthalpy in tungsten at high temperatures, in, 1986.

- [62] C.S. Becquart, C. Domain, An object Kinetic Monte Carlo Simulation of the dynamics of helium and point defects in tungsten, *Journal of Nuclear Materials*, 385 (2009) 223-227.
- [63] G. Amarendra, R. Rajaraman, S. Rajagopalan, R. Suzuki, T. Ohdaira, Influence of defect-impurity complexes on slow positron yield of a tungsten moderator: Positron annihilation, Auger, and SIMS study, *Physical Review B*, 69 (2004).
- [64] A. Balogh, I. Dezsi, Further Positrons Lifetimes of Some Elements, *Physics Status Solidii*, 81 (1977) K81.
- [65] P. Nambissan, P. Sen, Positron annihilation study of the annealing behaviour of alpha induced defects in tungsten, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 124 (1992) 215-221.
- [66] V. SUBRAHMANYAM, P. NAMBISSAN, P. SEN, Helium bubbles in tungsten studied by positron annihilation, *Solid state communications*, 89 (1994) 523-527.
- [67] R. Ziegler, H. Schaefer, Vacancy Formation in Molybdenum and Tungsten Investigated by Positron Lifetime Measurements, in, 1986, pp. 145-148.
- [68] T. Troev, E. Popov, P. Staikov, N. Nankov, T. Yoshiie, Positron simulations of defects in tungsten containing hydrogen and helium, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267 (2009) 535-541.
- [69] P. NAMBISSAN, P. SEN, Positron annihilation studies on alpha irradiated tungsten, *Solid state communications*, 71 (1989) 1165-1167.
- [70] G. Rozing, A. Weeber, P. Mijnaerends, A. van Veen, J. de Vries, H. Schut, 2 D-ACAR measurements in tungsten with voids decorated with deuterium, in: 9 th International Conference on Positron Annihilation(IPCA-9), 1991, pp. 1205-1208.
- [71] R. Gupta, R. Siegel, Positron trapping and annihilation at vacancies in BCC refractory metals, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 10 (1980) L7-L13.
- [72] Y.J. Xu, Z.Q. Wang, J.Z. Zhu, T. Minamisono, K. Matsuta, Y.N. Zheng, D.M. Zhou, G.J. Xu, E.P. Du, Y.L. Fu, M. Fukuda, M. Mihara, S.Y. Zhu, Radiation effects in stainless steel and tungsten for use in the ads spallation neutron source system, *Mod. Phys. Lett. B*, 17 (2003) 147-151.
- [73] W. Brandt, R. Paulin, Positron implantation-profile effects in solids, *Physical Review B*, 15 (1977) 2511-2518.
- [74] D.O. Welch, K.G. Lynn, Systematic variation of the mean positron lifetime and Gaussian fraction in annealed metals and semiconductors, *Physica Status Solidi (b)*, 77 (1976) 277-286.
- [75] J. de Vries, Positron Lifetime Technique with Application in Material Science, Ph.D Thesis, (1987).
- [76] S. Zhu, Y. Xu, Z. Wang, Y. Zheng, D. Zhou, E. Du, D. Yuan, M. Fukuda, M. Mihara, K. Matsuta, Positron annihilation lifetime spectroscopy on heavy ion irradiated stainless steels and tungsten, *Journal of Nuclear Materials*, 343 (2005) 330-332.
- [77] C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J. Bocquet, A. Barbu, Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron, *Nature materials*, 4 (2004) 68-74.
- [78] F. Dausinger, The Low Temperature Recovery of Electron-Irradiated Tungsten, *Philos. Mag.*, 37 (1978) 819-836.
- [79] W. Hu, X. Shu, B. Zhang, Point-defect properties in body-centered cubic transition metals with analytic EAM interatomic potentials, *Computational Materials Science*, 23 (2002) 175-189.
- [80] C.S. Becquart, C. Domain, Migration energy of He in W revisited by Ab initio calculations, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 196402-196401 / 196402-196404.
- [81] A.S. Soltan, R. Vassen, P. Jung, Migration and immobilization of hydrogen and helium in gold and tungsten at low temperatures, *Journal of Applied Physics*, 70 (1991) 793-797.

- [82] C. Fu, F. Willaime, First principles calculations in iron: structure and mobility of defect clusters and defect complexes for kinetic modelling, *Comptes rendus-Physique*, 9 (2008) 335-342.
- [83] C. Fu, F. Willaime, Ab initio study of helium in  $\alpha$ -Fe: Dissolution, migration, and clustering with vacancies, *Physical Review B*, 72 (2005) 64117.
- [84] D. Nishijima, M.Y. Ye, N. Ohno, S. Takamura, Incident ion energy dependence of bubble formation on tungsten surface with low energy and high flux helium plasma irradiation, *Journal of Nuclear Materials*  
*Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices* 15, 313-316 (2003) 97-101.
- [85] S.T. Picraux, F.L. Vook, Ion beam studies of H and He in metals, *Journal of Nuclear Materials*, 53 (1974) 246-251.
- [86] E.V. Kornelsen, A.A. Van Gorkum, A study of bubble nucleation in tungsten using thermal desorption spectrometry: Clusters of 2 to 100 helium atoms, *Journal of Nuclear Materials*, 92 (1980) 79-88.
- [87] A. van Veen, Thermal Helium Desorption Spectrometry (THDS) as a Tool for the Study of Vacancies and Self-Interstitials, in, *Trans Tech Publ*, 1986, pp. 3-24.
- [88] M.S. Abd El Keriem, D.P. Van Der Werf, F. Pleiter, Helium-vacancy interaction in tungsten, in: *Physical Review B*, 1993, pp. 14771.
- [89] H. Iwakiri, K. Yasunaga, K. Morishita, N. Yoshida, Microstructure evolution in tungsten during low-energy helium ion irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287 (2000) 1134-1138.
- [90] W.D. Wilson, C.L. Bisson, M.I. Baskes, Self-trapping of helium in metals, *Physical Review B*, 24 (1981) 5616.
- [91] G.J. Thomas, R. Bastasz, Direct evidence for spontaneous precipitation of helium in metals, *Journal of Applied Physics*, 52 (1981) 6426-6428.
- [92] K.O.E. Henriksson, K. Nordlund, J. Keinonen, Molecular dynamics simulations of helium cluster formation in tungsten, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 244 (2006) 377-391.
- [93] K. Arakawa, H. Mori, K. Ono, Formation process of dislocation loops in iron under irradiations with low-energy helium, hydrogen ions or high-energy electrons, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 (2002) 272-277.
- [94] H. Trinkaus, B.N. Singh, Helium accumulation in metals during irradiation - where do we stand?, *Journal of Nuclear Materials*  
*Proceedings of the Second IEA Fusion Materials Agreement Workshop on Modeling and Experimental Validation*, 323 (2003) 229-242.
- [95] N. Yoshida, Mechanism of initial processes of blistering in BCC metals, *Journal of Nuclear Materials*, 103 (1981) 373-377.
- [96] S. Sharafat, A. Takahashi, Q. Hu, N.M. Ghoniem, A description of bubble growth and gas release of helium implanted tungsten, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 (2009) 900-903.
- [97] T. Hino, Y. Yamauchi, Y. Hirohata, Helium retention of plasma facing materials, *Journal of Nuclear Materials*, 266-269 (1999) 538-541.
- [98] N. Hashimoto, J.D. Hunn, N. Parikh, S. Gilliam, S. Gidcumb, B. Patnaik, L.L. Snead, Microstructural analysis on helium retention of ion-irradiated and annealed tungsten foils, *Journal of Nuclear Materials*, 347 (2005) 307-313.
- [99] P.A.M. Dirac, The Quantum Theory of the Electron, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 117 (1928) 610-624.

- [100] C. Anderson, The positive electron, *Physical Review*, 43 (1933) 491-494.
- [101] C.M. Lederer, H. J.M., I. Perlman, *Table of Isotopes*, in, John Wiley and sons, New York, 1967.
- [102] J.C. Bobineau, Optimisation d'une chaîne de mesure de temps de vie de positons et d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation entre 15 K et 300 K, in: *Laboratoire Positons*, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay.
- [103] R. Paulin, *Implantation of Fast Positrons in Solids*, Varenna, 1983.
- [104] P. HUTTUNEN, *Positron interactions on solid surfaces and at bilayered structures*(Ph. D. Thesis), (1990).
- [105] P. Hautojärvi, C. Corbel, *Positron Spectroscopy of Solids*, Varenna, 1995.
- [106] R. Krause-Rehberg, H. Leipner, *Positron annihilation in semiconductors: defect studies*, Springer Verlag, 1999.
- [107] E. Soininen, J. Mäkinen, D. Beyer, P. Hautojärvi, High-temperature positron diffusion in Si, GaAs, and Ge, *Physical Review B*, 46 (1992) 13104-13118.
- [108] C. Corbel, G. Blondiaux, M.F. Barthe, Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons, *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, (2003) 2610-2610.
- [109] P. Sperr, W. Egger, G. Kögel, G. Dollinger, C. Hugenschmidt, R. Repper, C. Piochacz, Status of the pulsed low energy positron beam system (PLEPS) at the Munich Research Reactor FRM-II, *Applied Surface Science*, (2008).
- [110] A. Gentils, M. Barthe, L. Thomé, M. Behar, Determination of defects in 6H-SiC single crystals irradiated with 20 MeV Au ions, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 78-80.
- [111] M. Hakala, M. Puska, R. Nieminen, Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si, *Physical Review B*, 57 (1998) 7621-7627.
- [112] T. Tang, Z. Tang, M. Eldrup, Y. Nagai, P. Jung, M. Hasegawa, B.N. Singh, Personal communication, (2010).
- [113] G. Brauer, W. Anwand, F. Eichhorn, W. Skorupa, C. Hofer, C. Teichert, J. Kuriplach, J. Cizek, I. Prochazka, P. Coleman, Characterization of a SiC/SiC composite by X-ray diffraction, atomic force microscopy and positron spectroscopies, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 3342-3351.
- [114] A. van Veen, H. Schut, M. Clement, J.M.M. de Nijs, A. Kruseman, M.R. Ijpma, VEPFIT applied to depth profiling problems, *Applied Surface Science*, 85 (1995) 216-224.
- [115] R. Nieminen, J. Laakkonen, Positron trapping rate into vacancy clusters, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 20 (1979) 181-184.
- [116] F. Pászti, Microanalysis of He using charged particle accelerators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 66 (1992) 83-106.
- [117] T. Sauvage, H. Erramli, S. Guilbert, L. Vincent, M.-F. Barthe, P. Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J.P. Piron, F. Labohm, A. Van Veen, Profile measurements of helium implanted in UO<sub>2</sub> sintered pellets by using the <sup>3</sup>He(d, [α])<sup>1</sup>H nuclear reaction analysis technique, *Journal of Nuclear Materials*, 327 (2004) 159-164.
- [118] G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot, M. Barthe, Accurate automated non-resonant NRA depth profiling: Application to the low <sup>3</sup>He concentration detection in UO<sub>2</sub> and SiC, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, B, 258 (2007) 471-478.
- [119] F. Chamssedine, T. Sauvage, S. Peugeot, DIADHEM set-up: New IBA facility for studying the helium behavior in nuclear glasses, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, In Press, Corrected Proof.

- [120] Y. Serruys, P. Trocellier, S. Miro, E. Bordas, M.O. Ruault, O. Kaïtasov, S. Henry, O. Leseigneur, T. Bonnaille, S. Pellegrino, S. Vaubailon, D. Uriot, JANNUS: A multi-irradiation platform for experimental validation at the scale of the atomistic modelling, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 (2009) 967-970.
- [121] Y. Serruys, M.O. Ruault, P. Trocellier, S. Miro, A. Barbu, L. Boulanger, O. Kaïtasov, S. Henry, O. Leseigneur, P. Trouslard, S. Pellegrino, S. Vaubailon, JANNUS: experimental validation at the scale of atomic modelling, *Comptes Rendus Physique*, 9 (2008) 437-444.
- [122] Y. Serruys, M.O. Ruault, P. Trocellier, S. Henry, O. Kaïtasov, P. Trouslard, Multiple ion beam irradiation and implantation: JANNUS project, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240 (2005) 124-127.
- [123] R. Paulin, R. Ripon, W. Brandt, Diffusion constant and surface states of positrons in metals, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 4 (1974) 343-347.
- [124] M.J. Puska, P. Lanki, R.M. Nieminen, Positron Affinities for Elemental Metals, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1 (1989) 6081-6093.
- [125] S.V. NagenderNaidu, A. Sriramamurthy, P. Rama Rao, The Mo W molybdenum tungsten system, *Transaction of the indian institute of metals*, 37 (1984) 107-110.
- [126] A. Debelle, M. Barthe, T. Sauvage, R. Belamhawal, A. Chelgoum, P. Desgardin, H. Labrim, Helium behaviour and vacancy defect distribution in helium implanted tungsten, *Journal of Nuclear Materials*, 362 (2007) 181-188.
- [127] The Damage Cascade, in: *Fundamentals of Radiation Materials Science*, 2007, pp. 125-154.
- [128] M.T. Robinson, The reflection of low energy helium atoms from tungsten surfaces, *Journal of Nuclear Materials*, 103 (1981) 525-529.
- [129] H.T. Lee, A.A. Haasz, J.W. Davis, R.G. Macaulay-Newcombe, D.G. Whyte, G.M. Wright, Hydrogen and helium trapping in tungsten under simultaneous irradiations, *Journal of Nuclear Materials*  
*Plasma-Surface Interactions-17*, 363-365 (2007) 898-903.
- [130] H. Lee, A. Haasz, J. Davis, R. Macaulay-Newcombe, Hydrogen and helium trapping in tungsten under single and sequential irradiations, *Journal of Nuclear Materials*, 360 (2007) 196-207.
- [131] C.S. Becquart, C. Domain, Ab initio calculations about intrinsic point defects and He in W, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*  
*Computer Simulation of Radiation Effects in Solids - Proceedings of the Eighth International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids (COSIRES 2006)*, *Computer Simulation of Radiation Effects in Solids*, 255 (2007) 23-26.
- [132] J. Tesmer, M. Nastasi, J. Barbour, C. Maggiore, J. Mayer, *Handbook of modern ion beam materials analysis*, Materials Research Society Pittsburgh, PA, 1995.
- [133] W. Möller, F. Besenbacher, A note on the  $^3\text{He} + \text{D}$  nuclear-reaction cross section, *Nuclear Instruments and Methods*, 168 (1980) 111-114.
- [134] J. Yarnell, R. Lovberg, W. Stratton, Angular Distribution of the Reaction  $\text{He}^3(\text{d}, \text{p}) \text{He}^4$  between 240 keV and 3.56 MeV, *Physical Review*, 90 (1953) 292-297.
- [135] T.W. Bonner, J.P. Conner, A.B. Lillie, Cross Section and Angular Distribution of the  $\text{He}^3(\text{d}, \text{p}) \text{He}^4$  Nuclear Reaction, *Physical Review*, 88 (1952) 473.

[136] C. Björkas, K. Nordlund, S. Dudarev, Modelling radiation effects using the ab-initio based tungsten and vanadium potentials, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, In Press, Corrected Proof.

[137] K.B. Winterbon, Calculating moments of range distributions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 17 (1986) 193-202.

# Annexes

## Liste des annexes

Annexe A1: Traitement et analyse des spectres NRA

Annexe A2 : Détails des séquences de recuits appliquées aux échantillons implantés en  $^3\text{He}$  800 keV pour l'étude du comportement des défauts d'implantation en température.

Annexe A3 : Résultats de la modélisation avec VEPFIT des échantillons du lot#1 (initialement recuits à 1773 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>).

Annexe A4 : Résultats des modélisations VEPFIT des échantillons de haute et de basse pureté implantés en  $^3\text{He}$  800 keV à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuits après implantation à 1073 K, 1173 K ou 1273 K.

Annexe A5 : Modélisation de la distribution d'hélium en profondeur / détermination de la fraction d'hélium précipité

## Annexe A1 : Traitement et analyse des spectres NRA

Les données brutes acquises en NRA sont les spectres en énergie des particules alpha émises par les réactions nucléaires et détectées selon un angle de  $177,77^\circ$ . Pour modéliser ces spectres, il convient d'abord de déterminer la résolution en profondeur de la technique qui dépend du matériau et des conditions expérimentales. La résolution en profondeur est usuellement définie comme la plus petite différence de profondeur détectable, directement reliée à la plus petite différence d'énergie détectable dans les spectres des particules alpha détectées [132]. Les sources de dispersion sont dues à la résolution du détecteur, à la dispersion en énergie des ions incidents ainsi qu'à la géométrie de détection. La dispersion en énergie des ions augmente au fur et à mesure qu'ils traversent le matériau, la résolution en profondeur se dégrade donc a priori avec la profondeur.

L'échantillon analysé est modélisé par une structure en couches multiples homogènes et la réponse spectrale totale est la somme des réponses spectrales élémentaires de chaque couche. La largeur de chaque couche dépend des conditions d'expérimentation et du matériau et définit la résolution en profondeur. La détermination de la largeur des couches repose sur des considérations statistiques [118]. Le logiciel RESNRA permet de calculer la largeur et la profondeur de chaque couche et de simuler la réponse spectrale élémentaire de chaque couche (contenant 1 % d'hélium). La [figure 122](#) représente l'évolution de la largeur de chaque couche en fonction de la profondeur. Les spectres élémentaires sont des distributions gaussiennes ([figure 121](#)). On remarque que l'intensité de chaque spectre élémentaire augmente avec l'énergie, c'est-à-dire avec la profondeur à laquelle se trouve l'hélium dans le matériau. Ceci est dû à la variation de la section efficace de la réaction nucléaire en fonction de la profondeur. La section efficace de la réaction  ${}^3\text{He}({}^2\text{H},\text{p}){}^4\text{He}$  a été déterminée expérimentalement par différents auteurs [133-135] et notamment au CEMHTI Cyclotron par Sauvage et al [117] ([figure 123.a](#)). On voit que la section efficace atteint un maximum (appelé résonance) pour des deutons incidents d'énergie proche de 400 keV puis décroît lorsque l'énergie des particules incidentes augmente. Dans les conditions expérimentales utilisées au laboratoire, les deutons incidents ont une énergie maximale de 750 keV et perdent une partie de leur énergie à mesure qu'ils pénètrent dans l'échantillon de tungstène. La section efficace en fonction de la profondeur ([figure 123.b](#)) varie donc en sens inverse de la section efficace en fonction de l'énergie incidente des deutons ([figure 123](#)).

L'ajustement de spectre théorique par rapport au spectre expérimental consiste à attribuer à chaque spectre élémentaire (donc à chaque couche homogène) un poids (c'est-à-dire une concentration d'hélium) qui permet de minimiser l'écart entre le spectre expérimental et la somme pondérée des spectres élémentaires.

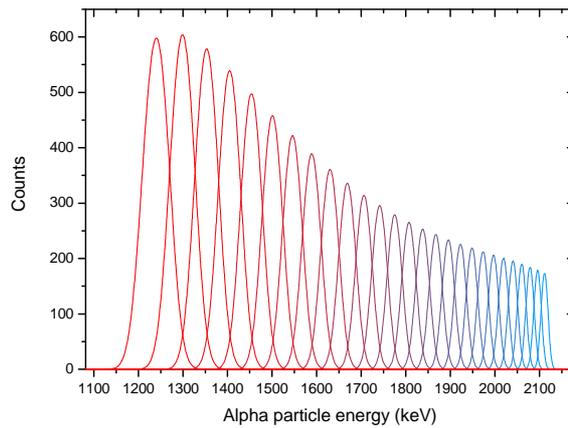


Figure 121 : Réponse spectrale élémentaire de chaque couche homogène contenant 1% d'hélium. La somme pondérée de ces spectres élémentaires sert à ajuster le spectre expérimental.

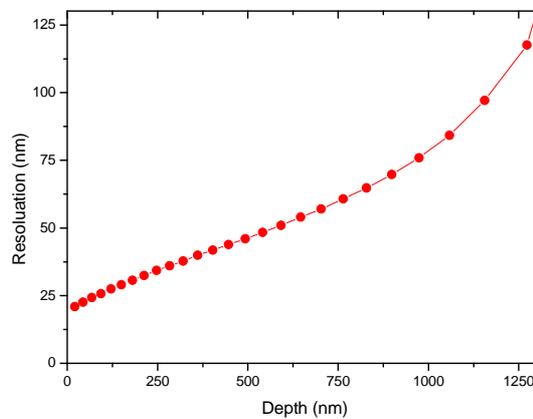


Figure 122 : Résolution de la technique d'Analyse par Réaction Nucléaire en fonction de la profondeur dans l'échantillon pour du tungstène analysé par un faisceau incident de  $^2\text{H}^+$  de 750 keV.

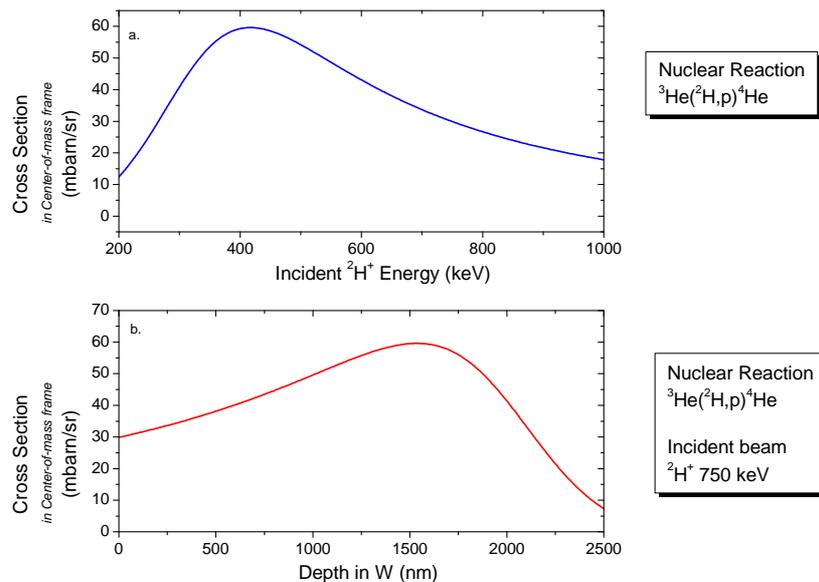


Figure 123 : Section efficace de la réaction  $^3\text{He}(^2\text{H},\text{p})^4\text{He}$  dans le référentiel du centre de masse. a) en fonction de l'énergie des deutons incidents. b) en fonction de la profondeur dans le tungstène pour un faisceau incident de  $^2\text{H}^+$  750 keV.

## Annexe A2 : Détails des séquences de recuits appliquées aux échantillons implantés en $^3\text{He}$ 800 keV pour l'étude du comportement des défauts d'implantation en température.

L'étude du comportement des défauts d'implantation en fonction de la température de recuit a été menée sur trois lots d'échantillons différents. Après implantation, les échantillons ont été recuits puis mesurés en DB-PAS ou PALS afin de caractériser l'évolution des défauts d'implantation. Deux stratégies méthodologiques de suivi en température différentes ont été utilisées :

- stratégie 1 : un seul échantillon implanté (à une fluence donnée) a été recuit successivement à toutes les températures étudiées, et mesuré en spectroscopie d'annihilation des positons entre chaque recuit. Cette stratégie est particulièrement économe en échantillons mais longue car chaque mesure doit être entrecoupée d'un recuit.
- stratégie 2 : plusieurs échantillons ont été implantés (à une fluence donnée) et chacun recuit à une température donnée puis mesuré par spectroscopie d'annihilation des positons une unique fois. Cette stratégie nécessite de disposer de nombreux échantillons (un par température étudiée) mais permet d'effectuer un grand nombre de mesures en peu de temps.

Le [tableau 30](#) résume pour chaque lot d'échantillons, la méthode de suivi en température qui a été employée.

**Tableau 30 : Résumé des stratégies d'investigation en température utilisées pour chaque lot d'échantillons.**

Investigation en température											
Lot	Qualité	Recuit avant implantation	Implantation		Caractérisations						
			Implantation	Fluence $^3\text{He.cm}^{-2}$	PALS			DB-PAS			
					Températures étudiées	Séquence de recuit		Températures étudiées (°C)	Séquence de recuit		
<b>Lot #1</b>	Basse pureté	1773 K 1h Ar & H <sub>2</sub>	$^3\text{He}$ 800 keV	$10^{14}$					X	150 250 300 350 400 500 600 700 800 900 1200 1300 1500	Stratégie 1
				$10^{15}$					X		
				$10^{16}$					X		
				$5 \times 10^{16}$	X	873 K	Stratégie 2	X			
				$10^{17}$							
<b>Lot #2</b>	Basse pureté	1873 K 1h sous vide	$^3\text{He}$ 800 keV	$10^{13}$						200 350 600 900 1000	Stratégie 2
				$10^{14}$							
				$10^{15}$				X			
				$5 \times 10^{16}$	X	873 K	Stratégie 2	X			
<b>Lot #3</b>	Haute pureté	1873 K 1h sous vide	$^3\text{He}$ 800 keV	$10^{15}$						200 350 600 800 1000	Stratégie 2
				$5 \times 10^{16}$				X			

## Annexe A3 : Résultats de la modélisation avec VEPFIT des échantillons du lot#1 (initialement recuits à 1773 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>).

Tableau 31 : Caractéristiques d'annihilation calculées à par des ajustements de données expérimentales à l'aide du logiciel VEPFIT, effectués sur les échantillons du lot #1 (initialement recuits à 1773 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>), implantés en <sup>3</sup>He 800 keV 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> et recuits après implantation entre l'ambiante et 1873 K.

Fit results [VEPFIT]																			
Echantillon	Surface		Intermediate layers												Couche profonde				
	Temp. (K)	S	W	Couche 1				Couche2				S	W	L+ (nm)	dL+ (nm)				
S				W	L+ (nm)	dL+ (nm)	B (nm)	dB (nm)	S	W	L+ (nm)					dL+ (nm)			
Implanted <sup>3</sup> He 800 keV 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup>	R.T.	0.430	0.052	0.412	0.060	4	1	70	8							0.409	0.062	10*	-
	423	0.431	0.051	0.414	0.060	4	2	262	19							0.411	0.062	6*	-
	523	0.429	0.052	0.416	0.060	4	2	56	23							0.416	0.060	6*	-
	573	0.429	0.051	0.420	0.062	3	2	197	7							0.424	0.059	6*	-
	623	0.423	0.054	0.424	0.063	5	2	144	3							0.434	0.058	6*	-
	673	0.426	0.050	0.423	0.064	5	2	140	3							0.433	0.058	6*	-
	773	0.418	0.056	0.403	0.074	6	2	142	2							0.423	0.064	6*	-
	873	0.430	0.050	0.409	0.071	5	2	136	2							0.420	0.066	6*	-
	873	0.408	0.062	0.394	0.077	4	2	107	2							0.409	0.071	6*	-
	1073	0.415	0.060	0.394	0.077	3	2	202	5							0.406	0.071	6*	-
	1173	0.411	0.066	0.380	0.084	4	3	250	5							0.396	0.076	6*	-
	1373	0.403	0.068	0.375	0.085	5	2	376	7							0.390	0.074	6*	-
	1773	0.404	0.066	0.378	0.083	10	2	420	7							0.398	0.073	6*	-
	1873	0.404	0.065	0.378	0.083	17	2	453	4							0.399	0.071	6*	-

## Annexe A4 : Résultats des modélisations VEPFIT des échantillons de haute et de basse pureté implantés en $^3\text{He}$ 800 keV à la fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuits après implantation à 1073 K, 1173 K ou 1273 K.

Tableau 32 : Caractéristiques d'annihilation calculées à par ajustement de données expérimentales à l'aide du logiciel VEPFIT, effectués sur les échantillons des lots #2 et #3 (initialement recuits à 1873 K/1h/Ar & H<sub>2</sub>), implantés en  $^3\text{He}$  800 keV  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuits après implantation entre 1073 K et 1273 K.

Echantillon		Fit results [VEPFIT]																	
Temp. (°C)	Surface		Intermediate layers												Couche profonde				
	S	W	Couche 1				Couche 2				S	W	L+	dL+					
			S	W	L+	dL+	B	dB	S	W	L+	dL+	B	dB	S	W	L+	dL+	
					(nm)	(nm)	(nm)	(nm)			(nm)	(nm)	(nm)	(nm)			(nm)	(nm)	
Haute pureté	800	0.4205	0.0546	0.0400	0.0671	1	1	11	5	0.4281	0.0573	10*	-	66	5	0.4535	0.0503	10*	-
	1000	0.4196	0.0546	0.3975	0.0675	1	1	16	5	0.4326	0.0548	17	10	357	120	0.4223	0.0583	1	1
Basse pureté	900	0.4050	0.0630	0.4217	0.0594	5	2	14	5							0.4288	0.0562	6*	-
	1000	0.4168	0.0599	0.4393	0.0526	7	2	150	5							0.4290	0.0559	6*	-

Note : \* valeur fixée durant la procédure d'ajustement

L'incertitude absolue sur les valeurs S et W est de l'ordre de 0.0005

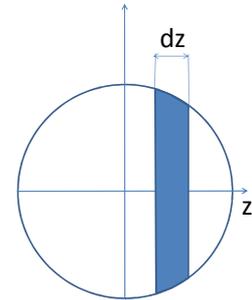
## Annexe A5 : Modélisation de la distribution d'hélium en profondeur / détermination de la fraction d'hélium précipité

Cette annexe présente les traitements simples qui ont été mis en œuvre pour estimer la fraction d'hélium présente sous forme précipité dans l'échantillon laminé (poli mais non recuit) implanté en  $^3\text{He}$  à 500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit après implantation à 1773 K pendant 1 heure sous Ar & H<sub>2</sub>.

En seconde approche, on a utilisé la distribution en taille des bulles observées en TEM pour modéliser le profil de concentration d'hélium mesuré par NRA et obtenir une estimation de la fraction d'hélium contenue dans les bulles.

### Modèle mathématique

On considère une bulle sphérique de rayon  $r$  centrée sur l'origine d'un repère arbitraire ( $z=0$ ) (figure 124.a). Le calcul de la densité de répartition en profondeur de l'espace dans la bulle à la profondeur  $z$  revient à calculer pour une profondeur  $z$ , le volume d'une tranche de sphère entre deux plans séparés d'une distance  $dz$ . La fonction de répartition cumulée du volume dans la bulle (figure 124.b) en fonction de la profondeur est donnée par la relation :



$$f: \{h, R\} \rightarrow \frac{(h + R)^2(2R - h)}{4R^3} \quad \text{A5.1}$$

avec  $h \in [-R, R]$  où  $R$  est le rayon de la bulle

Et la fonction de distribution de l'espace dans la bulle (figure 124.a) est donnée par la relation suivante

$$g = f': \{h, R\} \rightarrow \frac{3R^2 - h^2}{4R^3} \quad \text{A5.2}$$

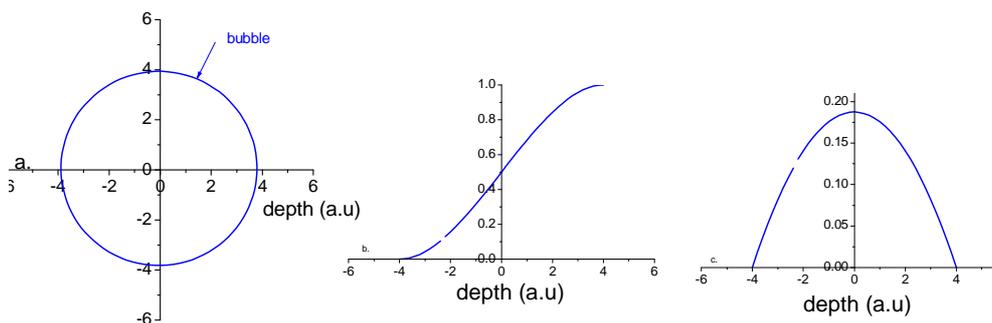


Figure 124 : a) Représentation schématique d'un bulle sphérique centrée en 0. b) Fonction de répartition cumulée de l'espace dans la bulle en fonction de la profondeur c) fonction de densité de répartition de l'espace dans la bulle en fonction de la profondeur

Donc en connaissant la distribution des tailles de bulles et en supposant que toutes les bulles sont centrées à la même profondeur, il est possible de calculer la distribution de l'espace dans ces bulles. Il faut donc noter que ce calcul ne tient pas compte de la dispersion des bulles en profondeur. L'espace dans les bulles est supposé proportionnel à la quantité d'hélium. Cette hypothèse suppose

que toutes les bulles sont également pressurisées. Pour une distribution de taille de bulle  $D(R)$ , la distribution  $P(z)$  de l'espace dans les bulles est donnée par la relation suivante.

$$P(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(z, R) \cdot D(R) \cdot dR \quad \text{A5.3}$$

#### Méthode d'ajustement des données expérimentales

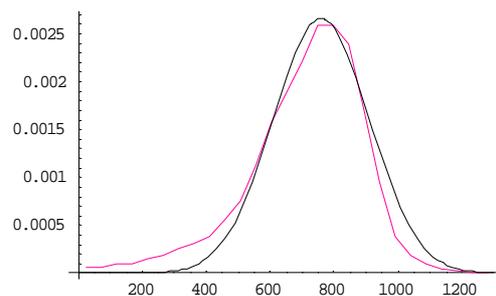
L'observation des données expérimentales montre que, si on exclu la zone où apparaît la surconcentration, la distribution d'hélium après recuit à 1500°C présente la même allure que le profil d'hélium juste après implantation.

On a donc tenté de modéliser la distribution d'hélium après recuit à 1500°C  $F(z)$ , comme la somme d'une distribution reproduisant le profil après implantation  $G(z)$  et d'une distribution engendrée par les bulles observées en TEM (avec le traitement mathématique explicité ci-dessus)  $D(z)$ .

$$F(z) = (1 - f) \cdot G(z) + f \cdot D(z - z_0) \quad \text{A5.4}$$

Le paramètre  $f$  représente la fraction d'hélium contenu dans les bulles. Cela revient à considérer qu'une fraction  $(1-f)$  de l'hélium implanté est piégé et ne migre pas pendant le recuit, et qu'une fraction  $f$  de l'hélium précipite sous forme de bulles. La grandeur  $z_0$  représente la profondeur du pic de surconcentration observé sur le profil expérimental.

La distribution d'hélium juste après implantation a été modélisée de la manière la plus simple possible, c'est-à-dire par une distribution gaussienne. Cette méthode est relativement médiocre pour ajuster les résultats expérimentaux mais elle permet d'obtenir une expression analytique simple dont les seuls paramètres sont la moyenne et l'écart-type de la distribution (tels que donnés par SRIM). Les valeurs de la moyenne et de l'écart-type qui reproduise « au mieux » le profil après implantation ont été déterminées : ( $\mu = \sim 760$  nm et  $\sigma = \sim 150$  nm).



**Figure 125 :** Profil expérimental (rouge) d'He en profondeur mesuré par NRA après une implantation  $^3\text{He}$  500keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , comparé au profil modélisé par une fonction normale (noire) de moyenne 760 nm et d'écart-type 150 nm.

La contribution de l'hélium contenue dans les bulles à la distribution d'hélium mesurée par NRA a été modélisée comme mentionnée ci-dessus. La [figure 126.a](#) représente l'allure de la surconcentration créée par une population de bulles centrées à la profondeur 0 et dont la distribution en taille est identique à la distribution mesurée sur les observations TEM ([figure 126.b](#)).

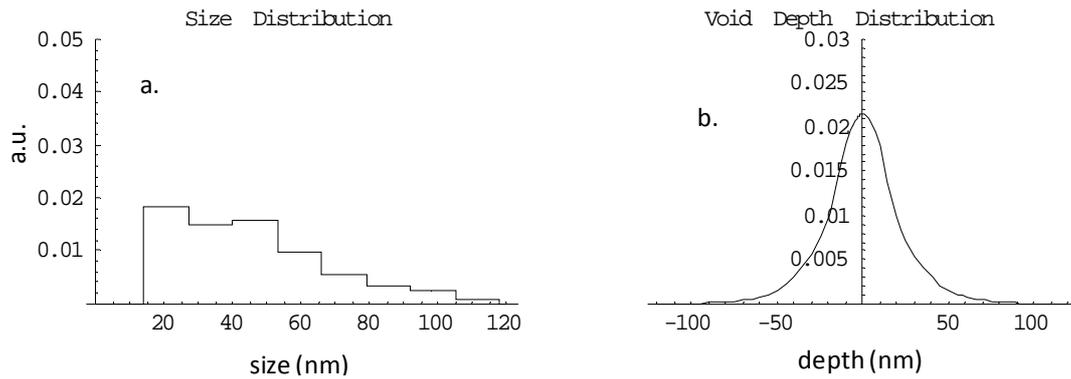


Figure 126 : a) Distribution des tailles de bulles (diagramme à gauche) mesurée sur les observations TEM b) Allure de la distribution d'hélium (volume dans les bulles) engendrée par la distribution des bulles telles que mesurée sur les observations TEM dont toutes les bulles sont centrées à la profondeur  $z=0$ . La population de bulle utilisée pour le calcul n'inclut pas de dispersion en profondeur.

Les résultats de l'ajustement « à la main » ont ainsi permis de déterminer les paramètres suivants ( $f = 0.08$  ;  $z_0 = 800$  nm).

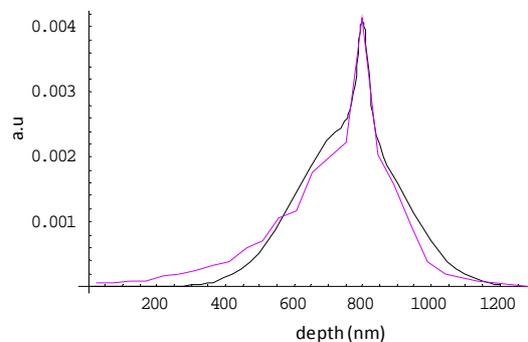


Figure 127 : Profil expérimental (courbe rose) mesuré sur l'échantillon laminé (poli mais non recuit) implanté en  $^3\text{He}$  500 keV à la fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  puis recuit à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 1h, comparé au profil modélisé par la méthode décrite ci-dessus (courbe noire).

Il apparaît que l'ajustement des courbes mesurée et modélisée est relativement médiocre, surtout en ce qui concerne les queues de la distribution. Cette divergence s'explique principalement par l'utilisation d'un profil gaussien pour modéliser le profil d'implantation juste après implantation, qui n'est pas adapté pour modéliser les queues de distribution du profil d'implantation. Toutefois, le paramètre  $z_0$  déterminé par l'ajustement est de 800 nm et correspond bien à la profondeur moyenne (798 nm) des bulles intergranulaires observées par TEM et contribuent majoritairement aux volumes des bulles. Les résultats démontrent qu'il est possible d'estimer la fraction d'He présente dans les bulles. La seule distribution de la taille des bulles permet de reproduire grossièrement le pic de surconcentration observé sur le profil expérimental. **Finalement, ce modèle permet d'estimer la fraction d'hélium qui s'est concentrée dans les bulles et qui est responsable de l'apparition de la surconcentration dans le profil d'hélium en profondeur mesuré en NRA. Cette fraction estimée par ce modèle est de l'ordre de 10 % ( $f = 0.08$ ).**

Ce modèle simpliste ne prend en compte que la distribution des tailles de bulles. Il pourrait être raffiné en intégrant la dispersion en profondeur des bulles (qui ne sont pas rigoureusement alignées à la profondeur  $z_0$ ) ainsi que l'effet du rapport d'aspect des bulles sur le profil du pic de surconcentration. De plus, l'ajustement rigoureux des courbes expérimentales et théoriques nécessite une minimisation numérique de l'écart entre les courbes mesurée et modélisée. Enfin, la modélisation du profil juste après implantation devrait mettre en œuvre une expression analytique

plus complexe qui permettrait de reproduire plus convenablement les queues de la distribution d'hélium. Pour ce faire, il faudrait envisager une distribution de Pearson [136] ou une distribution Lorentzienne [137].

**Pierre-Emile LHULLIER**

## **Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène**

Résumé:

Dans les réacteurs à fusion, le tungstène subira des contraintes sévères dont, l'irradiation neutronique induisant la création de défauts ponctuels, et l'implantation d'hélium. La compréhension du comportement synergique des défauts lacunaires et de l'hélium est cruciale pour modéliser le comportement des composants en tungstène des futurs réacteurs à fusion thermonucléaire.

Cette étude utilise la spectroscopie d'annihilation des positons (PAS) pour déterminer la nature et l'évolution en température des défauts d'implantation et l'analyse par réaction nucléaire (NRA) couplée ponctuellement à la microscopie électronique pour suivre le comportement de l'hélium.

Les défauts générés dépendent des paramètres d'implantation (nature des ions, énergie, fluence). Par implantation d' $^3\text{He}$  à 800 keV, des monolacunes ont été créées et sont mobiles entre 473 et 623 K. L'augmentation de la concentration initiale en monolacunes décale le seuil de migration vers les basses températures. Des implantations à fort dpa (Fe 10 MeV) génèrent des amas lacunaires. Les impuretés jouent un rôle prépondérant sur le comportement en température des défauts.

Le comportement de l'hélium a été étudié sous trois conditions d'implantation différentes. Les implantations à basse énergie (0,32 keV) montrent la création de complexes hélium-lacune par mutation. Les implantations à 60 keV mettent en évidence la compétition entre la migration, à basse fluence et le piégeage de l'hélium, à haute fluence. Finalement, des implantations à haute énergie (500 keV) renseignent sur l'influence de la microstructure sur la distribution des bulles d'hélium.

Mots clés : Tungstène, hélium, défauts lacunaires, spectroscopie d'annihilation des positons, analyse par réaction nucléaire

## **Study of the behavior of helium and vacancy-type defects in tungsten**

Summary:

In fusion reactors, tungsten suffers severe constraints such as an intense neutron irradiation which induces the creation of point defects, and implantation of helium. Understanding the interactions between point defects and helium is crucial to model the behavior of tungsten components for future nuclear fusion applications.

This study rely on the use of Positron Annihilation Spectroscopy (PAS) to determine the nature and thermal evolution of implantation-induced defects, and Nuclear Reaction Analysis (NRA) occasionally coupled with electron microscopy to investigate the behavior of helium.

The nature of implantation-induced defects depends on the implantation parameters (type of ion, energy, fluence). Implantations of  $^3\text{He}$  at 800 keV, lead to the creation of monovacancies which are mobile between 473 and 623 K. Increasing the initial concentration of monovacancies shifts the migration threshold toward low temperature. Implantations with high level of damage (Fe 10 MeV) generate vacancy clusters. The impurities play a dominant role on the thermal behavior of defects.

The behavior of helium was studied under three different implantation conditions. Implantations at low energy - 0.32 keV - show the creation of helium-vacancy complex by mutation. Implantations at 60 keV show the competition between migration - at low fluence - and trapping of helium - at high fluence. Finally, high energy implantations (500 keV) provide information about the influence of microstructure on the distribution of helium bubbles.

Keywords: Tungsten, helium, positron annihilation spectroscopy, nuclear reaction analysis, vacancy-type defect



**CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux :  
Haute Température et Irradiation  
3A rue de la Férolerie 45 071 ORLEANS,  
FRANCE**

