

Université de Provence
THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PROVENCE

Discipline : Rayonnement et Plasmas
Ecole Doctorale Physique et Sciences de la Matière

présentée par

REMI RUFFE

Etude de surfaces de carbone en interaction avec le plasma de Tore Supra

Jury composé de

M. Xavier Bonnin	
M. Eric Gauthier	<i>Rapporteur</i>
Mme Céline Martin	
M. Bernard Pégourié	
Mme Pascale Roubin	<i>Directrice de thèse</i>
M. Gérard Vignoles	<i>Rapporteur</i>

Liste des acronymes les plus utilisés

a-C	<i>amorphous Carbon</i>
a-C:H	<i>Hydrogenated amorphous Carbon</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
AMC	<i>Active Metal Casting[®]</i>
BET	<i>Brunauer Emmett Teller</i>
BSE	<i>BackScattered Electron</i>
CA	<i>Cathodic Arc</i>
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CFC	<i>Composite à Fibres de Carbone</i>
CFP	<i>Composant Face au Plasma</i>
CIEL	<i>Composants Internes Et Limiteur</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
CVI	<i>Chemical Vapor Infiltration</i>
DITS	<i>Deuterium Inventory in Tore Supra</i>
DLC	<i>Diamond-Like Carbon</i>
DLCH	<i>Hydrogenated Diamond-Like Carbon</i>
DS	<i>Down-Stream</i>
DSMF	<i>Dernière Surface Magnétique Fermée</i>
ECR	<i>Electron Cyclotron Resonance</i>
ECWR	<i>Electron Cyclotron Wave Resonance</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
FCVA	<i>Filtered Cathodic Vacuum Arc</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
HAP	<i>Hydrocarbure Aromatique Polycyclique</i>
HFS	<i>High Field Side</i>
HR	<i>Haute Résolution</i>
ITER	<i>International Thermonuclear Experimental Reactor</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LFS	<i>Low Field Side</i>
LPT	<i>Limiteur Pompé Toroidal</i>
MEB	<i>Microscope Electronique à Balayage</i>
MET	<i>Microscope Electronique à Transmission</i>
MS	<i>Magnetron Sputtering</i>
nc-G	<i>nano-Crystalline graphite</i>
NIF	<i>National Ignition Facility</i>

NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i>
PAN	<i>PolyAcryloNitrile</i>
PBS	<i>Plasma Beam Source</i>
PECVD	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PIC	<i>Particle In Cell</i>
PVC	<i>Polychlorure de vinyle</i>
RMN	<i>Résonance Magnétique Nucléaire</i>
SE	<i>Secondary Electron</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
SOL	<i>Surface à l'Ombre du Limiteur</i>
STP	<i>conditions Standard de Température et de Pression</i>
ta-C :H	<i>Hydrogenated tetrahedral amorphous Carbon</i>
TDS	<i>ThermoDeSorption</i>
TS	<i>Tore Supra</i>
US	<i>Up-Stream</i>
USB	<i>Unité Structurale de Base</i>
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectrometry</i>

Liste des symboles les plus utilisés

A	<i>Nombre de masse</i>
Z	<i>Numéro atomique</i>
ρ_L	<i>Rayon de Larmor</i>
q	<i>Facteur de sécurité</i>
r	<i>Petit rayon d'un tore</i>
n_e	<i>Densité électronique</i>
n_i	<i>Densité ionique</i>
T_e	<i>Température électronique</i>
T_i	<i>Température ionique</i>
B	<i>Champ magnétique, intensité du champ magnétique</i>
λ	<i>Longueur d'onde</i>
Y_S	<i>Rendement de pulvérisation physique</i>
E_S	<i>Energie seuil de pulvérisation physique</i>
E_B	<i>Energie de liaison entre atomes de surface</i>
S_E	<i>Surface externe</i>
S_T	<i>Surface totale</i>
W_0	<i>Volume de micropores</i>
L_0	<i>Largeur moyenne des micropores</i>
n_a	<i>Quantité de gaz adsorbé par un échantillon</i>
p^0	<i>Pression de vapeur saturante d'un échantillon</i>
C	<i>Constante BET</i>
n_m	<i>Capacité d'adsorption d'une monocouche</i>
V_{ref}	<i>Volume de référence d'un dispositif expérimental</i>
V_{ech}	<i>Volume d'un échantillon</i>
T_{ech}	<i>Température de l'échantillon</i>
T_{amb}	<i>Température ambiante</i>
V_{cell}	<i>Volume d'une cellule de mesure</i>
p_i	<i>Pression d'un gaz injecté dans un dispositif de mesure</i>
p_e	<i>Pression d'équilibre</i>
V_M	<i>Volume mort</i>
V_0	<i>Tension d'accélération des électrons dans un microscope électronique</i>
E_0	<i>Energie des électrons d'un faisceau dans un microscope électronique</i>
I_D	<i>Intensité de la bande D sur un spectre Raman</i>
I_G	<i>Intensité de la bande G sur un spectre Raman</i>
L_a	<i>Longueur de cohérence dans le plan (taille des domaines aromatiques)</i>
Δ	<i>Profondeur dans un gap entre les tuiles du LPT de TS</i>
n_D	<i>Quantité totale de deutérium piégé dans TS</i>
$n_{D\ DITS}$	<i>Quantité de deutérium piégé dans TS dû à la campagne DITS</i>

Table des matières

Liste des acronymes les plus utilisés	i
Liste des symboles les plus utilisés	iii
Introduction	1
Chapitre 1 : Techniques d'analyse	15
1 Les isothermes d'adsorption	16
1.1 Définition du phénomène d'adsorption et terminologie employée	16
1.2 Aire spécifique, surface des micropores, et surface externe	16
1.3 Interaction de l'adsorbat avec la surface	17
1.4 Les isothermes d'adsorption	18
1.5 Modèles théoriques décrivant les phénomène d'adsorption	20
1.5.1 Modèle de Langmuir	20
1.5.2 Modèle BET	20
1.5.2.1 Le modèle BET	20
1.5.2.2 Tracé BET	22
1.5.2.3 Aire BET	23
1.6 Dispositif expérimental CASPEr	24
1.6.1 Description	24
1.6.2 Mesures effectuables avec le dispositif	27
1.6.2.1 Mesures de volume et de densité	27
1.6.2.2 Tracé d'une isotherme d'adsorption	29
1.6.2.3 Manipulations effectuées et apport au dispositif durant ma thèse	30
2 Microscopie électronique	32
2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	32
2.1.1 Production des électrons	33
2.1.2 Focalisation du faisceau sonde et balayage	34
2.1.3 Interaction des électrons avec l'échantillon	36
2.1.4 Détection des électrons et photons émis par l'échantillon	38
2.1.5 Réglages pour l'observation d'images	41
2.1.6 Préparation des échantillons observés en MEB	42
2.1.7 Microscopes utilisés	43
2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)	44
2.2.1 Interaction du faisceau avec l'échantillon	45
2.2.2 Mode diffraction	45

2.2.3	Mode image	47
2.2.4	Préparation des échantillons pour l'observation en MET	49
2.2.5	Microscopes et dispositifs de préparation utilisés	53
3	Autres techniques employées	53
3.1	Microspectrométrie Raman	53
3.1.1	Principe général	53
3.1.2	Application au carbone	54
3.2	Densimétrie	58
3.3	Microscopie à force atomique (AFM)	60
4	Autres techniques employées dans le cadre de DITS	61
	Bibliographie	64
	Chapitre 2 : Les matériaux carbonés	67
1	Généralités sur l'élément carbone	68
1.1	Propriétés électroniques	68
1.2	Isotopes, variétés allotropiques, et les différentes formes de carbone	68
2	Forme graphite	70
2.1	Structure et propriétés	70
2.2	Synthèse	71
2.2.1	Carbones graphitisables	71
2.2.2	Carbonisation et graphitisation	71
3	Forme diamant	74
4	Carbone amorphe	75
4.1	Le carbone amorphe	75
4.2	Synthèse	76
5	Autres formes de carbone	77
5.1	Noirs de carbone	77
5.2	Suies	78
5.3	Pyrocarbones	79
6	Erosion des carbonés	80
7	Le carbone dans les tokamaks	82
7.1	Les fibres de carbone	83
7.2	Les composites à fibre de carbone (CFC)	85
7.3	Le Sepcarb®N11 et les tuiles de TS	85
7.3.1	Généralités	85

7.3.2	Porosité	86
7.3.3	Assemblage des tuiles	88
	Bibliographie	90

Chapitre 3 : Résultats **93**

1	Nomenclature utilisée	95
2	Tops des tuiles de TS	96
2.1	Tuiles érodées	96
2.1.1	Porosité	96
2.1.2	Erosion des fibres et de la matrice	98
2.1.3	Poussières et impuretés	98
2.1.4	Microstructure	99
2.1.5	Striation de surface	102
2.2	Tuiles de dépôt épais	105
2.3	Tuiles de dépôt fin	107
3	Gaps des tuiles	112
3.1	Gaps poloïdaux	112
3.1.1	Généralités	112
3.1.1.1	Topographie	112
3.1.1.2	Dépôts métalliques	115
3.1.1.3	Microstructure	115
3.1.2	Mesures d'épaisseur de dépôt	117
3.1.2.1	Epaisseur maximale de dépôt	117
3.1.2.2	Profils en épaisseur de dépôt	118
3.1.2.3	Lois de croissance des dépôts dans les gaps	124
3.1.2.4	Mesure de l'épaisseur érodée	125
3.2	Gaps toroïdaux	127
3.2.1	Observations générales	127
3.2.2	Mesures d'épaisseur et profondeur de dépôt	127
3.2.3	Microstructure	130
	Bibliographie	132

Chapitre 4 : Exploitation des résultats et discussion **133**

1	Bilan de carbone et de deutérium	134
1.1	Procédure	134
1.1.1	Découpage du LPT en zones	134
1.1.2	Estimation des volumes de dépôt	137

1.1.3	Mesures de l'érosion	142
1.1.4	Cartographie	142
1.2	Bilan de carbone dans TS	144
1.3	Bilan de deutérium	146
1.3.1	Historique des dépôts	146
1.3.2	Calcul de la masse de deutérium piégé	149
1.3.3	Comparaison des résultats issus des analyses TDS et NRA	149
2	Topographie et flux de particules	150
2.1	Analyse de l'érosion	150
2.1.1	Formation du ripple	150
2.1.2	Erosion différentielle	155
2.1.3	Amorphisation de surface	157
2.2	Flux d'ions et gaine magnétisée	158
2.3	Flux d'ions dans les gaps	162
3	Phénomènes d'érosion et de croissance	166
4	Bibliographie	170
	Conclusion	175

Introduction

En 2008, environ 80 % de la production mondiale d'énergie provenait de la combustion de ressources fossiles (pétrole, charbon), le reste provenant du nucléaire ou des énergies renouvelables (éolien, hydro-électricité...) [1]. Les ressources en uranium permettant l'exploitation des centrales nucléaires à fission n'étant pas infinies, les problèmes engendrés par le traitement et le stockage des déchets nucléaires issus de la fission, et la recherche de nouvelles méthodes de production permettant de fournir plus d'énergie pour une masse de combustible donnée, ont conduit les scientifiques à s'intéresser depuis quelques décennies aux réactions de fusion nucléaire dans le cadre de la production d'électricité.

Les réactions nucléaires mettent en jeu des énergies de plusieurs MeV, et peuvent se répartir en deux catégories :

- les réactions de fission, dans lesquelles un noyau lourd se fractionne en deux noyaux plus légers,
- les réactions de fusion, dans lesquelles deux noyaux légers fusionnent pour former un noyau plus lourd.

Comme le montre la courbe d'Aston (figure 1), les deux réactions, qu'elles soient de fusion ou de fission, permettent la production d'énergie en conduisant à la formation de noyaux possédant une énergie de liaison par nucléon plus importante. Les réactions de fusion qui dégageraient le plus d'énergie seraient alors celles entre atomes légers, à partir de l'hydrogène. D'autres facteurs comme la section efficace de réaction sont également à prendre en compte. Dans le cadre de la fusion, la réaction la plus favorable énergétiquement est celle qui fait intervenir le deutérium et le tritium : $D + T \rightarrow {}^4\text{He} + n$.

Le neutron produit possède une énergie de 14,1 MeV, et l'hélium une énergie de 3,5 MeV. Dans le cadre d'un réacteur industriel, neutron et hélium serviront à la production d'électricité, l'hélium étant également utilisé pour chauffer le milieu réactionnel.

Produire des réactions de fusion nécessite d'apporter suffisamment d'énergie aux noyaux pour franchir la barrière coulombienne (due à la répulsion que les noyaux chargés positivement exercent entre eux). Cette énergie, apportée sous forme de chauffage, porte le milieu réactionnel à des températures de plusieurs millions de K : la matière est alors sous forme de plasma. Ce gaz ionisé doit être confiné. Il existe deux grandes méthodes de confinement du plasma :

- le confinement inertiel : des faisceaux laser (ou de particules chargées) irradient une pastille contenant le combustible deutérium-tritium, ce qui conduit en premier lieu à l'expansion du plasma résultant du chauffage, puis à la compression du combustible due à l'onde de choc centripète produite. Le chauffage et la densification du cœur de la

cible permet alors à des réactions de fusion de se produire. Les dispositifs d'étude de la fusion par confinement inertiel incluent les dispositifs à irradiation laser (ILaser mégajoule, NIF) et les dispositifs à striction axiale (Z-Pinch) qui utilisent les rayons X.

- le confinement magnétique : les particules du plasma sont confinées par des lignes de champ magnétique fermées. Ces lignes de champ peuvent être produites par des bobines électromagnétiques associées à un courant induit dans le plasma (cas des tokamaks), ou bien produites par les seules bobines (cas des stellarators).

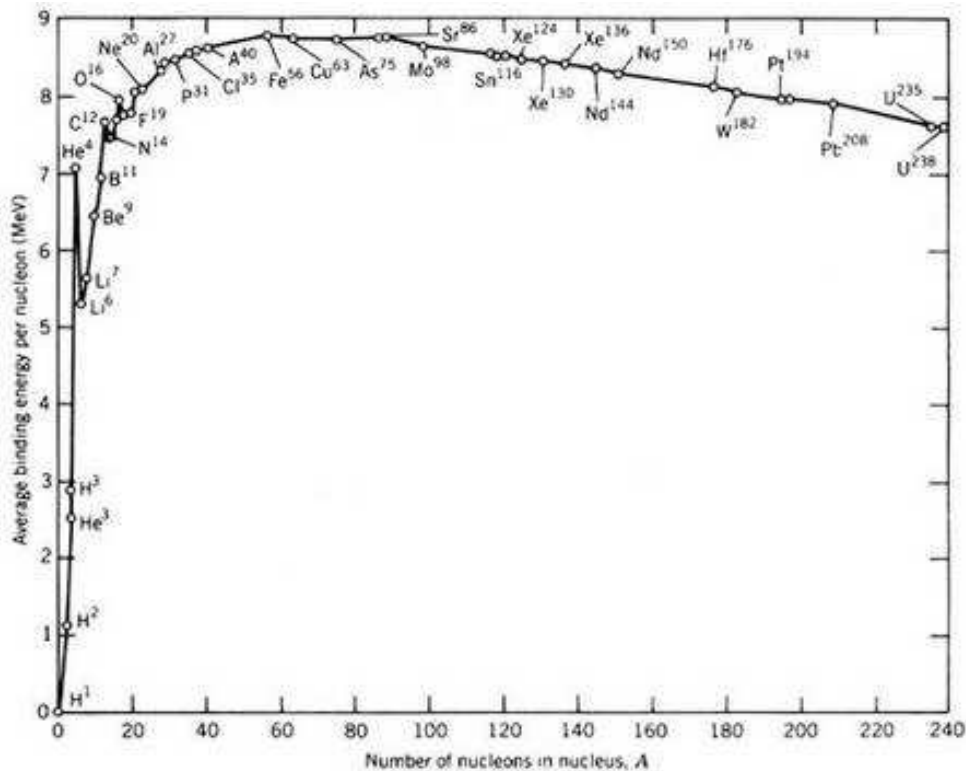


Figure 1 : Courbe d'Aston, représentant l'énergie moyenne de liaison par nucléon en fonction du nombre de nucléons

La production d'électricité par la réaction de fusion D + T possède un nombre conséquent d'avantages : facilité à se procurer le deutérium (présent en grande quantité dans les océans), impossibilité d'emballement du réacteur, utilisation d'un composé radioactif à courte durée de demi-vie (le tritium), peu de déchets nucléaires produits (mis à part la structure du réacteur dont les matériaux auront été activés par les neutrons issus de la réaction)... C'est pourquoi il existe de nombreux dispositifs d'étude, et que dans le cadre de la fusion par confinement magnétique, le projet international ITER a été lancé. Le tritium, contrairement au deutérium, est donc radioactif : il émet un rayonnement β^- en se transformant en hélium 3. Sa période est de 12,32 ans. Son activité spécifique est élevée : $3,59 \cdot 10^{14} \text{ Bq g}^{-1}$, mais cependant l'énergie produite lors d'une désintégration est de 5,7 keV, parmi les plus faibles des radionucléides. Sa radiotoxicité est faible, mais il peut être dangereux s'il est ingéré dans l'organisme. Son stockage et son utilisation sont donc contrôlés, ce qui impose des contraintes strictes pour

ITER : la quantité de tritium piégée dans ITER ne devra pas excéder 1 kg. Mon étude se place dans le cadre de la problématique de rétention de tritium dans les parois de tokamaks.

Le tokamak est un système permettant le confinement magnétique d'un plasma, dans une enceinte de forme torique. Ce type de dispositif a été inventé en Russie à la fin des années 1950, et a servi tout au long des années 1960 à expérimenter des décharges plasma de quelques millisecondes avec une température électronique de l'ordre du keV [2]. Le limiteur, composant essentiel auquel nous allons nous intéresser tout au long du manuscrit, a été inventé durant cette première période. Durant la seconde période, des années 70 aux années 90, la technologie des tokamaks s'est diffusée mondialement et de nombreux pays ont participé à la recherche autour de ces dispositifs. Après la conclusion, tirée des premières expériences, que le temps de confinement augmentait (dans une certaine mesure) avec la taille de la machine, les dispositifs construits durant les années 70, 80 et 90 étaient de taille bien supérieure à celle des premières machines russes. Les champs de recherche incluaient l'ingénierie des bobines (qui a permis de passer de la forme purement circulaire des bobines électromagnétiques toroïdales à une forme en « D » qui uniformise les tractions mécaniques induites par le passage du courant), le cryomagnétisme (qui a permis la fabrication de bobines supraconductrices), les méthodes de chauffage du plasma (par ondes cyclotroniques, par injection de neutres). Le plus grand dispositif construit au cours de cette période fut le Joint European Torus (JET), en Angleterre, fruit d'une collaboration de différents laboratoires européens (dans le cadre d'Euratom), avec une première décharge plasma en 1984. En France (CEA Cadarache) le tokamak Tore Supra (TS), dont l'activité commence en 1988, a été le premier tokamak à disposer de bobines supraconductrices. Toutes ces expériences ont permis de développer des technologies essentielles pour la construction du tokamak ITER, qui représente la plus vaste collaboration entre pays du monde entier pour un dispositif de recherche. Le but d'ITER est de démontrer la faisabilité scientifique de la fusion thermonucléaire D + T, l'une des dernières étapes avant la construction des premiers réacteurs capables de produire effectivement de l'électricité.

Le principe du tokamak est le suivant : le dispositif comprend une chambre de confinement, de forme torique, entourée de plusieurs bobines, dans lesquelles circule un courant électrique. Ainsi est créé un champ magnétique toroïdal (selon l'axe circulaire du tore). Ce champ seul ne suffit pas à confiner efficacement les particules du plasma, il faut y ajouter un deuxième champ magnétique dans la direction poloïdale. Ce champ est créé par l'action d'un solénoïde placé au centre du tore. Le solénoïde central agit comme le primaire d'un transformateur (le plasma faisant office de secondaire), et crée au sein du plasma un courant électrique circulant dans la direction toroïdale (l'intensité de ce courant, appelé « courant plasma », est de l'ordre de plusieurs MA). A son tour, la circulation de ce courant électrique crée un champ magnétique dans la direction poloïdale (figure 2). La combinaison de ces deux champs crée des lignes de champ magnétique hélicoïdales, qui entraînent les particules chargées. Le mouvement des particules le long de ces lignes de

champ peut se décomposer en un mouvement toroïdal du centre guide, qui suit la ligne de champ, et un mouvement circulaire autour de la ligne de champ (le rayon de ce cercle est appelé rayon de Larmor et noté ρ_L). Le rapport du nombre m de tours effectués par la particule dans la direction toroïdale, et du nombre n de tours effectués dans la direction poloïdale, nécessaires pour que la particule revienne à son point de départ, est appelé le facteur de sécurité et noté q . Il est démontrable par calcul que si l'inégalité : $q \rho_L \ll r$ est satisfaite (r étant le petit rayon du tore), alors les particules sont confinées (cette relation n'est valable que pour les particules à l'équilibre thermodynamique).

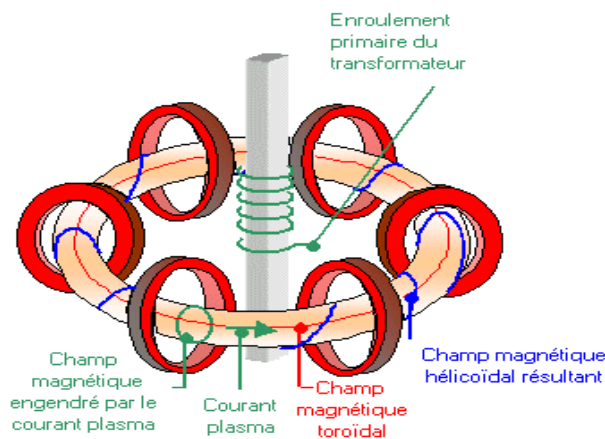


Figure 2 : Schéma de principe de la configuration magnétique d'un tokamak

Il faut noter également que d'une part le champ magnétique créé au sein d'un tokamak n'est pas homogène, d'autre part l'addition des effets du champ magnétique et des champs électriques créés au sein du plasma par le mouvement des particules, créent des « dérives » qui perturbent le confinement [2]. Afin de contrôler la position du plasma dans la chambre de confinement, il faut associer au système magnétique un deuxième ensemble de bobines, qui permettent de contrôler la position radiale du plasma, sa dérive verticale, et sa forme.

L'un des composants essentiels de la chambre de confinement est le limiteur. Son rôle est de définir la surface sur laquelle s'appuie le plasma, et par conséquent, la zone de confinement. La dernière ligne de champ fermée (tangente à la surface du limiteur) délimite la DSMF (Dernière Surface Magnétique Fermée) et la zone pour laquelle le plasma est confiné : on parle de plasma de cœur. Au-delà de la DSMF, les lignes de champ sont ouvertes et interceptent directement la surface du limiteur. Cette région est nommée Surface à l'Ombre du Limiteur (en anglais Scrape-Off Layer), abrégé par SOL. Dans cette région, on parle de plasma de bord. Le limiteur reçoit des flux de chaleurs particulièrement importants (de l'ordre de quelques MW m^{-2}), et des flux de particules également importants (de l'ordre de $10^{21} \text{ D}^+ \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Les contraintes quant au choix des matériaux qui le composent sont donc cruciales. Au sein de la chambre torique, le limiteur peut avoir différentes configurations : limiteur poloïdal ou limiteur toroïdal tel que le LPT (Limiteur Pompé Toroidal) de TS. Il existe également une

autre configuration appelée « divertor », qui permet d'éloigner le plasma confiné de la zone où se produit l'interaction plasma-paroi, de garder les impuretés résultant de cette interaction loin du plasma confiné, et d'obtenir ainsi des modes de confinement supérieur. Dans le cas d'ITER, la configuration divertor a été choisie [3]. Enfin, notons que des limiteurs de taille inférieure au limiteur principal sont disposés à l'intérieur de la chambre et servent à protéger certaines zones (comme les antennes servant au chauffage du plasma par exemple). Outre les limiteurs, les autres composants de la chambre sont les neutraliseurs (des composants placés au dessous du limiteur, dont le rôle consiste à neutraliser puis pomper les particules chargées qui y sont emmenées), puis les parois de la chambre elles-mêmes, qui doivent être capables de supporter des flux importants (chauffage du plasma, impulsions d'énergie en cas de rupture de confinement...) ainsi que de soutenir les efforts mécaniques dus aux forces électromagnétiques. De façon générique, les composants interagissant le plus avec le plasma et recevant les plus forts flux tels que les limiteurs ou les éléments du divertor sont appelés CFP (Composants Face au Plasma).

Enfin, un tokamak inclut également les dispositifs de chauffage du plasma (chauffage ohmique, injecteur de neutres, chauffage par ondes), ainsi que les différents diagnostics (sondes de Langmuir, spectromètres, caméras, bobines de Mirnov, sondes à effet Hall, réflectomètres et interféromètres, etc...), qui permettent de mesurer au cours des expériences les paramètres importants qui vont servir aux interprétations théoriques et aux expériences futures :

- Densité électronique (n_e)
- Températures électronique (T_e) et ionique (T_i), T_e varie de 1 à 100 eV pour le plasma de bord, à quelques keV pour le plasma de cœur
- Profils radiaux des températures, permettant de mesurer les variations de température entre le plasma de cœur et le plasma de bord
- Valeur du courant plasma, mesure du facteur de sécurité
- Mesure du flux de chaleur sur le limiteur

L'ensemble des tokamaks est bâti sur les mêmes principes et inclut les composants précités. Durant mon travail de thèse, j'ai eu à étudier des composants provenant essentiellement du tokamak TS (figure 3 et figure 4). Voici quelques paramètres de ce tokamak :

- Grand rayon du tore : 2,4 m
- Petit rayon du tore : 0,72 m
- Diamètre : 11,5 m
- Hauteur : 7,2 m
- Champ magnétique toroïdal maximum : 3,8 T
- Courant plasma maximum : 1,7 MA
- Durée des décharges : jusqu'à 6 min 30 s

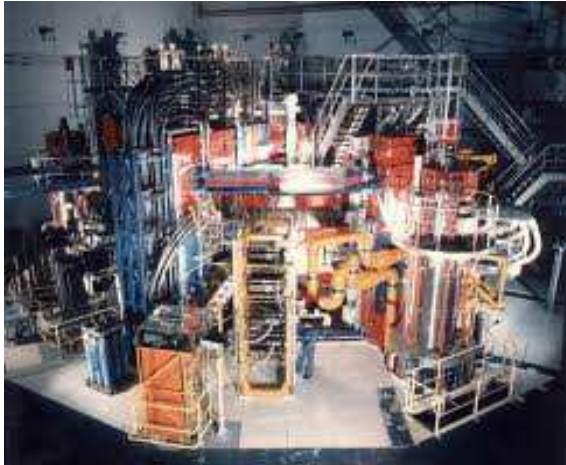


Figure 3 : Photographie du tokamak TS

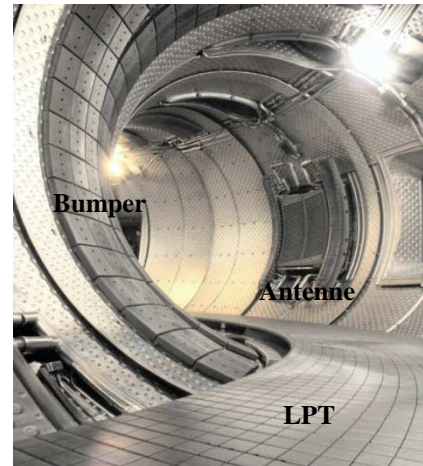


Figure 4 : Vue de l'intérieur de la chambre de confinement de TS

L'une des spécificités de TS est son système de bobines toroïdales supraconductrices (NbTi refroidi à l'hélium superfluide), qui permet la production d'un champ magnétique toroïdal permanent. Une autre spécificité est la présence d'un limiteur activement refroidi permettant d'extraire en continu la puissance injectée dans le plasma. De par ces deux spécificités, des décharges plasmas de longue durée peuvent être produites dans TS (avec un record obtenu en à 6 min 30 en 2003).

La physique des tokamaks est particulièrement complexe car faisant appel à de nombreux domaines (physique des plasmas, physique des matériaux, cryomagnétisme, etc...). Mon travail de thèse se place dans le cadre des interactions plasma-paroi, qui mettent en jeu les phénomènes de rétention du combustible (D, T) et qui sont l'un des champs d'étude majeurs pour la fusion magnétique.

Il existe différents types d'interaction entre plasma et paroi. En premier lieu, il peut y avoir érosion du matériau constituant la paroi. Les phénomènes d'érosion sont séparés en deux grands domaines : érosion physique (ne mettant pas en jeu des liaisons chimiques entre particules du plasma et particules du matériau de paroi) et érosion chimique (mettant en jeu de telles liaisons chimiques).

Quand une particule énergétique entrant en contact avec une surface solide cède une énergie supérieure à l'énergie de liaison des atomes, il peut y avoir départ d'un atome : il y a érosion physique (on parle de pulvérisation). On définit un rendement de pulvérisation (noté Y_S), le nombre d'atomes éjectés par ion incident. Ce rendement dépend de nombreux paramètres [4] :

- Energie de liaison des atomes de surface
- Energie de l'ion incident
- Masse de l'ion incident et masse de l'atome de surface
- Angle d'incidence

Un seuil de pulvérisation, noté E_S , définit l'énergie minimum nécessaire qu'un ion incident doit posséder pour produire une pulvérisation physique.

L'érosion chimique met en jeu la formation de liaisons chimiques entre les ions incidents et les atomes de la surface. Elle se produit à des énergies incidentes inférieures à celles qui caractérisent l'érosion physique [4]. Dans le cas d'ions hydrogène impactant une surface de carbone, il y a ainsi à basse énergie (en dessous du seuil E_S , soit typiquement pour des énergies allant de 1 à 30 eV), formation de liaisons C-H et donc d'hydrocarbures C_XH_Y . Ces hydrocarbures désorbent facilement de la surface, entraînant l'érosion de la surface. Pour une température avoisinant 600 K, ce type d'érosion chimique atteint son maximum de rendement.

D'autres phénomènes issus de l'interaction plasma paroi sont importants :

- L'implantation : les ions incidents ont une énergie suffisante (typiquement de quelques dizaines à quelques centaines d'eV pour TS) pour pénétrer dans le matériau de surface, sur quelques nanomètres d'épaisseur, et être piégés dans le matériau.
- Le dépôt : les espèces moléculaires formées lors de l'érosion chimique ou dans le plasma de bord se collent à la surface. Il y a souvent, au niveau des surfaces en contact avec le plasma une compétition entre érosion et dépôt, l'un ou l'autre de ces phénomènes étant prépondérant en fonction des paramètres de l'interaction (flux et énergie des ions, température de la surface ...). Il est aussi à noter que le dépôt peut être formé d'un seul élément (par exemple dépôt formé à partir d'ions carbone incidents), ou de plusieurs (par exemple dépôt formé à partir d'ions carbone et deutérium incidents). Dans ce dernier cas, on parle de co-dépôt. Il peut aussi y avoir présence de dépôts métalliques (les antennes situées dans la chambre de TS incluent de l'acier et peuvent être également érodées par les particules du plasma)
- Enfin, il peut également y avoir diffusion des ions implantés ou déposés au sein du matériau [5, 6].

Le limiteur ou le divertor étant le composant qui interagit le plus avec le plasma, il est exposé à tous les phénomènes mentionnés ci-dessus, et ceci impose des critères sévères pour le choix du matériau composant le limiteur. En effet :

- Les flux de chaleur sont particulièrement intenses sur la surface du limiteur (de l'ordre de quelques $MW m^{-2}$). Le matériau doit donc avoir une bonne conductivité thermique (ou bien être réfractaire), et de préférence avoir une température de fusion assez haute (il est préférable que le matériau se sublime plutôt qu'il ne fonde, pour ne pas détériorer la surface du limiteur).
- Les flux de particules sont très importants. Le matériau doit posséder une bonne résistance à l'érosion (physique et chimique), et de préférence posséder un numéro atomique bas pour ne pas causer un refroidissement du plasma par le rayonnement des particules érodées transportées vers le cœur du plasma.

- Le limiteur doit soutenir des efforts thermomécaniques conséquents, que ce soit des efforts liés à sa fabrication ou des efforts liés aux effets électromagnétiques lors de l'opération de la machine, ainsi que d'éventuels arcs électriques. Le matériau doit alors posséder de bonnes propriétés thermomécaniques pour une bonne résistance à ces effets.

Le carbone est un matériau de choix et est employé pour les CFP de TS. Néanmoins, le choix du carbone pose plusieurs problèmes majeurs en raison de sa grande sensibilité à l'érosion.

- Celle-ci entraîne une courte durée de vie pour les CFP.
- A partir des particules de carbone érodé, il y a formation possible de poussières. La grande aire spécifique de ces poussières les rend très réactives, et si une trop grande quantité est piégée, il y a risque d'explosion en cas d'ouverture accidentelle du tokamak (réaction des poussières chaudes avec la vapeur d'eau) [7].
- Il y a également formation de dépôts et surtout co-dépôts, entraînant un problème de rétention de combustible (D ou T). Du fait de l'utilisation de tritium dans ITER, cette rétention entraîne des problèmes de sûreté importants.

D'autre part, la conception du limiteur (géométrie, composants) est soigneusement étudiée pour optimiser sa résistance. Le LPT de TS (figures 4 et 5) a été conçu pour résister à de forts flux de chaleur (10 MW m^{-2}) pendant des durées longues (plus d'une minute). Après sa mise en place en 2002, a débuté le fonctionnement de TS dans une configuration connue sous le nom de CIEL (Composants Internes Et Limiteur). Les principaux éléments permettant les performances de la machine sont (i) le matériau carboné, Composite à Fibres de Carbone (CFC), permettant une très bonne conduction de la chaleur, (ii) la structure en tuiles permettant de mieux prendre en compte la différence de coefficient de dilatation thermique entre les tuiles de CFC et leur support en cuivre et (iii) le refroidissement actif par une boucle d'eau à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et 30 bars de l'ensemble des composants.

Dans le cadre de l'étude des phénomènes de rétention, la campagne expérimentale DITS (Deuterium Inventory in Tore Supra) a été lancée sur TS en 2007. En amont de cette campagne, des études effectuées sur TS avaient indiqué que la quantité de deutérium piégé dans les parois mesurée par bilan in-situ de particules (« particules injectées – particules pompées ») était largement supérieure à la quantité de deutérium piégé estimée par études post-mortem d'éléments de parois [9, 10]. Il fallait faire des études plus approfondies afin de réconcilier ces bilans (in-situ et post-mortem). TS possède de plus des spécifications qui rendent les études de rétention particulièrement intéressantes. En effet, la possibilité d'effectuer des décharges longues donne l'occasion d'effectuer un bilan in-situ de la quantité de deutérium sur plusieurs minutes et non sur quelques secondes. La campagne DITS s'est déroulée en deux grandes phases [11] :

- Une première phase de chargement des parois en deutérium, par l'intermédiaire de 18 000 secondes de plasma de deutérium (5 heures, soit l'équivalent d'un an

d'opération).

- Une seconde phase durant laquelle un secteur représentatif du LPT a été démonté. Un certain nombre de tuiles ont été extraites du LPT et soumises à des études post-mortem, au CEA Cadarache et dans plusieurs laboratoires européens partenaires du projet (dans le cadre d'Euratom). Ces analyses incluent des méthodes destructives (TDS) et non-destructives (microscopie confocale, MEB, MET, microspectrométrie Raman, AFM, tomographie ...).

Le début de la première phase a été marqué par une décharge lumineuse de carbone 13 (gaz He + CH₄) suivie d'une décharge lumineuse de bore (gaz He + B₂D₆). L'introduction de ces deux éléments dans les premiers dépôts avait pour but de permettre par la suite de repérer les dépôts dus à DITS au sein de la machine (les dépôts précédant DITS n'avaient pas été retirés des parois). Les 5 heures de plasma devaient être produites par des décharges identiques de 2 minutes, espacées de 20 minutes, selon un scénario robuste avec en particulier une puissance injectée de 2 MW. Ces décharges devaient durer 10 jours, étalés sur 3 semaines. Le scénario initial a été modifié suite à de nombreuses disruptions (perte soudaine de confinement) dues à l'intrusion d'éclats de dépôts dans le plasma de cœur (puissance injectée de 1,8 MW, décharges plus courtes). Malgré cette modification, une grande majorité des paramètres plasma a cependant été peu perturbée : densité et température électronique au cœur ($n_e = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 3,5 \text{ keV}$) et au niveau de la DSMF ($n_{e \text{ DSMF}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, $T_{e \text{ DSMF}} = 25 \text{ eV}$). Ce second scénario a permis de terminer le chargement des parois en deutérium selon les objectifs fixés [12, 13].

La quantité de carbone érodé a été évaluée in-situ au moyen d'une analyse par caméras optiques équipées des filtres nécessaires à l'analyse spectrométrique des raies sélectionnées du deutérium (raie D α) et du carbone (raies CII et CD). De ces mesures, un taux d'érosion Y_S a été estimé à partir du ratio CII/D α , et par comparaison avec des travaux précédents expérimentaux et de modélisation [14]. Concernant la migration du carbone au sein de TS, une quantité de 1600 g de carbone érodé (érosion brute), a été déterminée.

La quantité de deutérium piégé dans les parois de TS a été estimée en comparant la quantité de deutérium gazeux injectée, la quantité de deutérium pompée, et celle résultant de dégazages ayant lieu après les décharges plasma [15]. Les mesures ont montré, pour les décharges supérieures à une minute, une augmentation linéaire constante de cette quantité en fonction de la durée des décharges plasma, sans parvenir à la saturation en deutérium des parois. Au final, la quantité totale de deutérium piégé dans la chambre de TS a été estimée à 46 g sur les 140 000 secondes de plasma ayant eu lieu depuis la mise en place du LPT (CIEL) [16], dont entre 8 et 17 g dans les parois, le reste (entre 33 et 42 g) ayant dégazé lors des arrêts, des nuits et des week-ends.

La phase dite « post-mortem » de la campagne a visé à analyser par de nombreuses techniques expérimentales des composants face au plasma extraits de TS, principalement des tuiles extraites du LPT. C'est un second moyen d'obtenir la quantité de deutérium piégé, ainsi que des renseignements concernant les mécanismes de rétention.

L'inhomogénéité des paramètres plasma, principalement dus à la corrugation liée au nombre fini de bobines créant le champ toroïdal, entraîne une inhomogénéité de l'énergie des ions incidents sur la surface du LPT ainsi que de leur angle d'incidence, qui varient donc selon l'endroit du LPT où l'on se place. Il y a une compétition entre phénomènes d'érosion et phénomènes de dépôt et ceci a conduit à la différenciation de 3 types de zones : zones d'érosion (c'est-à-dire où l'interaction plasma-paroi est dominée par l'érosion des tuiles), zones de dépôt épais (c'est-à-dire où l'interaction plasma-paroi est dominée par le dépôt de particules sur les tuiles avec formation d'un dépôt épais et peu adhérent), et zones de dépôt fin (l'interaction plasma-paroi est dominée par le dépôt de particules sur les tuiles avec formation d'un dépôt fin et adhérent). Cette différenciation est visible dans la topographie de la surface du LPT, comme le montre la figure 5.



Figure 5 : Photographie de la section de 20° du LPT de TS démontée au cours de DITS. Les zones claires et brillantes sont des zones d'érosion, les zones grises et d'aspect rugueux sont les zones de dépôt épais, les zones sombres et d'aspect plus lisse sont les zones de dépôt fin.

Les analyses post-mortem se sont focalisées sur un secteur défini de 20° du LPT, soit 672 tuiles, permettant par la suite d'extrapoler les conclusions tirées de ces analyses à l'ensemble du LPT (symétrie toroïdale de l'allure du LPT avec période de 20°). 40 tuiles ont été choisies et extraites des 3 types de zones du LPT [11, 17]. C'est dans le cadre de ces analyses que se situe mon travail de thèse (collaboration entre le laboratoire PIIM, laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires et l'IRFM, Institut de Recherche sur la Fusion Magnétique du CEA à Cadarache).

De nombreux diagnostics tels la microspectrométrie Raman, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier, la spectroscopie UV, la spectrométrie de masse, la microscopie électronique, la mesure d'isothermes d'adsorption, sont utilisés au laboratoire. Des études approfondies à l'aide de ces diagnostics avaient été menées par Marianne Richou au cours de sa thèse [18] et des échantillons de dépôts carbonés sous forme de poudres grattées issues des neutraliseurs de TS (mais aussi des neutraliseurs du tokamak TEXTOR) avaient été étudiés, dans le but de caractériser leur structure (porosité, microstructure...) [19]. Il a été montré que ces dépôts étaient poreux (micropores, mésopores, macropores), et leur aire spécifique a été

estimée à $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les dépôts issus de TS [20, 21, 22]. La présence dans ces dépôts de structures en forme de pointes micrométriques, possédant une direction privilégiée et formées de couches concentriques, a été observée. Des nanoparticules carbonées (de diamètre allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres), ont également été observées au sein des dépôts issus de TS, participant à la microstructure des dépôts en compagnie de microtextures lamellaires et d'inclusions métalliques. La caractérisation multi-échelle de ces dépôts et l'utilisation de techniques croisées a ainsi permis de mettre en évidence la topographie et la microstructure de dépôts issus de TS et de TEXTOR, et de remonter aux processus de croissance, notamment la croissance homogène en phase plasma, comme le prouve la présence des nanoparticules graphitiques [23].

Les analyses que j'ai effectuées ont principalement porté sur des tuiles entières, recouvertes ou non de dépôt, issues des 3 zones du secteur du LPT étudié pour DITS. Toute la surface des tuiles a été étudiée, incluant les surfaces latérales des tuiles. L'avantage principal d'une étude sur des tuiles entières, par rapport à celle de poudres issues de grattages des dépôts, est la possibilité de relier les observations à la localisation et de conserver l'information sur l'orientation (en particulier par rapport à la direction du champ magnétique). Ainsi, outre une étude quantitative du dépôt sur le LPT, nous nous intéresserons aux liens entre les propriétés des dépôts observés (volume, forme, structure) et le transport des particules par les flux d'ions. Nous avons mis en œuvre une étude multi-échelle des échantillons à disposition, depuis la microstructure (MET, Raman) jusqu'à la texture et à la topographie (MEB) et aux propriétés macroscopiques (densimétrie). Pour ma part, j'ai en majeure partie utilisé les techniques de MEB et MET, incluant la préparation d'échantillons destinés à l'observation en MET, par FIB ou grattages.

La présentation de cette étude sera exposée comme suit :

- Le premier chapitre sera dédié à la description des techniques expérimentales utilisées.
- Au cours du deuxième chapitre, nous exposerons les propriétés générales des carbones, depuis les structures de référence (graphite, diamant) jusqu'à celles utilisées dans les tokamaks (CFC), ainsi que les processus de croissance des carbones. Nous présenterons la structure du LPT.
- Le second chapitre sera dédié à la description des techniques expérimentales utilisées.
- Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats obtenus sur la topographie et la microstructure des dépôts présents sur les surfaces des tuiles étudiées pour les zones érodées et les zones de dépôt.
- Dans le quatrième chapitre, nous exploiterons les résultats, en particulier pour faire un bilan de particules (carbone et deutérium), et nous discuterons du transport de particules (lien entre topographie des dépôts et flux de particules dans TS), et des phénomènes de croissance, homogène et hétérogène, notamment dans les interstices entre les tuiles.

Enfin, la conclusion générale permettra d'établir un bilan de ce travail de thèse et d'envisager les perspectives à court et à plus long terme.

Bibliographie

- [1] *Key world energy statistics 2009*, Agence internationale de l'énergie
- [2] J. Wesson, *Tokamaks*, Clarendon Press – Oxford science publications, 2004
- [3] ITER EDA Documentation Series No. 7, I.A.E.A, Vienna, 1996
- [4] A. Kirschner, *Erosion and deposition mechanisms in fusion plasmas*, Transaction and Fusion science in Technology 58, 259-277 (2008)
- [5] T. Loarer et al., *Particle retention during long discharges in Tore Supra and JET*, 30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, St Petersburg, 2003; O-2.5A
- [6] B. Pégourié et al., *Long discharge particle balance and fuel retention in Tore Supra*, Phys. Scr. T111, 23 (2004)
- [7] J. Winter, *Dust in fusion devices – a multi-faceted problem connecting high- and low-temperature plasma physics*, Plasma Physics and Controlled Fusion 46, B583-B592 (2004)
- [8] J.J. Cordier, *Preliminary results and lessons learned from upgrading the Tore Supra actively cooled plasma facing components (CIEL project)*, Fusion Engineering and Design 66-68, 59-67 (2003)
- [9] J. Bucalossi et al., *Proceedings of 19th IAEA Fusion Energy Conference*, Lyon, 2002
- [10] E. Tsitrone et al., *Proceedings of 20th IAEA Fusion Energy Conference*, Vilamoura, 2004
- [11] B. Pégourié, C. Brosset, E. Tsitrone et al., *Overview of the deuterium inventory campaign in Tore Supra: Operational conditions and particle balance*, J. Nucl. Mater. 390-391, 550-555 (2009)
- [12] A. Ekedahl et al., *18th International Conference on Plasma Surface Interactions*, Tolède, 2008
- [13] A. Ekedahl et al., *Proceedings of the 22nd IAEA Fusion Energy conference*, Genève, 2008
- [14] J.T. Hogan et al., IAEA-CN-149 (*Proc. 21th Int. Conf. Chengdu, 2006*), IAEA, EX/P4-8, 2007
- [15] J. Bucalossi, *Deuterium in-vessel retention characterization through the use of particle balance on Tore Supra*, J. Nucl. Mater. 363-365, 759-763 (2007)
- [16] B. Pégourié, *SEWG conference*, Garching, 2011
- [17] E. Tsitrone et al., *Deuterium inventory in Tore Supra: reconciling particle balance and post-mortem analysis*, Nucl. Fusion 49 (7), 075011 (2009)

- [18] M. Richou, *Etude multi-échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et Textor*, Université de Provence, Marseille, Thèse (2007).
- [19] M. Richou, C. Martin, P. Delhaes et al., *Physico-chemical characteristics of carbon deposits collected in TEXTOR and Tore Supra tokamaks*, Carbon 45 issue 14, 2723-2731 (2007)
- [20] M. Richou, C. Martin, R. Denoyel et al., *Microporosity of carbon deposits collected in the Tore Supra tokamak probed by nitrogen and carbon dioxide adsorption*, Carbon 47 issue 1, 109-116 (2009)
- [21] C. Martin, M. Richou, C. Brosset et al., *Porous carbon deposits in controlled fusion reactor : adsorption properties and structural characterization*, Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids, Aix-en-Provence, 2005
- [22] C. Martin, M. Richou, W. Saikaily et al., *Multi-scale study of the porosity of carbon deposits collected in Tore Supra*, J. Nucl. Mater. 363, 1251-1255 (2007)
- [23] P. Roubin, B. Pégourié, R. Smirnov et al., *Analysis of carbon deposited layer growth processes in Tore Supra*, J. Nucl. Mater. 390-391, 49-52 (2009)

Chapitre 1

Techniques d'analyse

Nous présenterons dans ce troisième chapitre les techniques expérimentales rencontrées au cours du travail de thèse. En premier lieu sera présentée la technique de mesure d'isothermes d'adsorption, permettant d'accéder aux aires spécifiques des échantillons ainsi qu'à une estimation de leur porosité. Ensuite, nous nous intéresserons aux techniques de microscopie électronique par balayage et en transmission, ainsi que les méthodes d'analyses qui leur sont associées (EDX, EELS...). Nous présenterons également les méthodes de préparation des échantillons nécessaire à la mise en place de ces analyses, analyses qui forment le cœur du travail expérimental accompli pour ma thèse. Nous décrirons également les mesures de densimétrie et l'analyse par microspectrométrie Raman qui sont employées au sein de l'équipe SDM du laboratoire PIIM. Enfin, nous présenterons rapidement les techniques expérimentales employées par les laboratoires partenaires de la campagne DITS, SIMS, NRA, TDS... ayant fourni nombre de données importantes pour l'analyse des échantillons de TS et que nous utiliserons le cas échéant en complément pour la discussion et la mise en perspective de nos résultats.

1 Les isothermes d'adsorption

1.1 Définition du phénomène d'adsorption et terminologie employée

Dans une situation où un solide est mis en contact avec un gaz, il peut se produire une augmentation de la densité de ce gaz, localisée à l'interface des deux phases. Ce phénomène est appelé adsorption du gaz par le solide. Le solide est l'adsorbant, le gaz l'adsorbat.

Il existe plusieurs catégories de solides, qui se différencient par leur dimension caractéristique ou leurs propriétés mécaniques. On parle ainsi de poudres, de poudres fines, d'agrégats, d'agglomérats... En particulier, une poudre est constituée par un matériau sec, composé de particules de dimension inférieure à environ 1 millimètre alors qu'une poudre fine est une poudre dont les particules ont une dimension inférieure à 1 micromètre [1].

Le phénomène d'adsorption résultant d'une interaction entre un solide et une phase gazeuse (ou liquide), la topographie de la surface de l'adsorbant est d'une importance cruciale pour la compréhension du phénomène.

Un matériau est rarement homogène et présente souvent des pores. La nomenclature IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) a donné une classification de ces pores en trois catégories [2] :

- macropores quand leur largeur (plus petite dimension) est supérieure à 50 nanomètres
- mésopores quand leur largeur est comprise entre 2 et 50 nanomètres
- micropores quand leur largeur est inférieure à 2 nanomètres.

1.2 Aire spécifique, surface des micropores, et surface externe

L'aire spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) se définit comme la superficie réelle de la surface d'un solide, c'est-à-dire à la surface accessible à l'intérieur d'un solide. Elle s'oppose ainsi à la « surface apparente », qui ne tient pas compte de l'état de surface ni des pores.

L'aire spécifique de la surface des micropores sera noté S_{mi} . Ce paramètre est lié au volume des micropores (noté W_0 , et exprimé en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), et à la largeur moyenne de ces micropores (notée L_0 et exprimée en nm). Si nous considérons des pores rectangulaires, alors nous avons la relation : $S_{\text{mi}} = 2000 W_0 / L_0$ [3].

La surface externe, notée S_{E} , sera définie comme étant la surface non microporeuse, c'est-à-dire incluant la surface des mésopores, la surface des macropores, et le reste de la surface de l'adsorbant (figure 1.1).

La surface totale S_{T} est alors formée par la surface externe et la surface des micropores ($S_{\text{T}} = S_{\text{E}} + S_{\text{mi}}$).

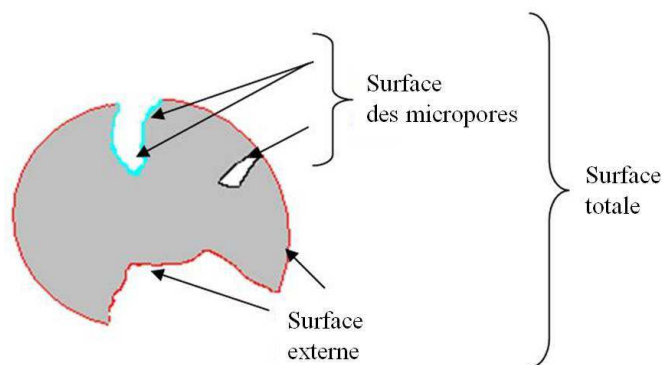


Figure 1.1 : Représentation schématique des différentes typologies de surface

1.3 Interaction de l'adsorbat avec la surface

Selon les énergies d'interaction mises en jeu, on peut différencier deux types d'interaction :

- L'adsorption physique, ou physisorption, se produisant pour des énergies d'interaction de l'ordre de 20 kJ mol^{-1} .
- L'adsorption chimique, ou chimisorption, se produisant pour des énergies d'interaction de l'ordre de 400 kJ mol^{-1} [4].

La physisorption découle d'un équilibre entre les différentes forces intermoléculaires, notamment les interactions attractives de dispersion (à longue distance) et la répulsion électrostatique (à courte distance) [5].

Dans le cas d'adsorption ayant lieu dans un pore, l'atome adsorbé subit les interactions exercées par les atomes qui constituent les murs du pore. Dans le cas de micropores, il y a un confinement important dû à l'interaction conjointe de l'ensemble des parois du micropore. Notons qu'au vu de l'ordre de grandeur des énergies d'interaction de physisorption, il peut y avoir concurrence entre cette énergie d'interaction et l'énergie thermique ($100 \text{ K} \sim 1 \text{ kJ mol}^{-1}$). La possibilité pour les atomes adsorbés par physisorption de se déplacer éventuellement sur la surface de l'adsorbant est l'une des caractéristiques qui différencient la physisorption de la chimisorption.

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a transfert d'électrons entre l'atome adsorbé et un (ou des) atome(s) de la surface de l'adsorbant, et formation d'une liaison chimique : on parle de chimisorption. La réaction est irréversible et l'adsorbat ne peut être désorbé. Les liaisons chimiques formées lors de cette adsorption chimique peuvent être de nature ionique ou de nature covalente. La chimisorption dépend fortement des réactivités de l'adsorbant et de l'adsorbat, et ne se produit que sur des parties réactives de l'adsorbant alors que la physisorption est beaucoup moins spécifique.

Le tracé et l'analyse de courbes appelées isothermes d'adsorption permet l'étude expérimentale de ce phénomène d'adsorption.

1.4 Les isothermes d'adsorption

Ce qui est mesuré, lors du tracé d'une isotherme d'adsorption, est la quantité de gaz adsorbée par un échantillon. Elle sera notée x_a . Cette quantité de gaz dépend de la nature du gaz et de celle du solide, ainsi que de la pression p du gaz et de la température T du solide. Une isotherme se trace à une température T fixée, et pour un couple gaz / solide donné. Une isotherme d'adsorption est alors définie par la relation : $x_a = f(p)_{\text{gaz, T, solide}}$

On travaille en pression relative, définie par le rapport de la pression du gaz sur la pression de vapeur saturante p^0 de l'adsorbant : $p_r = p / p^0$.

La quantité x_a de gaz adsorbée est exprimée en nombre de moles (n_a), mais elle peut également être exprimée en volume V_a occupé par le gaz, dans les conditions standard de température et de pression (STP).

On notera la quantité absolue de gaz présente dans le système, n_{abs} . Cette quantité comprend la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon, notée n_a , et la quantité de gaz ne subissant pas d'interaction avec le solide. n_{abs} et n_a sont liées par la relation : $n_{abs}(p) = n_a(p) + \rho_g V_g$, où ρ_g est la densité molaire du gaz dans le volume V_g et V_g le volume accessible aux atomes de gaz [6].

Le tracé des isothermes d'adsorption donne lieu à plusieurs types de courbes et l'IUPAC fait référence à six types d'allures prédominantes (figure 1.2) [1].

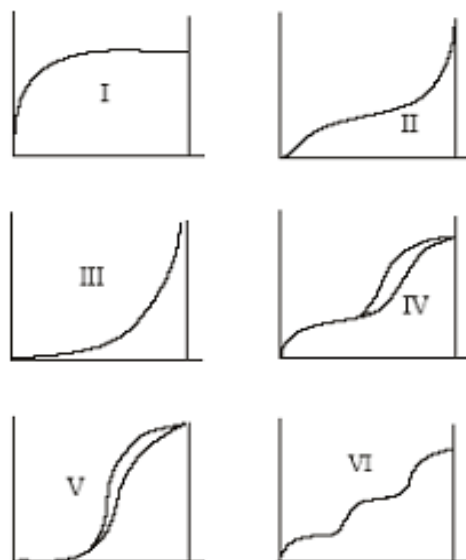


Figure 1.2 : Classification de différentes allures (P_r , n_0) pour les isothermes d'adsorption selon la norme IUPAC

Les isothermes de type I se caractérisent par une marche abrupte pour des pressions relatives faibles, puis l'apparition d'un palier horizontal quand la quantité de gaz adsorbé a atteint une valeur limite. Il est caractéristique d'un remplissage des micropores qui atteint une saturation lorsque le volume de micropores disponible est totalement rempli par l'adsorbat. Il est également caractéristique d'une adsorption monocouche sur une surface très homogène.

Les isothermes de type II présentent un point d'inflexion (changement de la concavité de la courbe par rapport à l'axe des pressions relatives). On considère généralement que ce tracé représente un phénomène d'absorption multicouche. Cependant, il est également possible que ce type d'isotherme résulte de la sommation d'isothermes de type I et II, ce qui se traduirait par le remplissage de micropores, suivi d'une adsorption multicouche sur la surface externe.

Les isothermes de type VI présentent une succession de marches et de paliers. Ceci caractérise une adsorption multicouche sur une surface très homogène, l'inclinaison plus ou moins abrupte des marches étant très liée au système étudié.

Dans le cas général d'un matériau microporeux, c'est d'abord l'adsorption du gaz sur la surface des micropores qui a lieu (confinement important), qui se traduit sur l'isotherme d'adsorption par une marche (figure 1.3) à basse pression. Quand la pression relative augmente, l'adsorption a lieu sur des surfaces moins attractives : tout d'abord celles des mésopores, puis celles des macropores et le reste de la surface extérieure. Dans ce cas, la monocouche correspond à la quantité adsorbée sur la surface totale.

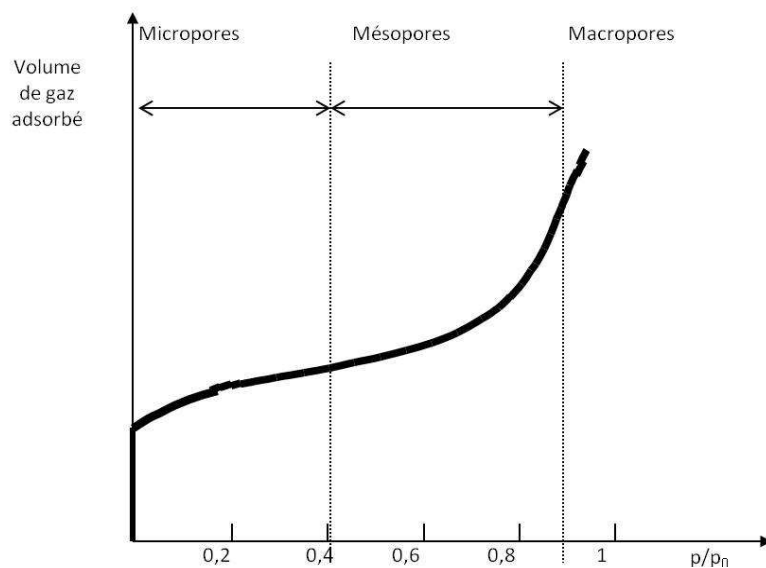


Figure 1.3 : Zones d'adsorption dans les différents types de pores. Les gammes de pressions relatives indiquées en abscisse, et correspondant aux rôles progressifs des différentes catégories de pores, sont issues de la classification IUPAC.

Une grande part de l'interprétation et de l'exploitation des isothermes d'adsorption découle directement de leur modélisation, c'est-à-dire de la construction de modèles visant à expliquer le phénomène d'adsorption et donc l'allure des courbes obtenues.

1.5 Modèles théoriques décrivant les phénomènes d'adsorption

1.5.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle d'adsorption des gaz a été proposé par Langmuir en 1918 [7]. Il découle d'une interprétation cinétique. La surface de l'adsorbant est décomposée en un nombre n_s de sites d'adsorption équivalents et indépendants (c'est-à-dire que la surface est uniforme, et qu'on ne considère pas d'interaction entre les molécules adsorbées). Si l'on note n_a le nombre de molécules qui sont adsorbées sur les sites, alors la fraction de sites occupés par ces molécules est :

$$\theta = n_a / n_s$$

La fraction de sites non occupés est donc : $1 - \theta$

A l'équilibre, il y a alors équivalence entre le taux d'adsorption (dépendant de la pression du gaz et de la fraction de sites non occupés) et le taux de désorption (dépendant de θ et de l'énergie E , énergie d'adsorption). Ce qui donne l'équation :

$$\frac{dn_a}{dt} = \alpha p (1 - \theta) - \beta \theta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0$$

où α et β sont des constantes liées au système gaz – solide.

Comme les sites sont indépendants la valeur de l'énergie E est constante et l'équation ci-dessus peut se simplifier en :

$$\theta = b p / (1 + b p)$$

où l'on pose : $b = K \exp(E / RT)$, K étant égal à α / β .

Les isothermes obtenues par ce modèle sont donc continues. Langmuir a considéré que l'énergie E pour la première couche de molécules adsorbées est bien plus élevée que celle nécessaire pour créer une deuxième couche (adsorption multicouche). En ce cas, la formation de couches « supérieures » se produirait à des pressions bien plus élevées que celles nécessaires à la création d'une monocouche, et se traduirait par une « discontinuité » (une marche) de l'isotherme (type VI).

Cependant, ce modèle néglige les interactions adsorbat – adsorbat avancées pour expliquer la forme exacte des marches présentes sur les isothermes et des modifications à ce modèle ont été apportées pour prendre en compte l'adsorption multicouche et la non-équivalence des sites d'adsorption.

1.5.2 Modèle BET

1.5.2.1 Le modèle BET

Le modèle BET (Brunauer – Emmett – Teller) inclut la possibilité de créer une adsorption multicouche, considérant le fait que chaque molécule adsorbée devienne à son tour un site d'adsorption pouvant recevoir une molécule de l'adsorbat [8]. La surface peut ainsi être couverte d'un grand nombre de couches de molécules adsorbées, l'épaisseur totale des couches de molécules adsorbées n'étant pas uniforme.

Brunauer, Emmett et Teller font alors l'hypothèse qu'à l'équilibre, (pression p), le taux de sites occupés et le taux de sites non occupés sont constants pour chaque couche.

Si l'on note E_1 l'énergie d'adsorption nécessaire à une molécule de l'adsorbat pour s'adsorber sur la première couche du substrat (d'indice 0), alors on peut écrire :

$$a_1 p \theta_0 = b_1 \theta_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

où a_1 et b_1 sont des constantes d'adsorption et de désorption pour la première couche. Tout comme dans le modèle de Langmuir, les coefficients E_1 , a_1 et b_1 ne dépendent pas de la quantité de molécules adsorbées, l'interaction adsorbat – adsorbat étant négligée.

Si l'on généralise pour la couche i , nous obtenons l'égalité :

$$a_i p \theta_{i-1} = b_i \theta_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Afin d'étendre ce résultat à l'ensemble des couches, nous allons donc faire une sommation de ces i équations. Pour cela, deux hypothèses supplémentaires sont nécessaires :

- l'épaisseur de la multicouche sera considérée comme étant infinie : $i \rightarrow \infty$
- pour toutes les couches supérieures à la première, l'énergie d'adsorption E_i sera considérée égale à l'énergie de condensation de l'adsorbat (aux conditions considérées).

Nous avons alors :

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g$$

g étant une constante, car toutes les couches mis à part la première ont des propriétés similaires

Si nous reprenons l'équation : $a_i p \theta_{i-1} = b_i \theta_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$, nous pouvons alors l'exprimer comme :

$$\theta_1 = \frac{a_1}{b_1} p \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \theta_0$$

Et si l'on pose : $y = \frac{a_1}{b_1} p \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right)$, alors : $\theta_1 = y \theta_0$

De même, si l'on pose : $x = \frac{p}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$, avec $E_L = E_i \forall i$, alors nous aurons : $\theta_2 = x \theta_1$

Et si l'on généralise : $\theta_i = x^{i-1}\theta_1 = yx^{i-1}\theta_0$

En posant : $C = \frac{y}{x}$, nous pouvons en arriver à une écriture plus simple : $\theta_i = Cx^i\theta_0$

Il s'agit maintenant de sommer cette égalité sur l'ensemble des couches.

Nous allons considérer maintenant que :

- D'une part, θ représentant des fractions de surface, alors : $\theta_0 + \theta_1 + \dots + \theta_i + \dots = 1$
- D'autre part, si l'on appelle n la quantité totale de molécules adsorbées et n_m la capacité d'adsorption d'une monocouche, alors : $n = n_m(\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + i\theta_i + \dots)$

Ce qui permet d'écrire : $\frac{n}{n_m} = \sum_{i=1}^{\infty} i\theta_i = C \sum_{i=1}^{\infty} ix^i \theta_0$

En utilisant la relation $\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i$, ainsi que les résultats mathématiques donnant la somme des suites géométriques classiques, alors nous obtenons le résultat :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}$$

On peut alors utiliser le fait que, pour $p = p^0$ la quantité totale de gaz adsorbé doit être infinie, ce qui impose la solution : $x = 1$.

En incluant ce résultat dans la formulation précédente, nous obtenons l'équation BET sous sa forme usuelle :

$$\frac{p}{n(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} * \frac{p}{p^0}$$

où C est appelée constante BET. On utilise souvent l'approximation : $C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$

La différence $E_1 - E_L$ est appelée « énergie molaire nette d'adsorption », E_1 caractérisant « l'énergie moyenne d'adsorption pour la partie de la surface la moins active ». On note $E_1 - E_L = \Delta Q$.

L'équation BET donne des courbes caractéristiques des isothermes de type II, pour les cas où $C \geq 2$. Pour les situations dans lesquelles $C < 2$, on obtient alors des courbes caractéristiques des isothermes de type III [1].

1.5.2.2 Tracé BET

D'après l'équation BET, il serait alors possible d'obtenir la constante BET par une méthode graphique, en traçant la courbe représentant les variations de $\frac{p}{n(p^0 - p)}$ en fonction de p . On obtiendrait alors une droite, de pente A et d'ordonnée à l'origine B , avec $C = 1 + A/B$

et $n_m = 1/(A+B)$

En pratique, d'après les travaux originels de Bruauner, Emmet et Teller (isothermes d'adsorption d'azote sur divers adsorbants), on n'obtient une droite que pour une gamme de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,3 [8], cette limitation étant certainement due aux hypothèses propres au modèle BET, ainsi qu'aux conditions expérimentales (système adsorbant-adsorbat, température). D'après les travaux de Rouquerol et al, cette gamme de pressions est même plus réduite [9].

Le lien entre la constante BET et la pression relative correspondant à la saturation de la monocouche (notée $p_{r\ am}$) permet également de lier l'allure des isothermes d'adsorption et l'attractivité de la surface de l'adsorbant.

En effet, nous avons l'équation :

$$p_{r\ m} = \frac{1}{\sqrt{C+1}}$$

Si la valeur de C est élevée, la valeur de la pression relative correspondant à la saturation de la monocouche est d'autant plus faible (empiriquement, C sera considérée élevée pour $C > 350$), ce qui correspond à une valeur importante de ΔQ , et donc à une surface attractive. En ce cas, le premier point d'inflexion de l'isotherme d'adsorption (appelé « genou » de l'isotherme) est bien marqué. A l'inverse, quand la valeur de C est faible (nous considérerons C faible pour $C < 20$), $p_{r\ m}$ a une valeur élevée, le genou de l'isotherme d'adsorption est alors moins marqué [1].

D'autre part, les travaux de Hill [10] ont montré que la fraction non couverte de la surface de l'adsorbant (considérant une monocouche) dépend de la constante BET, suivant l'équation :

$$\theta_m = \frac{1}{\sqrt{C+1}}$$

et donc que : $\theta_m = p_{r\ m}$

Soit, plus la valeur de C est importante, plus la fraction non couverte de la surface est faible. A titre d'exemple, pour $C = 100$, nous avons donc 10 % de la surface non couverte par la monocouche [1]. Cette fraction peut donc également être évaluée de façon simple en utilisant le modèle BET.

1.5.2.3 Aire BET

D'après les hypothèses et équations liées au modèle BET, nous pouvons avoir accès à l'aire spécifique de la surface totale de l'adsorbant : cette aire, notée a_{BET} , sera alors égale à la quantité adsorbée par la monocouche multipliée par l'aire moyenne occupée par une molécule de la monocouche [11]. Soit :

$$a_{BET} = \mathcal{N} \sigma \frac{n_m}{m_s}$$

où : \mathcal{N} représente la constante d'Avogadro

σ représente l'aire moyenne occupée par une molécule d'adsorbat

n_m représente la quantité adsorbée pour la monocouche

m_s représente la masse du solide

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé le méthane, pour lequel $\sigma = 0.176 \text{ nm}^2$ [12, 13, 14].

Si l'on exprime cette dernière quantité en terme de volume occupé dans les conditions STP, et que ce volume est noté $V_{m \text{ STP}}$, nous obtenons :

$$a_{BET} = \frac{\mathcal{N} \sigma V_{m \text{ STP}}}{m_s V_M}$$

avec V_M le volume molaire de l'adsorbat.

1.6 Dispositif expérimental CAsPEr

1.6.1 Description

Le dispositif CAsPEr a été conçu et fabriqué au laboratoire PIIM dans le but de mesurer des isothermes d'adsorption. L'application aux matériaux carbonés a débuté en 2002. Voici un schéma de principe de ce dispositif (figure 1.4) :

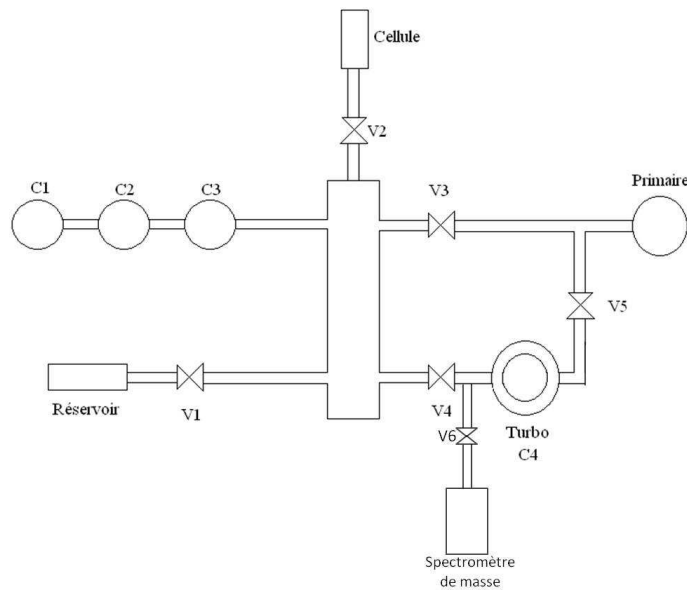


Figure 1.4 : Schéma de principe du dispositif CAsPEr

Volumes :

L'ensemble du système est en acier inoxydable.

- Le volume de référence, noté V_{ref} , est le volume isolé quand les vannes V1, V2, V3 et V4 sont fermées.
- Le volume de la cellule de mesure sera noté V_{cell} . Nous disposons pour les manipulations de différentes cellules, dont le volume peut varier, ainsi que la composition (verre pour les manipulations à température ambiante, quartz si la cellule doit être chauffée).
- Le réservoir accueille le volume de gaz nécessaire à la manipulation. Il est connecté à une ou plusieurs bouteilles de gaz, et peut être isolé de celles-ci.

Pompes :

Deux pompes permettent d'atteindre un vide secondaire dans le système. Leurs caractéristiques sont données ci-après.

- Pompe primaire Alcatel AMD1 : cette pompe primaire, utilisée seule, permet d'obtenir dans le système un vide d'environ 10^{-1} mbar. Elle est également utilisée en chaîne avec la pompe turbo hybride.
- Pompe turbo hybride Alcatel ATS 100 : la pompe turbo est enclenchée une fois que le vide dans le système a atteint 10^{-1} mbar, et permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar, suffisant pour nos manipulations.

Spectromètre de masse :

Ce diagnostic a été ajouté au cours de ma thèse, voir la partie «Apport au dispositif durant la thèse » pour plus de précisions à son sujet.

Vannes :

- Deux vannes manuelles sont montées sur le dispositif : Une vanne (non représentée sur le schéma) protège les trois capteurs C1, C2 et C3. La vanne V6, autorisant ou non l'accès au détecteur du spectromètre de masse, est également une vanne manuelle.
- 4 électrovannes de type « tout ou rien ». V2, V3 et V4 sont des modèles de la marque Danfoss, modèles 32H309.10, DN16, bobine BN115C5, pour V2 et V4, modèle 32H308.10, DN16, bobine BN115C, pour V3. Ces électrovannes sont alimentées par une tension fixe, et sont fermées si la tension à leur borne est de 0 V.
- Une électrovanne progressive, V1. L'ouverture de la membrane est liée à la tension d'entrée aux bornes de l'électrovanne, variant de 0 V (vanne fermée) à 25V (vanne totalement ouverte), voir figure 1.5. Cette vanne est de la marque Pfeiffer, modèle RME 005 avec contrôleur RVC 300.

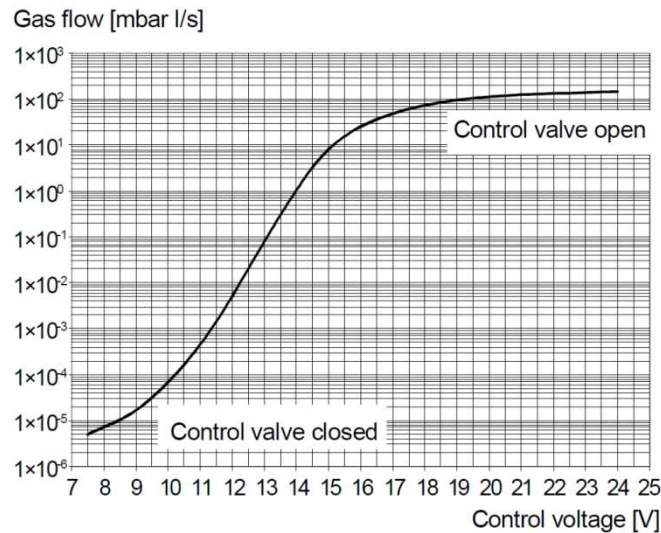


Figure 1.5 : Débit de gaz traversant une électrovanne à ouverture progressive Pfeiffer RME 005 (contrôleur RVC 300), en fonction de la tension appliquée à ses bornes

Diagnostics :

Différents diagnostics permettent de mesurer les paramètres expérimentaux.

- Capteurs de pression C1, C2 et C3 : Ce sont des capteurs capacitifs à membrane, reliés à un afficheur digital. Ces trois capteurs possèdent des zones d'analyse de pression différentes et complémentaires (voir tableau 1.1 pour leurs spécificités techniques)
-

Capteur	Gamme de pression (Torr)	Erreur	Modèle
C1	Entre 0 et 0,750	0,25 % (capteur) + 1 digit (lecture)	MKS Baratron 626A (capteur) et MKS PR4000 (affichage)
C2	Entre 0 et 10	0,25 % (capteur) + 1 digit (lecture)	MKS Baratron 626A (capteur) et MKS PR4000 (affichage)
C3	Entre 0 et 1000	0,15 % (capteur) + 1 digit (lecture)	MKS Baratron 626A (capteur) et MKS PR4000 (affichage)

Tableau 1.1 : Spécificités techniques des capteurs à membranes C1, C2, et C3 montés sur le dispositif CASPER

- Capteur de pression C4 : ce capteur à affichage digital possède une très large gamme de pressions mesurables. Sa faculté à mesurer des basses pressions (en vide

secondaire) le rend nécessaire pour une mesure de la pression dans le système lorsqu'il est en vide secondaire (C1, C2, et C3 ne permettent alors plus de mesure). C4 est un capteur de marque Balzers, modèle PKR 250, la gamme de pression allant de 5.10^{-9} à 1000 mbar. On considère l'erreur due à ce capteur à environ 30 %.

- Thermocouple de type K : c'est un diagnostic amovible, qui peut être placé n'importe où sur le dispositif quand une mesure de température est nécessaire.

Autres dispositifs :

Il existe d'autres dispositifs que nous pouvons utiliser, comme un four permettant de chauffer la cellule, un cordon chauffant permettant de chauffer les parois du dispositif (dégazage), un vase Dewar pour maintenir la cellule à basse température grâce à un bain cryogénique. La figure 1.6 montre une photographie du dispositif CAsPEr.

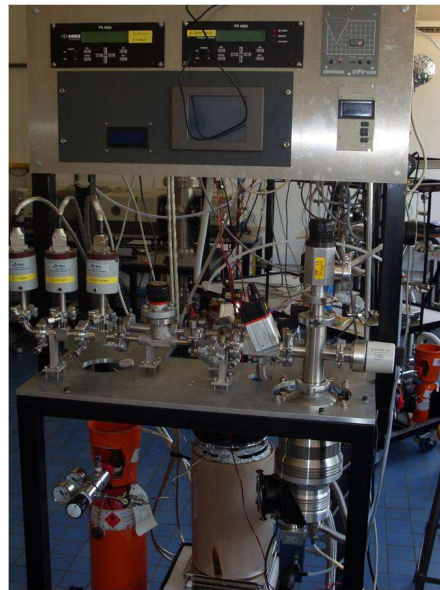


Figure 1.6 : Photographie du dispositif CAsPEr

1.6.2 Mesures effectuables avec le dispositif

1.6.2.1 Mesures de volume et de densité

Avant toute mesure de volume ou de densité, il est nécessaire de connaître les volumes V_{ref} et V_{cell} , que l'on va utiliser dans les calculs. Afin de déterminer V_{cell} , il faut peser cette cellule, puis la remplir d'eau distillée et la peser une nouvelle fois. Ensuite, de l'hélium est introduit dans V_{ref} , aboutissant à la mesure d'une pression initiale p_i . Ce gaz est ensuite détendu dans la cellule de volume V_{cell} . Après équilibre, nous pouvons mesurer une pression d'équilibre p_e , l'hélium s'étant détendu dans un volume $V_{ref}+V_{cell}$. V_{cell} étant connu, nous en déduisons alors V_{ref} . Ces deux volumes étant désormais connus, nous pourrions par la suite rapidement accéder au volume de nouvelles cellules.

La mesure du volume d'un échantillon ($V_{\text{éch}}$) se base sur un principe similaire. Un échantillon est introduit dans une cellule de volume V_{cell} connu, le volume pouvant être occupé par un gaz dans cette cellule est alors $V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}$. Le vide est alors fait dans tout le système, puis la cellule est isolée. De l'hélium est introduit dans V_{ref} , et nous mesurons une pression p_i . Puis, cet hélium est détendu dans la cellule contenant l'échantillon, ce qui après équilibre permet de mesurer une pression p_e . La loi des gaz parfaits permet d'écrire, à température supposée constante : $p_i V_{\text{ref}} = p_e (V_{\text{ref}} + V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}})$. Tous les autres termes étant connus, nous en déduisons alors $V_{\text{éch}}$. Si l'échantillon a été pesé au préalable, nous pouvons ensuite en tirer la masse volumique de cet échantillon. Afin d'obtenir une mesure plus significative, il est préférable de procéder à plusieurs mesures du volume d'un même échantillon.

La figure 1.7 montre les résultats obtenus avec CAsPEr, pour 11 mesures successives de la densité d'un échantillon de CFC de type N11 pesant 6,51 g, avec $V_{\text{ref}} = 424,87 \text{ cm}^3$. La densité de ce matériau, mesurée par mercuroporosimétrie, est de $2,1 \text{ g cm}^{-3}$. D'autres valeurs ont été obtenues par pycnométrie à l'hélium sur des poudres non broyées ($2,18 \text{ g cm}^{-3}$) et broyées ($2,25 \text{ g cm}^{-3}$). Les points obtenus pour des pressions supérieures à 300 Torr sont cohérents avec ces valeurs. Il faut souligner que cette mesure a été effectuée sur un échantillon centimétrique, alors que les mesures en mercuroporosimétrie (pycnométrie) ont été effectuées sur des morceaux millimétriques (sub-millimétriques). L'ensemble de ces valeurs montrent l'importance dans le cas de ce matériau composite de la structure exacte de l'échantillon, notamment la taille des grains, sur lequel on fait la mesure (voir aussi chapitre 2, paragraphe 6.3.2). Les hautes densités que nous observons pour les 2 premières mesures sont probablement dues au dégazage incomplet de l'échantillon ou la purge imparfaite du système. Cette méthode de mesure, rapide et simple à mettre en œuvre, offre néanmoins des résultats assez. Le laboratoire a fait ensuite l'acquisition d'un pycnomètre à hélium, et nous n'avons pas persévéré dans ce type de mesures (voir 3.2).

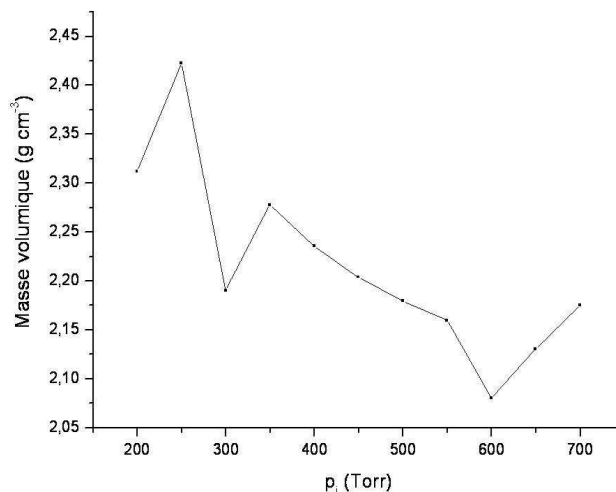


Figure 1.7 : Mesures de masse volumique d'un échantillon de CFC type N11, pour différentes pressions d'introduction de gaz (hélium), à l'aide du dispositif CAsPEr

1.6.2.2 Tracé d'une isotherme d'adsorption

Obtenir une isotherme d'adsorption est un processus expérimental relativement long (1 ou 2 jours), réalisable à partir du dispositif CASPER.

En premier lieu, il faut nettoyer l'échantillon. On procède donc à un dégazage, en plaçant l'échantillon dans une cellule et en chauffant celle-ci à une température suffisante pour que les impuretés désorbent, le système pompant les impuretés désorbées et empêchant toute éventuelle chimie de surface (due à la haute température de dégazage) de se produire. La durée d'un dégazage et la température à laquelle est porté l'échantillon dépendent du matériau et des impuretés susceptibles d'être présentes. Mes mesures ont porté uniquement sur des échantillons de CFC (graphite), l'oxygène et les hydrocarbures étant à priori peu présents. En ce cas, une augmentation progressive de température jusqu'à 400 °C, étalée sur une durée de 10 à 12 heures, est suffisante pour estimer que les impuretés de surface (majoritairement l'eau) ont été désorbées et que donc tous les pores sont accessibles au gaz sonde (adsorbat).

Une fois dégazé, l'adsorbat est maintenu à température constante. J'ai utilisé pour cela l'azote liquide (isotherme à $T = 77$ K), dans lequel la cellule est plongée. Cependant, l'intégralité de la cellule ne baigne pas dans l'azote liquide : il existe donc un gradient de température au sein de la cellule. On traduira ce fait par la détermination d'un « volume mort » (V_{mort}), volume inclus dans V_{cell} à T_{ech} (77 K). Antérieurement à toute autre mesure, il faut donc déterminer le volume mort. Pour ce faire, de l'hélium est introduit dans V_{ref} (à pression p_i), puis détendu dans la cellule contenant l'échantillon, donnant une pression d'équilibre p_e . Le bilan de gaz permet alors d'écrire : $p_i \frac{V_{ref}}{T_{amb}} = p_e \left(\frac{V_{ref}}{T_{amb}} + \frac{V_{mort}}{T_{ech}} \right)$, T_{amb} étant la température ambiante (à laquelle se trouve V_{ref}).

De cette équation on tire V_{mort} .

Finalement, si nous désirons tirer de nos mesures des valeurs « standard » (c'est-à-dire prises dans les conditions standard de température et de pression, soit $p^0 = 760$ mmHg, et $t^0 = 273,15$ K), il faudra faire intervenir p^0 et t^0 dans les calculs. Pour simplifier les notations, nous posons :

$$\alpha = \frac{V_{ref}}{t^0} * \frac{p^0}{T_{amb}}, T_{ech} \text{ étant la température à laquelle est placé l'échantillon}$$

$$\beta = \frac{V_{mort}}{t^0} * \frac{p^0}{T_{ech}}$$

Une fois ceci posé, nous pouvons alors débiter les mesures qui vont permettre le tracé de l'isotherme d'adsorption. Le processus de mesure se fait en étapes :

- Premièrement, le vide est fait dans tout le système, cellule et volume de référence.
- Ensuite, du gaz est introduit dans le volume de référence, à une pression p_i déterminée à l'avance.

- Puis, ce volume de gaz est détendu dans la cellule. L'équilibre entre la partie du gaz s'étant adsorbée à la surface de l'échantillon, et celle qui est restée en phase gazeuse, donne une pression d'équilibre p_e (on estime que cette pression est atteinte quand le dernier digit du capteur qui l'indique ne varie pas pendant une durée d'environ 5 min).
- Enfin, la cellule est isolée, et le volume de référence est pompé en vide secondaire, et on retourne à la deuxième étape.

Ce processus est répété pour une gamme de pressions sélectionnée à l'avance, chaque mesure de la pression d'équilibre va donc correspondre à un point de l'isotherme. C'est pourquoi il est avantageux de connaître à l'avance le profil de l'isotherme, afin de pouvoir prendre plus de points dans les zones qui le nécessitent (points d'inflexion de la courbe, marches...), et moins dans d'autres zones (paliers).

Ce processus est donc assez long, et la fin est indiquée lorsque la pression d'équilibre est égale à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Durant l'ensemble des mesures, il faut veiller à ce que le volume d'azote liquide soit toujours à peu près constant. Si on constate que ce volume a trop varié, il faut « revenir en arrière » en prenant une mesure en désorption, puis reprendre le processus habituel. Afin de faciliter ces mesures, une automatisation du dispositif est en cours de conception (voir point suivant).

1.6.2.3 Manipulations effectuées et apport au dispositif durant la thèse

Au cours de ma thèse, j'ai été amené à me servir du dispositif CASPER, en premier lieu pour la prise en main du système (mesures de densité sur un échantillon connu, calibrage du volume de nouvelles cellules), puis par la suite pour plusieurs projets.

Un premier projet lié aux études de couches de carbone amorphe. Le dispositif a été utilisé pour chauffer des couches minces de carbone sous vide secondaire, par paliers de température, afin d'observer par la suite les modifications de la structure du carbone (graphitisation) par microspectrométrie Raman et microscopie électronique en transmission.

Un second lié à l'automatisation du dispositif CASPER. Comme nous l'avons vu, la procédure expérimentale nécessaire au tracé d'une isotherme point par point est longue, l'automatisation de cette procédure apportant un gain notable de temps. Afin de mener à bien ce projet, il a été nécessaire d'étudier la calibration de l'électrovanne à ouverture progressive (correspondance entre tension appliquée et degré d'ouverture de la membrane, et donc débit de gaz), de rechercher des moyens permettant à un programme informatique d'acquérir les mesures à partir des capteurs, de déterminer le plus précisément possible la pression d'équilibre, et ainsi de tracer manuellement une isotherme de référence pouvant être comparée à celles tracées suite à des mesures automatisées (figure 1.8). Cette isotherme a été tracée pour un échantillon de N11 de masse 6,51 g, avec $V_{ref} = 242,87 \text{ cm}^3$, et $T_{ech} = 77 \text{ K}$. Les deux isothermes obtenues (avec électrovannes et sans) sont très proches, validant la modification du dispositif. Il s'agit d'isothermes de type VI (présence de trois marches) qui montrent

l'adsorption successive de trois couches de méthane et qui révèle une structure bien ordonnée du substrat (le N11 est un beau « graphite »).

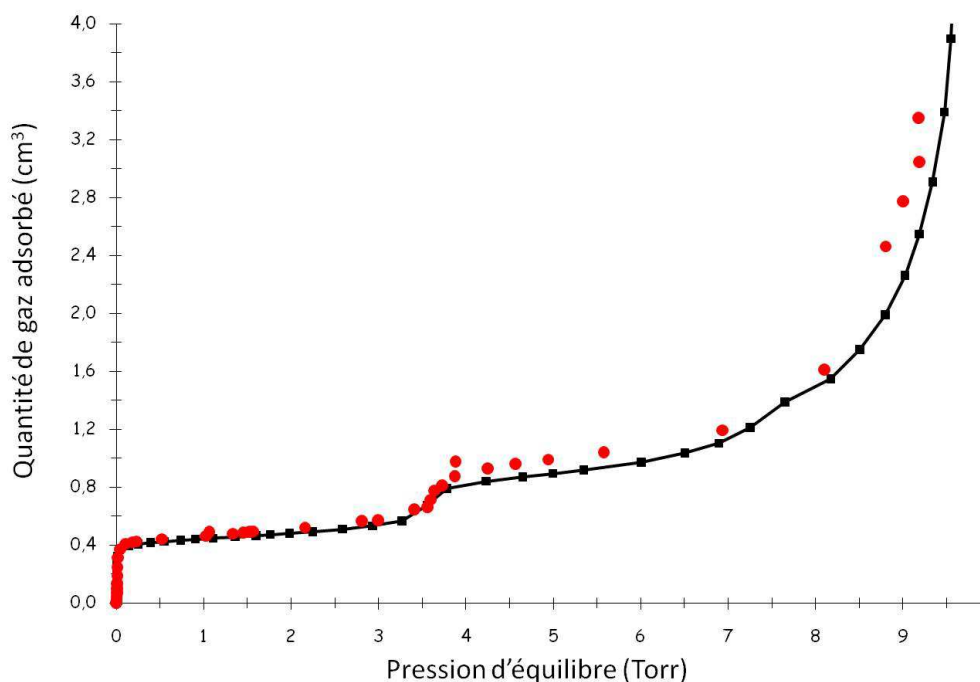


Figure 1.8 : Isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur du SepCarb[®]N11, réalisées en 2007 et 2009. La mesure du 03/05/2007 (en noir) a été effectuée avec les vannes manuelles installées sur CASPEr. L' isotherme du 20/04/2009 (en rouge) a été mesurée avec les électrovannes montées sur CASPEr

Enfin, un troisième lié à l'installation d'un spectromètre de masse sur le dispositif. En effet, la configuration du dispositif (vide secondaire, possibilité d'utiliser un four pour chauffer des échantillons) peut permettre, par l'ajout d'un tel spectromètre, d'effectuer des manipulations de thermodésorption au sein du laboratoire (cf partie sur la TDS). Les caractéristiques de ce spectromètre sont les suivantes (Tableau 1.2) :

Modèle	HAL3F-RC
Gamme de mesure	300 uma
Détecteurs	Faraday et SCEM
Filtre	Triple
Filament	Iridium
Modèle de la tête RF	HPL 3F

Tableau 1.2 : Spécificités techniques du spectromètre de masse Hidden HAL3F-RC installé sur CASPEr

Ceci présente les trois grands axes de mon travail sur le dispositif CASPER. J'ai également eu recours, pour l'analyse de mes résultats et les discussions, à de nombreux résultats antérieurs obtenus sur ce dispositif. Cependant, au cours de ma thèse, une large partie de mes caractérisations expérimentales ont été obtenues grâce à la microscopie électronique, à balayage ou en transmission. C'est à cette technique que nous allons nous intéresser maintenant.

2. Microscopie électronique

Tout comme la microscopie optique, la microscopie électronique permet d'obtenir une image agrandie d'un objet. La résolution d'un microscope optique est cependant limitée par la longueur d'onde des photons visibles (de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$), d'où l'idée d'utiliser, au lieu de photons, des particules dont la longueur d'onde est plus petite, les électrons. Des champs magnétiques ou électrostatiques sont alors utilisés pour les lentilles. Le premier microscope électronique a ainsi été conçu par Ernst Ruska et Max Knoll en 1931, les avantages conférés par l'utilisation des électrons par rapport à des particules plus lourdes étant :

- La facilité à créer une source d'électrons
- La technique nécessaire à la focalisation des électrons est plus simple à mettre en œuvre
- Les électrons sont plus facilement accélérés

Les microscopes électroniques modernes fonctionnent toujours selon les principes et techniques élaborés par Knoll et Ruska. Il existe deux grands types de microscope électronique, les microscopes à balayage et les microscopes à transmission. Durant ma thèse, j'ai utilisé les deux types de microscopes électroniques.

2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour la microscopie électronique à balayage, un faisceau condensé d'électrons est envoyé sur un échantillon. Les électrons interagissent de différentes manières : pénétration dans le matériau avec émission d'électrons dits « secondaires », collisions élastiques, excitation des atomes du matériau provoquant une émission photonique... Le faisceau balaie séquentiellement la surface de l'échantillon, et des détecteurs captent les électrons (ou photons) après interaction avec le matériau, ce qui permet d'obtenir une image point par point, en temps réel. L'acquisition et le balayage nécessaires pour former l'image sont synchronisés avec le balayage du faisceau incident. Les différents modèles de MEB se caractérisent par leur résolution, le type de sources électroniques utilisée, etc...

Voici un schéma de principe d'un MEB (figure 1.9) que nous détaillons par la suite :

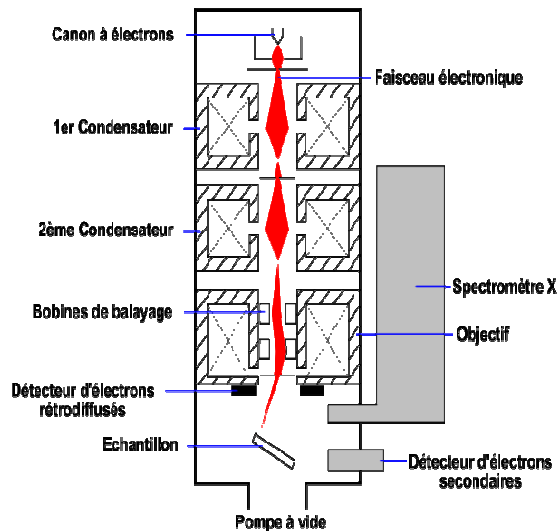


Figure 1.9 : Schéma de principe de la colonne d'un MEB

2.1.1 Production des électrons

Les électrons sont produits et accélérés par un dispositif appelé « canons à électron ». De par le fait que les électrons sont rapidement absorbés dans l'air (même s'ils sont d'énergie élevée), la production et la conduction des électrons doit se faire sous vide (un vide secondaire de 10^{-5} Torr est suffisant). Ce canon à électrons comporte 3 éléments :

- Une source d'électrons (servant de cathode)
- Un système de focalisation
- Une anode (servant à accélérer les électrons)

Il existe deux types de sources d'électrons : l'émission thermo-ionique, ou l'émission de champ. Dans le cas de l'émission thermo-ionique, l'équation de Richardson-Dushman [15] fournit la densité d'émission thermo-ionique : $J = A_0 T^2 \exp(-e\phi / k_B T)$ avec A_0 constante ($A_0 = 1,2 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$), T la température absolue, k_B la constante de Boltzmann, et $e\phi$ le travail d'extraction.

Ces électrons peuvent être accélérés par un champ électrique entre la cathode (le métal chauffé) et une anode créant un potentiel accélérateur V_0 et la brillance du faisceau électronique est alors $B = (J/\pi) * (eV_0/k_B T)$ avec V_0 la tension d'accélération, réglable, pouvant aller de 100 eV à 30 keV), avec l'énergie des électrons du faisceau $E_0 = eV_0$. L'énergie thermique additionnelle des électrons ($E_C = (3/2)k_B T$) peut causer une dispersion énergétique du faisceau, mais cette dispersion est faible comparée à l'énergie du faisceau [15].

Outre l'anode, le canon à électrons contient également une électrode de focalisation (le Wehnelt), polarisée négativement par rapport au filament de métal. Le Wehnelt et l'anode focalisent le faisceau d'électrons et constituent donc une lentille électrostatique. C'est souvent la cathode (le filament de métal) qui est portée à la tension négative V_0 , et ce pour des raisons essentiellement pratiques. Après le passage par cette lentille électrostatique, le faisceau

d'électrons est focalisé en une section minimale de l'ordre de la centaine de microns : le cross-over.

De très nombreux canons à électrons de MEB sont équipés d'un filament de tungstène en tant que cathode, ce métal étant courant et ses propriétés bien connues. Il existe également des cathodes utilisant l'hexaborure de lanthane LaB_6 , qui sont plus performantes que les cathodes au tungstène (brillance nettement supérieure de par l'énergie d'extraction des électrons plus faible).

L'autre type de source d'électrons est l'émission de champ. Il s'agit de soumettre un métal à un champ électrique intense (10^{10} V m^{-1}). Sans leur apporter d'énergie thermique, les électrons de la bande de conduction sont alors capables de franchir la barrière de potentiel par effet tunnel, constituant une source d'électrons quasi ponctuelle et peu dispersée en énergie. Dans ce type de source, la cathode se présente sous la forme d'une fine pointe métallique (généralement du tungstène), et l'anode est portée à un potentiel élevé (de 2000 à 7000 V), l'ensemble créant un champ électrique suffisant pour provoquer l'émission électronique. La brillance obtenue est plus importante que pour les cathodes à émission thermo-ionique, et la méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter de haute température (on travaille à température ambiante). Cependant, le vide nécessaire doit être bien plus important (ultravide), afin d'empêcher toute contamination de la cathode.

2.1.2 Focalisation du faisceau sonde et balayage

Le faisceau sonde doit, en arrivant au contact de l'échantillon, avoir un diamètre inférieur au micromètre. Des lentilles électrostatiques ou électromagnétiques sont alors utilisées afin de projeter sur l'objet une image réduite du cross-over. Tout comme les lentilles optiques, les lentilles électromagnétiques et électrostatiques possèdent des défauts, qui peuvent être responsables d'une perte de la finesse du faisceau sonde.

Une lentille électrostatique est formée de trois électrodes consécutives (I, II, III) percées chacune d'un trou en leur centre. Le potentiel auquel sont portées ces électrodes est de l'ordre de 100 V et est réglable [16]. L'électrode II est toujours placée à un potentiel V_F (généralement négatif) inverse de celui de l'électrode I. Le potentiel de l'électrode III est égal à celui de l'électrode I dans le cas des lentilles symétriques, mais il peut être différent (lentilles asymétriques).

Les lentilles électromagnétiques utilisent un champ magnétique axial produit par une bobine. On entoure cette bobine d'un blindage ferromagnétique non fermé, canalisant les lignes de champ sauf au voisinage de l'ouverture, d'où elles peuvent s'échapper. Ces lignes de champ sont concentrées près de l'axe de la bobine grâce à des pièces polaires. Le champ magnétique est décomposable en 2 composantes : composante axiale et composante radiale. Dans le cas d'une lentille convergente, le faisceau électronique est dévié vers l'axe, et subit un mouvement de rotation autour de l'axe [16].

Dans le cas d'un MEB, ce sont des lentilles électromagnétiques qui sont utilisées pour la focalisation. Elles peuvent donner à lieu à plusieurs types d'aberrations dont les plus gênantes pour l'imagerie électronique sont celles qui ne s'annulent pas suivant l'axe optique. Tout comme dans le cas des lentilles optiques, elles se répartissent en aberrations géométriques et aberrations physiques.

Les aberrations géométriques sont l'aberration sphérique et l'astigmatisme. Si les rayons axiaux et les rayons inclinés ne sont pas focalisés de façon similaire, il en résulte une aberration dite sphérique : l'image d'un point n'est plus un point, mais un disque (appelé disque de confusion). On réduit l'influence de cette aberration en travaillant avec des ouvertures très faibles. L'astigmatisme est dû au fait que la distance focale est différente pour deux plans perpendiculaires entre eux et passant par l'axe optique. Les causes sont liées au matériel : non-alignement des trous dans les pièces polaires, présence de poussière... On peut corriger cette aberration à l'aide d'un champ magnétique d'intensité réglable que l'on superpose à celui de la lentille. La correction de l'astigmatisme est une opération très courante lors de la manipulation d'un MEB, et précède systématiquement toute série d'acquisition d'images. Notons que certaines aberrations qui s'annulent sur l'axe optique et posent moins de problèmes que les aberrations citées précédemment : il s'agit des distorsions. Tout comme dans le cas des lentilles optiques, peuvent apparaître des distorsions en barillet, en coussinet...

L'aberration chromatique est dite « physique » car elle a pour cause la dispersion en énergie des électrons du faisceau, qui influe sur la distance focale et provoque l'apparition d'un disque de confusion dans le plan de Gauss.

La colonne d'un MEB contient typiquement trois lentilles électromagnétiques appelées « condenseurs ». Les deux premières sont destinées à réduire le diamètre du faisceau (le cross-over) et forment un condenseur couplé (figure 1.10) : la première lentille forme une image réduite du cross-over, et cette image est ensuite transférée dans le plan d'utilisation par la seconde lentille avec un grandissement égal à 1. La troisième, ou condenseur final (figure 1.11), est utilisé pour la focalisation du faisceau sur l'échantillon. La taille du faisceau sur l'échantillon est réglable et peut aller de la dizaine d'Å à la centaine de nm. C'est ce condenseur qui contient également les bobines de déflection permettant le balayage, ainsi que les éventuels correcteurs d'aberration (notamment le correcteur d'astigmatisme). Le grandissement est alors défini comme le rapport entre l'amplitude de balayage image (fixe) et l'amplitude de balayage objet (réglable). La vitesse de balayage peut être très lente (dans le cas des forts grandissements), mais généralement on utilise la norme TV, qui donne une observation plus agréable. Dans le cas des MEB analogiques, un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce balayage : on applique simplement un courant provenant de la même source aux bobines de déflection de la colonne et de l'oscilloscope. Pour les MEB numériques, plus récents, le signal est numérisé directement durant l'étape de balayage, l'image étant reconstituée sous la forme d'une matrice de points discrets (pixels).

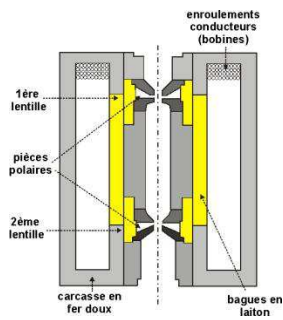


Figure 1.10 : Schéma de principe du condensateur couplé d'un MEB

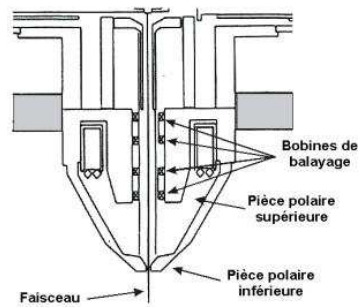


Figure 1.11 : Schéma de principe du condensateur final d'un MEB

2.1.3 Interaction des électrons avec l'échantillon

L'interaction des électrons avec la matière se fait sous forme de collisions, qui peuvent être élastiques ou inélastiques. Le transfert d'énergie est à la source de divers effets au sein de l'échantillon :

- thermique : dégagement de chaleur dû à la vibration des atomes.
- chimique : rupture de liaisons chimiques et donc modification de l'état chimique de l'échantillon.
- physique : déplacements atomiques si les électrons sont très énergétiques et les atomes légers, mais cela reste marginal pour les énergies mises en jeu en MEB.

Nous allons présenter 3 types d'interactions permettant les analyses par microscopie électronique avec (i) les électrons quasi-élastiques, (ii) les électrons secondaires et (iii) la fluorescence X.

Si l'angle de diffusion est petit, la diffusion est quasi-élastique et l'onde diffusée conserve la cohérence de l'onde incidente : des phénomènes de diffraction peuvent ainsi être observés. La diffraction des électrons sera détaillée plus précisément dans la partie suivante concernant la MET. La diffusion quasi-élastique du faisceau incident provoque aussi l'émission d'électrons dits « rétrodiffusés » (back scattered electrons, BSE). Ils peuvent être émis à partir d'atomes situés profondément dans l'échantillon (de 100 à 1000 Angströms), et la zone d'où peuvent provenir ces électrons est étalée autour de la direction incidente (zone de l'ordre de la centaine de nm de rayon autour de la direction incidente). L'émission d'électrons rétrodiffusés est largement dépendante du numéro atomique des atomes ciblés. Les atomes les plus lourds émettent davantage d'électrons rétrodiffusés que les atomes plus légers, modifiant le contraste lors de la visualisation d'une image par électrons rétrodiffusés : les zones incluant des atomes possédant un Z élevé apparaissent plus brillantes. Ce contraste dit « chimique » joue un grand rôle pour un repérage qualitatif de zones métalliques au sein d'un échantillon carboné, mais il ne permet pas d'analyse quantitative. De plus il faut être vigilant car il existe également un contraste « de pointe » (l'émission des électrons rétrodiffusés augmente sur des pointes ou des arêtes, ce qui les rend plus brillantes, ceci étant également valable pour d'autres types d'émissions électroniques). A titre d'exemple, voici quelques rendements de rétrodiffusion (η) en fonction du numéro atomique des atomes (figure 1.12).

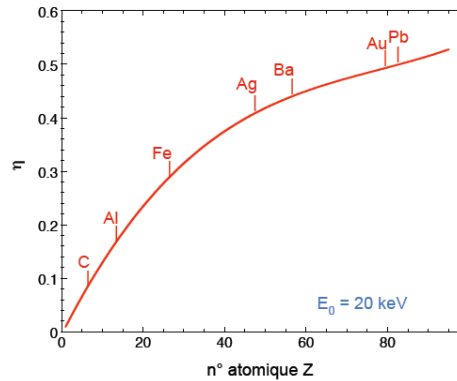


Figure 1.12 : Rendement de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique.

L'interaction des électrons avec l'échantillon peut également être de type inélastique : dans ce cas, la distance d'interaction est environ du même ordre de grandeur que le rayon de l'atome qui subit l'interaction. Les interactions inélastiques peuvent être liées à plusieurs phénomènes :

- une excitation collective des niveaux de conduction, quantifiée sous forme de plasmons, se manifestant par des pertes d'énergies discrètes (caractéristique exploitable d'un élément),
- une conversion de l'énergie cinétique des électrons en énergie électromagnétique de rayonnement, due au freinage des électrons dans la matière (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung),
- une excitation des niveaux atomiques profonds. L'énergie transférée à l'atome excité se retrouve sous la forme d'énergie cinétique d'électrons éjectés et sous forme d'émission de rayons X lors du retour à l'état fondamental. La perte d'énergie des électrons transmis ayant excité des niveaux atomiques profonds peut être exploitée dans la technique de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

Les électrons secondaires sont d'énergie bien plus faible (< 50 eV) que les électrons rétrodiffusés. En effet, ils résultent de pertes d'énergie successives liées aux différentes interactions inélastiques ayant lieu entre l'atome initialement impacté et la sortie d'un électron en surface. Ils se caractérisent par une forte dispersion en énergie, on ne peut donc pas utiliser ces électrons pour une caractérisation des atomes dont ils sont issus (contrairement aux électrons rétrodiffusés). D'autre part, leur libre parcours moyen est inférieur à 10 nm et ils proviennent donc d'une région proche de la surface. Leur section efficace d'émission est néanmoins grande et le rapport signal sur bruit est favorable à la formation d'images.

Dans le cadre de l'émission X, toutes les transitions ne sont pas permises lors de la désexcitation, et la figure 1.13 rappelle la nomenclature générale des raies de fluorescence observables. Pour un atome donné, ces différentes transitions se traduisent par un spectre de raies dont les intensités sont liées aux probabilités de transition. Ces raies caractéristiques permettent de déterminer et de quantifier la présence d'un élément dans l'échantillon (en

pourcentage atomique). En ce qui concerne l'aspect quantitatif, les phénomènes de réabsorption des photons X doivent être pris en compte dans certains cas.

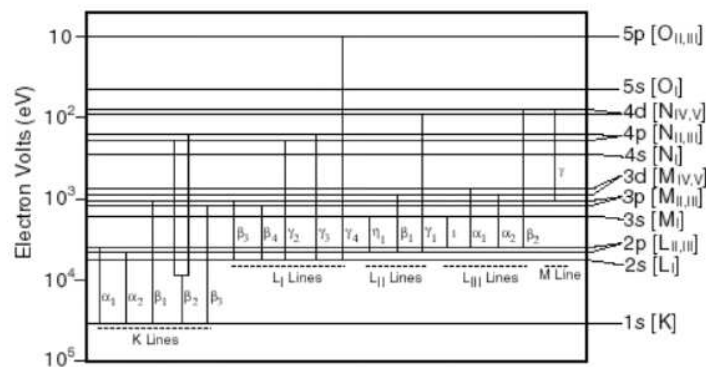


Figure 1.13 : Tableau indiquant le remplissage des orbitales atomiques et schéma représentant les transitions électroniques permises par la mécanique quantique.

Outre le carbone, les principaux éléments que nous avons identifiés dans le cadre de nos études sont l'oxygène, le chrome, le fer, le nickel, et le bore comme impuretés des matériaux de TS, le cuivre et le titane qui sont liés à la fabrication de ces matériaux, et également le gallium et le platine pouvant provenir des modes de préparation des échantillons.

En résumé, les électrons secondaires permettent l'imagerie de la surface de l'échantillon et constituent le mode d'observation principal de la MEB, les électrons rétrodiffusés permettent une analyse qualitative de la présence de différents éléments dans l'échantillon par les effets de contraste sur l'image, et enfin, de façon complémentaire, l'émission X permet une identification et une quantification de ces différents éléments.

2.1.4 Détection des électrons et photons émis par l'échantillon

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont déviés par un champ magnétique avant d'être collectés dans un détecteur. Il existe plusieurs manières de détecter les électrons. La plus simple utilise un écran fluorescent, sensible aux électrons (pour des énergies de l'ordre du keV). Cet écran permet de visualiser les images de microscopie, et également d'observer des diagrammes de diffraction. Il est aussi possible de mesurer le courant créé par l'afflux d'électrons, à l'aide d'une électrode blindée par une cage de Faraday, mais ce dispositif nécessite un appareil de mesure très sensible car l'intensité du faisceau capté peut être très faible. On utilise donc préférentiellement des mesures indirectes, basées sur l'effet l'interaction des électrons captés avec le milieu détecteur comme c'est le cas pour les scintillateurs ou des semi-conducteurs.

Pour un scintillateur (figure 1.14), les électrons incidents excitent les électrons de valence des atomes du détecteur, qui passent dans la bande de conduction et créent de fait des paires électrons-trous en nombre proportionnel à l'énergie des électrons incidents. La désexcitation des électrons se traduit par l'émission de photons. Les photons produits sont guidés par un

guide d'onde vers un photomultiplicateur, et on a une proportionnalité entre l'énergie des photons et l'amplitude du courant détecté. Il existe des scintillateurs organiques (à base de résine dopée par un produit scintillateur, peu onéreux mais de courte durée de vie) et des scintillateurs minéraux (poly ou monocristallins, qui ont une durée de vie de plusieurs milliers d'heures) [15].

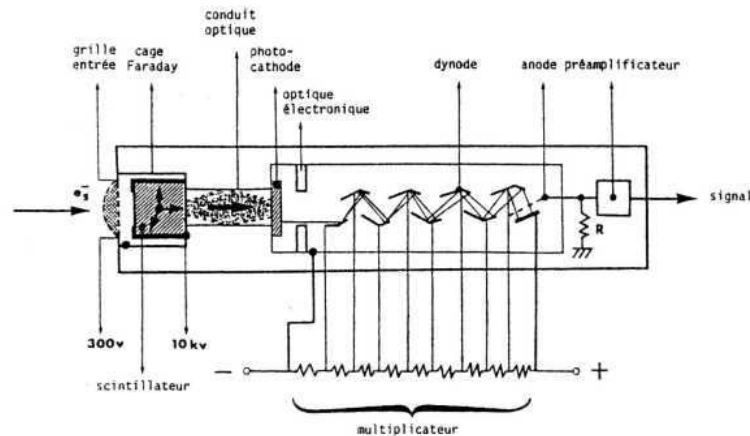


Figure 1.14 : Schéma de principe d'un détecteur électronique de type scintillateur

C'est généralement ce type de détecteur qui est employé pour la détection des électrons secondaires, et permet la formation des images dites en « mode par électrons secondaires ». Dans ce mode, la tension appliquée à la grille du collecteur est d'environ 200 V, et celle appliquée au détecteur scintillateur est d'environ 10 kV. Les électrons secondaires étant de faible énergie, ils sont déviés par la grille du collecteur et sont accélérés par la suite sous l'influence du champ électrique produit par le scintillateur, leur donnant une énergie suffisante pour produire un signal photonique dans le scintillateur. La section efficace d'émission de ces électrons étant grande, on obtient un signal très intense avec peu de bruit de fond. Les électrons rétrodiffusés étant beaucoup plus énergétiques, ils ne sont pas déviés par la grille du collecteur (seuls ceux dont la trajectoire intercepte le détecteur arrivent sur le scintillateur). Les deux types d'électrons sont effectivement détectés, mais la proportion d'électrons secondaires est beaucoup plus importante.

Deux effets à noter dans le mode par électron secondaires, sont les deux contrastes d'inclinaison et d'ombrage :

- Le contraste d'inclinaison est dû au fait que l'émission d'électrons secondaires (et rétrodiffusés) augmente quand l'angle que forme le faisceau incident avec la surface de l'échantillon diminue. Les bords de l'échantillon apparaîtront alors plus brillants.
- Le contraste d'ombrage est limité par la possibilité de collecte d'électrons secondaires qui ne sont pas en visée directe depuis le détecteur.

Dans le cas des électrons rétrodiffusés, la grille du collecteur est portée à une tension d'environ 200 V, aucune tension n'est appliquée au détecteur scintillateur et seuls les électrons rétrodiffusés impactent le scintillateur, mais avec un angle solide de détection très faible (d'où un grand bruit de fond). Pour corriger ce problème, on préfère utiliser une

détection par semi-conducteur. Dans ce type de détecteur, c'est souvent le silicium qui est utilisé (mais le germanium peut être utilisé pour des énergies incidentes très hautes, supérieures à 30 keV). Les électrons incidents provoquent l'excitation des électrons des atomes de silicium de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui crée des paires électrons-trous, soit des charges électriques qui peuvent être collectées et mesurées. Ce détecteur a la forme d'un disque placé au dessus de l'échantillon, permettant un angle solide de détection élevé. Les contrastes d'inclinaison et d'ombrage sont également présents pour le mode BSE, mais il faut noter que, les électrons rétrodiffusés ne parvenant au détecteur que s'ils sont en visée directe de ce détecteur, les régions cachées n'apparaissent pas sombres, mais noires. Ceci peut être intéressant pour l'observation d'une surface au relief très faible (car le contraste est plus marqué). Rappelons aussi que, du fait du contraste chimique, les zones contenant des atomes au numéro atomique élevé apparaissent en clair (figure 1.15)

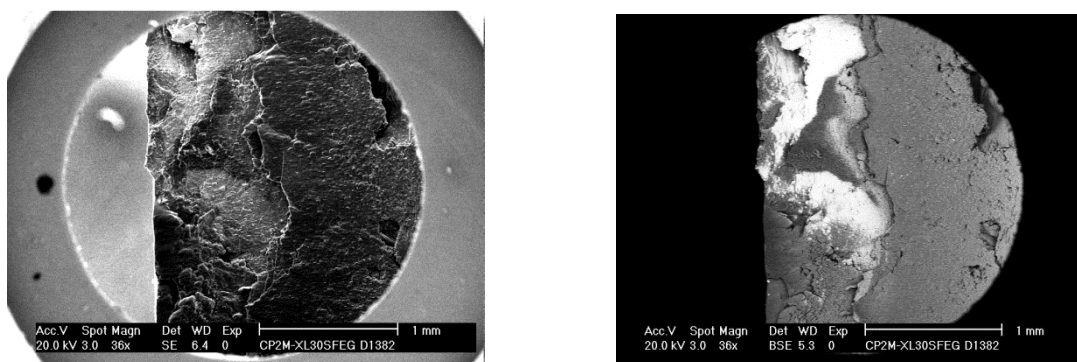


Figure 1.15 : Images en MEB d'échantillons observés (a) en détection d'électrons secondaire (SE) et (b) en détection d'électrons rétrodiffusés (BSE)

Un troisième type de détection est celui des photons de fluorescence X. La plus simple et ancienne est l'impression photographique (c'est d'ailleurs la méthode qui est à l'origine de la découverte des rayons X), mais elle est peu usitée. Le détecteur à ionisation de gaz se base sur l'ionisation d'un gaz par les photons X, créant des paires électrons-ions suivie de leur comptage par un compteur Geiger-Muller ou un compteur proportionnel. Le détecteur le plus adapté est, comme pour le cas des électrons rétrodiffusés, le détecteur à semi-conducteur car sa sensibilité lui permet facilement d'accéder à la mesure spectrométrique (c'est-à-dire la fonction l'intensité en fonction de la longueur d'onde). Le signal de sortie du détecteur est proportionnel à l'énergie (et inversement proportionnel à la longueur d'onde) des photons X incidents. Il existe différents types de spectromètres qui peuvent se classer principalement en deux catégories : les spectromètres à dispersion angulaire ou « wavelength dispersive spectrometry, WDS (basés sur la diffraction des rayons X par un cristal ces détecteurs possèdent de nombreux effets parasites et une résolution de l'ordre de la vingtaine d'eV, et leur technologie n'est plus améliorable. Elle exige des temps d'acquisition de plusieurs minutes pour un seul pic, et un faisceau incident très stable et dense), et les spectromètres à dispersion d'énergie, energy dispersive spectrometry, EDS (basés sur une interaction photons X / matière, d'une résolution de l'ordre de l'eV, avec des temps d'acquisition de l'ordre de la seconde). L'électronique associée doit comporter un dispositif de rejet d'empilement : en effet, si deux photons arrivent presque simultanément dans le cristal, les paires électrons-

trous créées par les deux photons s'additionnent et le système détecte un faux photon d'énergie égale à la somme de celles des deux photons incidents. Afin d'éviter ce phénomène, la chaîne électronique élimine systématiquement les deux mesures si l'arrivée d'un nouveau photon est détectée avant que la décroissance du nombre de paires créées par le premier ne soit complète. Il s'ensuit un blocage de la chaîne correspondant à un "temps mort" (exprimé en pourcentage du temps d'acquisition) [15].

Le détecteur est couplé à un analyseur appelé « analyseur multicanaux ». Cet appareil affecte à chaque impulsion reçue un nombre proportionnel à l'amplitude, qui représente numériquement l'énergie du photon. Toutes les impulsions affectées à un même nombre n sont ensuite regroupées dans un même canal, puis au bout d'un temps de comptage prédéfini, le contenu des canaux est exposé et représente le spectre en énergie. Ces informations sont traitées pour affecter aux pics les éléments correspondant, par comparaison avec les spectres théoriques mis en mémoire. Une variété d'analyses est également possible par traitement informatique (déconvolutions, analyses quantitative comparative des énergies...). Pour nos analyses, c'est la méthode EDS que nous avons employée et la figure 1.16 montre un exemple de spectre obtenu dans le cas d'un échantillon de TS.

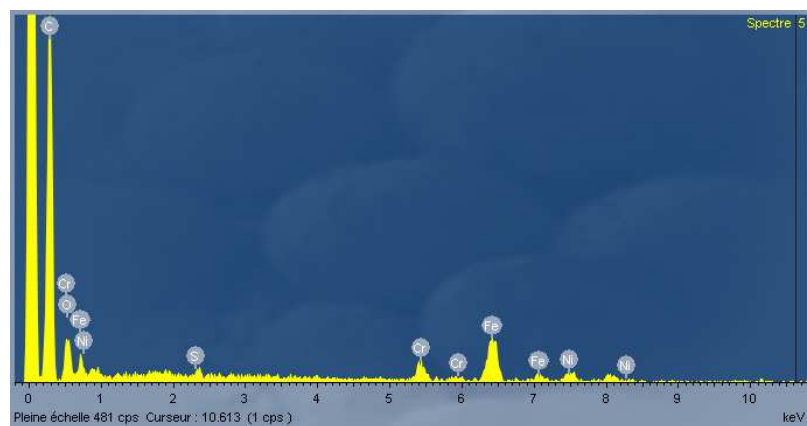


Figure 1.16 : Exemple de spectre en EDS obtenu à l'aide d'un détecteur EDS OXFORD®

2.1.5 Réglages pour l'observation d'images

La position de l'échantillon est très importante, car un positionnement trop « haut » de l'échantillon sur le porte échantillon peut conduire celui-ci à entrer en contact avec les détecteurs et leur causer des dommages. L'échantillon est placé sur une platine mobile, et les déplacements dans les trois directions de l'espace sont possibles, contrôlés manuellement ou à l'aide d'une interface informatique. Le réglage en hauteur est le premier à être fait, et une fois la position en hauteur réglée elle n'est généralement plus modifiée. Les déplacements latéraux sont par contre très utilisés pour explorer la surface de l'échantillon.

L'énergie du faisceau incident est également réglé en début de manipulation et dépend de l'échantillon (un faisceau trop faible ne produira éventuellement que peu de contraste, mais un faisceau trop énergétique peut endommager un échantillon). Les échantillons de carbone sont robustes, et des tensions de l'ordre de 20-30 keV ont été utilisées.

Le contraste doit être souvent réglé en cours d'observations. Il s'agit d'un réglage affectant les détecteurs (notamment les photomultiplicateurs).

Une analyse géométrique peut être faite par la mesure de distances ou d'aires par traitement informatique des images. De même, des intégrations sur plusieurs périodes de balayage et des filtrages sont également possibles.

2.1.6 Préparation des échantillons observés en MEB

Les échantillons observés en MEB, par mode SE ou BSE, ont été généralement massifs (centimétriques) dans mes analyses. Ils doivent résister aux faisceaux électroniques qui peuvent causer des dommages aux échantillons par effet thermique. Ils doivent résister au vide (ce qui peut éventuellement poser des problèmes dans le cas d'échantillons biologiques). Enfin, ils doivent conduire électriquement (ce qui est le cas du carbone) pour éviter la formation de charges locales de surface qui perturbent l'imagerie.

La seule préparation nécessaire à l'imagerie MEB dans notre cas est le nettoyage préalable de l'échantillon, qui se fait à l'aide d'air sec comprimé. Les échantillons sont placés sur un support métallique et collés à ce support, soit par une pastille adhésive adaptée à la MEB, ou bien à l'aide d'un point de laque d'argent. La laque d'argent peut également être utilisée pour repérer des éléments à observer à la surface de l'échantillon. Certains échantillons étant trop volumineux pour tenir dans la cavité d'un MEB, ils doivent être découpés au préalable. Le découpage permet aussi l'observation de certaines parties précises de l'échantillon. J'ai effectué ces découpages à l'aide d'une scie à fil diamant. Afin de réduire les dommages subis par l'échantillon lors de la découpe, il est intéressant de déposer sur la surface une couche mince d'or, préalablement à la découpe. Pour ce faire, j'ai utilisé une méthode de déposition par pulvérisation cathodique. L'échantillon est placé sous une cloche contenant de l'argon à faible pression (typiquement 0.2 torr), et une décharge entre une anode et une cathode en or crée un plasma d'argon. Les ions positifs sont accélérés et viennent bombarder la cathode, causant l'érosion d'atomes d'or, qui vont par la suite entrer en collision avec les noyaux d'argon, étant ainsi diffusés dans toutes les directions et venant se déposer de façon homogène sur toute la surface de l'échantillon. Des abaques donnent l'épaisseur de la couche formée en fonction du métal pulvérisé, du gaz utilisé pour le plasma, du courant et du voltage utilisés pour la pulvérisation, et du temps de pulvérisation. Il faut que la couche d'or obtenue ne soit pas trop épaisse afin de ne pas masquer la topographie de la surface de l'échantillon. J'ai utilisé pour toutes mes pulvérisations d'or, un plasma d'argon, un courant de 40 mA, pour une durée de 40 s.

Au cours de ma thèse, la MEB a été principalement utilisée pour l'analyse structurale de la surface des échantillons (topologie de surface, érosion) et des dépôts présents sur ces surfaces (structure, volume de dépôt présent), ainsi que pour une analyse chimique (composition des dépôts présents sur les surfaces).

2.1.7 Microscopes utilisés

Deux microscopes électroniques à balayage (figures 1.17 et 1.18) ont été utilisés au cours de ma thèse, dont voici les principales caractéristiques :

- Philips XL30 SFEG (Scanning Field Emission Gun, la source électronique est une cathode à effet de champ), STEM Scanning Transmission Electron Microscopy, soit la possibilité d'effectuer des observations en transmission donnant une image reconstituée par balayage. Ce MEB est muni d'une résolution spatiale maximale de 1,2 nm (en mode ultra-haute résolution), d'une platine cryogénique (permettant d'observer des échantillons maintenus à basse température), de détecteurs SE et BSE, d'un système d'analyse en EDS (OXFORD). Un détecteur de cathodoluminescence est également disponible et permet l'observation de l'activité optique des échantillons.
- Philips XL30 ESEM, muni de détecteurs SE et BSE, ainsi que d'un système d'analyse en EDS.



Figure 1.17 : MEB, CP2M, centre St Jérôme **Figure 1.18 : MEB, PRATIM, centre St Charles**

Si l'on veut obtenir des résolutions plus importantes (sub-nanométriques) et avoir accès non plus à la topographie de surface mais à la structure interne des échantillons, on utilise un autre d'observation qui est la microscopie électronique en transmission.

2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission se base, comme son nom l'indique, sur l'étude des électrons transmis. Pour qu'un faisceau d'électrons puisse traverser un échantillon, celui-ci doit avoir une épaisseur de l'ordre du libre parcours moyen des électrons dans le matériau qui constitue l'échantillon (typiquement 100 nm pour le carbone). La MET nécessite donc l'étude d'échantillons minces (lames minces), et dans le cas d'échantillons volumineux, une préparation spécifique par broyage puis dispersion dans du CCl_4 pour les poudres et découpe de lames minces pour les échantillons massifs. Les MET à très haute tension (tension d'accélération des électrons de l'ordre de 1000 kV ou supérieure) permettent de s'affranchir de cette condition et permettent l'étude d'échantillons légèrement plus épais.

Le faisceau transmis contient plusieurs types d'électrons : les électrons n'ayant subi aucune interaction, et les électrons ayant subi une interaction (élastique ou inélastique). En MET, on se focalise sur les électrons n'ayant subi aucune interaction ainsi que ceux ayant subi une interaction élastique. Pour que l'on puisse avoir un contraste entre ces deux types d'électrons, nécessaire à la formation d'une image, il faut que le faisceau transmis soit diaphragmé : c'est le rôle du diaphragme objectif (figure 1.19). Une ou plusieurs lentilles servent d'objectif, puis les lentilles du système de projection transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran (il peut s'agir d'un écran fluorescent, ou d'une image vidéo dans le cas où une caméra CCD fait figure d'écran).

Un MET contient donc davantage de lentilles qu'un MEB, et son fonctionnement est plus complexe. J'ai principalement utilisé cet appareil pour obtenir deux types d'images en sélectionnant deux modes particuliers : le mode image (la mise au point du système de projection se fait dans le plan de Gauss de l'objectif), et le mode diffraction (la mise au point du système de projection se fait dans le plan focal image de l'objectif, et permet ainsi d'accéder au diagramme de diffraction).

La première partie de la colonne d'un MET est formée du canon à électron, similaire à celui d'un MEB (on utilisera préférentiellement une cathode à oxyde ou à émission de champ pour une plus grande brillance du faisceau produit). Les tensions d'accélération sont par contre plus élevées (de l'ordre de 100 kV). Les tensions d'accélération sont par contre plus élevées (de l'ordre de 100 kV). Il y a également un système de lentilles destinées à produire une image réduite du cross-over sur l'échantillon (lentilles de condensation, couplées à un condensateur final, qui ne contient pas de bobines de balayage ici). Le faisceau sonde impactant l'échantillon a généralement un diamètre d'environ $1 \mu\text{m}$ pour une intensité de $1 \mu\text{A}$. Dans des modes appelés modes nanosonde, on peut aller jusqu'à des faisceaux de 1 nm de diamètre pour un courant de 1 nA. C'est à partir du faisceau transmis par l'échantillon que l'imagerie se différencie de celle du MEB.

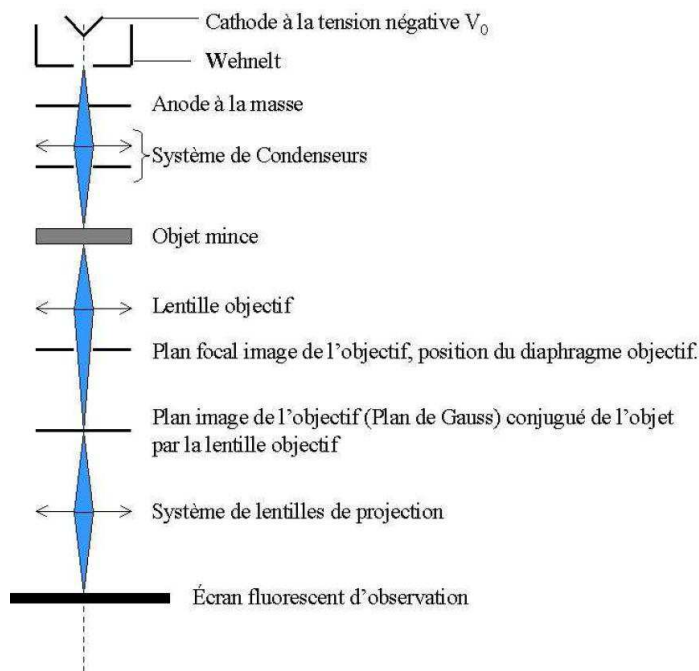


Figure 1.19 : Schéma de principe de la colonne d'un MET

2.2.1 Interaction du faisceau avec l'échantillon

L'énergie élevée du faisceau incident utilisé en MET provoque d'importants effets d'irradiation, d'ordre chimique ou physique. Les effets thermiques (dus aux vibrations transférées d'un atome à l'autre) peuvent être importants, et provoquer la rupture de liaisons chimiques en particulier pour les molécules organiques. Par ailleurs, si le vide n'est pas assez poussé dans la colonne et qu'il y a présence de molécules organiques (issues de la graisse des joints à vide, des usinages...), elles peuvent être ionisées et ces ions sont alors attirés vers la surface de l'échantillon, chargée négativement, provoquant une contamination de l'échantillon. Les défauts liés à des déplacements d'atomes sont des effets marginaux et ne concernent que les atomes les plus légers (H, B, Be).

2.2.2 Mode diffraction

Dans le cas de la MET, la longueur d'onde associée aux électrons du faisceau (λ) est généralement plus petite que les distances entre atomes (paramètres du cristal) une diffraction des électrons est donc observable (par exemple, pour une tension d'accélération de 100 kV, la longueur d'onde des électrons est de 3,88 pm). La diffraction est liée au rayonnement en phase des atomes du cristal périodiquement organisés et suit la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$. d_{hkl} représente la distance entre 2 plans d'une famille cristallographique (hkl) [17] et θ l'angle de diffraction. La diffraction, pour un MET, est réalisée par transmission en incidence normale. Il existe deux méthodes pour obtenir un diffractogramme : la macrodiffraction et la microdiffraction. Dans le cas de la macrodiffraction, les rayons diffractés ne sont pas

diaphragmés, et on obtient des diffractogrammes aux taches très fines. Lors de ma thèse, je n'ai utilisé que la microdiffraction. Pour cette technique, on localise la diffraction à l'infini dans le plan de Gauss. Un diaphragme de sélection est placé dans le plan image de l'objectif, et permet de sélectionner les rayons pouvant participer à la formation du diffractogramme : c'est le diaphragme de sélection. La taille de la zone analysée dépend de l'ouverture de ce diaphragme (avec, pour le MET que j'ai utilisé, une ouverture minimale de 10 μm). Ce procédé permet donc de comparer des diffractogrammes issus de divers endroits d'un même échantillon. La distance entre la lentille qui focalise le faisceau incident sur l'objet et l'objet lui-même est appelée « longueur de diffraction » et notée L . On appelle constante de diffraction $K = L\lambda$. Les angles de diffraction sont généralement petits ($\lambda \ll d_{hkl}$), on a donc $\sin \theta \cong \theta$. D'où la condition de Bragg : $2\theta = n\lambda / d_{hkl}$.

La figure 1.20 montre un schéma de la diffraction d'un faisceau incident, avec O le point formé dans le plan focal par le faisceau directement transmis, D le point, ou l'anneau (si on a à faire à un polycristal) formé par le faisceau diffracté dans le plan focal et R la distance OD .

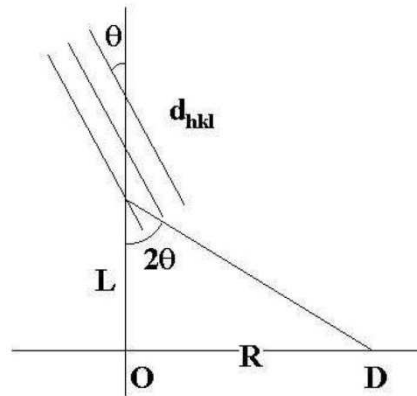


Figure 1.20 : Schéma de la diffraction d'un faisceau incident sur des plans hkl avec θ l'angle de Bragg et L la longueur de diffraction.

On a alors : $d_{hkl} = K/R$. On accède ainsi à la mesure des distances interréticulaires et à des indications concernant la structure cristalline au sein des échantillons. La figure 1.21.a montre le diffractogramme obtenu sur un échantillon observé en MET. Même si la présence d'anneaux indique que l'on a certainement affaire à un polycristal, la forte brillance dans deux zones de l'anneau le plus proche du point central indique qu'il existe toutefois une direction d'empilement privilégiée (la direction colinéaire à ces deux zones plus brillantes). Si l'on mesure les diamètres des anneaux, nous pouvons faire des rapports de diamètres, et les comparer aux rapports de distances interréticulaires (les distances d_{hkl} sont données dans la littérature ou par des logiciels d'analyse pour de nombreux types de cristaux). Ceci permet d'affecter chaque anneau à la diffraction par un plan cristallin. Sur la figure 1.21.a, par exemple, l'anneau le plus proche du point central est créé par la diffraction du plan 002 du graphite, puis en s'éloignant du centre, nous trouvons les portions d'anneaux créés respectivement par les plans 100, 004, et 110.

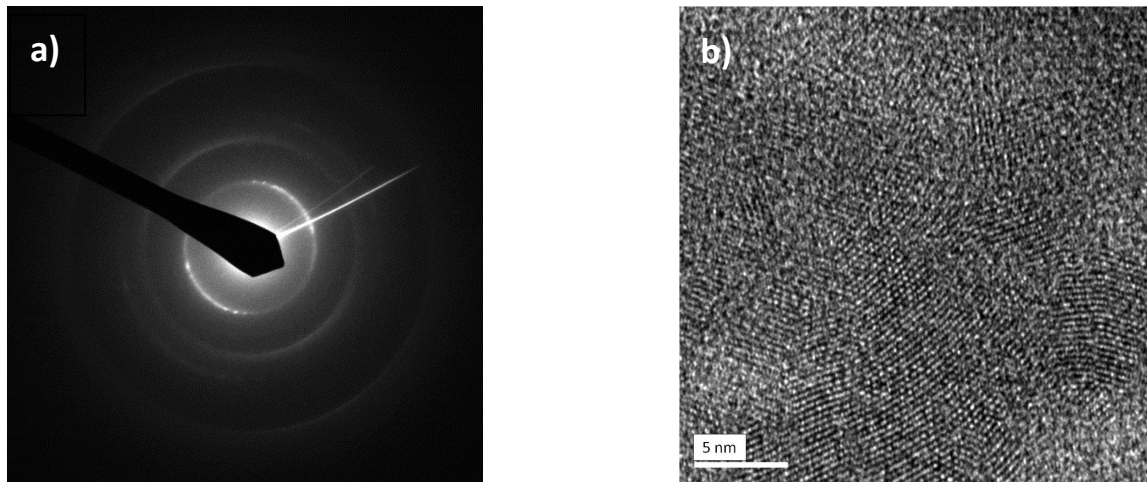


Figure 1.21 : (a) Diffractogramme obtenu sur l'échantillon montré en (b)

2.2.3 Mode image

En mode image, le système est mis au point sur le plan de Gauss de l'objectif. L'image résultant ne peut être observée que si elle est contrastée. Ce contraste peut provenir de l'échantillon : les différences d'absorption sont en général faibles car il s'agit de lames minces d'une centaine d'angströms, et le contraste provient essentiellement des variations de direction des électrons transmis. Il peut être contrôlé par le MET lui-même : on peut jouer sur l'ouverture de l'objectif à l'aide d'un diaphragme placé dans le plan focal image (diaphragme objectif) pour ne garder que certains rayons diffusés pour former l'image.

Dans le cas d'un échantillon amorphe, on observe dans le plan image de l'objectif un éclairage uniforme, sauf pour des points particuliers qui correspondraient à l'image de points diffusants de l'objet et qui apparaîtraient ainsi plus sombres (les rayons correspondants n'ayant pas été sélectionnés par le diaphragme objectif). L'image d'une particule de l'objet apparaît donc sombre sur fond clair. Cette image est nette tant que la diffusion reste élastique. S'il existe également une diffusion inélastique, les rayons issus de celle-ci (qui ont donc subi une perte d'énergie) ne convergent pas dans le plan image, et l'image de l'objet devient floue. Il est possible de sélectionner différents diaphragmes afin de corriger ce problème de contraste (les diaphragmes objectifs sont donc souvent nommés « diaphragmes de contraste »).

Si l'échantillon est cristallin, il y a en plus un phénomène de diffraction. Les rayons issus de la diffraction convergent en un point différent des rayons issus de la diffusion, qui eux convergent précisément au foyer image. Il y a donc deux « taches » issus de ces deux rayonnements. L'angle d'ouverture de l'objectif est généralement inférieur à l'angle de diffraction et les faisceaux issus de la diffraction ne franchissent alors pas le diaphragme objectif. Il est cependant possible de centrer le diaphragme soit sur le faisceau direct (mode champ clair), soit sur le faisceau diffracté (mode champ sombre). Dans le mode champ clair, les rayons issus de la diffraction ne participent pas à la formation de l'image. Les particules cristallines apparaissent donc en sombre, sur un fond clair (un point apparaissant d'autant plus

clair qu'il diffuse mal les électrons). C'est ce mode que j'ai principalement utilisé. La figure 1.21.b est une image en champ clair sur un échantillon (extrait de la matrice du CFC N11). Les zones sombres dans l'image correspondent aux zones diffractantes dans les conditions de Bragg, et montrent des empilements de plans graphitiques polyorientés, ce qui correspond au diffratogramme créé par ce même échantillon (figure 1.21.a).

Dans le mode champ sombre, le diaphragme de contraste est centré sur le faisceau diffracté hkl de l'échantillon cristallin et seuls les rayons issus de cette diffraction correspondante participent à la formation de l'image. A l'inverse du mode champ clair, les zones cristallisées apparaissent donc en clair, sur fond sombre. On peut modifier l'angle θ (position du diaphragme objectif) afin de sélectionner la réflexion hkl que l'on désire. La présence de défauts éventuels dans la structure cristalline produisant un déphasage des rayonnements diffractés, et donc une modification du contraste, la MET permet aussi d'identifier qualitativement la présence de fautes d'empilement ou de dislocations.

Enfin, en mode image, il existe une troisième méthode d'observation, dite microscopie haute résolution (HR). Dans ce mode, on sélectionne pour la formation de l'image le faisceau transmis le long de l'axe, et un rayon diffracté. Ces deux faisceaux vont alors interférer et il va en résulter un système de franges qui reproduit donc l'espacement et l'orientation des plans atomiques (c'est pourquoi ce mode est aussi appelé « mode par franges de réseau »). La résolution obtenue est de l'ordre de l'angström et donne une vue de la structure atomique. Alors que l'observation d'un diffratogramme représente une information moyennée sur toute la surface sondée, la visualisation en mode HR permet de sonder plus localement la structure de l'échantillon, et agit de façon très complémentaire avec l'imagerie en mode diffraction.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai observé des matériaux carbonés, et la MET en mode HR s'est donc révélée très utile pour discerner la présence de plans de graphite, la taille de domaines graphitiques au sein de carbones amorphes, etc... Dans le cadre de l'observation des carbones, on sélectionne généralement les faisceaux 000 et 002 pour l'imagerie HR. Vu que des faisceaux diffractés sont utilisés pour la formation de l'image, il convient d'être particulièrement attentif à l'inclinaison éventuelle de l'échantillon (ou du porte échantillon), car négliger ce fait peut conduire à de fausses interprétations à partir de l'image observée (certitude d'observer une zone amorphe alors qu'il s'agit de graphite mais dont le faisceau diffracté 002 n'est plus sélectionné, mesure trompeuse de la taille d'un domaine graphitique...).

Comme pour le MEB, la résolution est limitée par les aberrations géométriques et physiques, auxquelles s'ajoutent tous les phénomènes de diffraction par les nombreux diaphragmes employés dans la colonne. Pour minimiser le disque de confusion généré par l'aberration sphérique, on se place dans des conditions de défocalisation et on utilise le critère de Scherzer [15, 16]. Pour minimiser la confusion liée à l'aberration chromatique, il est nécessaire d'avoir des échantillons minces pour que les effets de diffusion inélastiques soient faibles.

2.2.4 Préparation des échantillons pour l'observation en MET

La préparation des échantillons avant l'imagerie MET joue un rôle important et j'ai utilisé 2 modes de préparation : la découpe de lames minces sur l'échantillon et le grattage / broyage.

La technique FIB permet la découpe de lames minces sur un échantillon, en utilisant un faisceau d'ions afin de creuser la surface de l'échantillon par une pulvérisation physique [18]. Il est donc nécessaire d'une part d'utiliser des ions lourds afin que le rendement de pulvérisation soit le plus favorable possible (le FIB utilisé lors de ma thèse employait des ions Galium), et d'autre part d'utiliser un faisceau énergétique. Au sein d'un FIB, le faisceau d'ions est produit par un canon à cathode froide (une décharge entre deux électrodes en milieu gazeux provoque l'ionisation du gaz et l'apparition d'un plasma d'ions confiné par des bobines magnétiques, puis les ions sont extraits et accélérés par des électrodes), un canon à cathode chaude (le gaz est ionisé par un faisceau d'électrons issu d'un filament chauffé, l'extraction est la même que pour le canon à cathode froide), ou un canon à ions métalliques (qui peut utiliser ou soit l'ionisation de la vapeur issue d'un métal chauffé, ou soit une source à effet de champ).

Le faisceau est ensuite condensé et dirigé vers la surface de l'échantillon le long de la colonne, selon un principe similaire à celui de la colonne d'un MEB ou d'un MET (lentilles électromagnétiques). L'échantillon est placé sur un porte-échantillon, et l'endroit où l'on souhaite effectuer la découpe doit être repéré au préalable en déposant un mince point de laque d'argent. La section du faisceau interceptant l'échantillon doit bien entendu être la plus fine possible afin d'améliorer la précision de la découpe. Il est également important que l'intensité du faisceau soit réglable, car au fur et à mesure de la découpe, nous allons travailler sur un objet (une lame) de plus en plus fin, et utiliser à ce niveau de découpe un faisceau très énergétique risquerait de conduire à la destruction de la lame. Enfin, une image de l'échantillon est réalisable par la détection des électrons secondaires émis par les atomes de l'échantillon, de la même façon que pour un MEB.

D'autre part, il convient également de s'intéresser à la protection de la surface de l'échantillon lors de la découpe. En effet, de par leur énergie incidente élevée, les ions incidents sont susceptibles de s'implanter dans l'échantillon et d'induire une modification chimique, ou de modifier l'état de surface par amorphisation d'une structure cristalline, par exemple. Il est donc conseillé de protéger la surface de l'échantillon avant la découpe. Dans ce but, de nombreux appareils FIB sont dotés d'injecteurs de gaz permettant de recouvrir la surface d'une couche métallique protectrice. Le métal est injecté sous forme de d'oxyde métallique gazeux, puis réduit par les ions du faisceau au voisinage de la surface de l'échantillon, permettant à la couche protectrice de métal de se former sans abimer la surface de l'échantillon. Plusieurs métaux peuvent servir à cette protection. Au cours de ma thèse, j'ai utilisé le platine. Pour une meilleure protection, il est également possible de recourir à plusieurs couches protectrices successives. Ainsi, on peut en premier lieu recouvrir la surface d'un dépôt d'or (par un processus similaire à celui expliqué pour la MEB, dans la partie « découpe), ou de carbone (un dispositif permet, en faisant parcourir un fil carboné par un

courant très intense, sous vide, de pulvériser du carbone qui va venir recouvrir de façon homogène la surface de l'échantillon). Ces préparations sont antérieures à l'utilisation du FIB. Pour une étude la plus précise et sûre de l'état de surface d'un échantillon, j'ai été amené à employer ces trois protections, recouvrant la surface de l'échantillon tout d'abord d'or, puis de carbone, avant de placer l'échantillon dans le dispositif FIB.

La découpe de la lame FIB dans l'échantillon peut se faire en commandant manuellement l'intégralité du processus, cependant, dans un souci de commodité, une partie de découpe peut être automatisée, ce qui était le cas pour l'appareil que j'ai utilisé au cours de ma thèse. La partie automatisée correspond à la protection de la surface par une couche mince de platine, puis à la première partie de la découpe. Pour cette première partie, le faisceau utilisé est intense (de l'ordre de 7000 pA). Il va s'agir de creuser la surface de l'échantillon sur une profondeur de 5 à 7 microns environ, suivant deux processus différents (figure 1.22) :

- Une tranchée en forme de parallélépipède, de 15 microns de longueur, 5 de largeur, 5 de profondeur.
- Une deuxième, en regard de la précédente, mais en forme d'escalier afin de pouvoir accéder à la lame. Ces deux tranchées vont délimiter la future lame. La découpe de cette tranchée en « escalier » se fait en partant de la lame, afin de ne pas redéposer sur la lame un trop grand nombre d'éléments pulvérisés lors de la découpe.

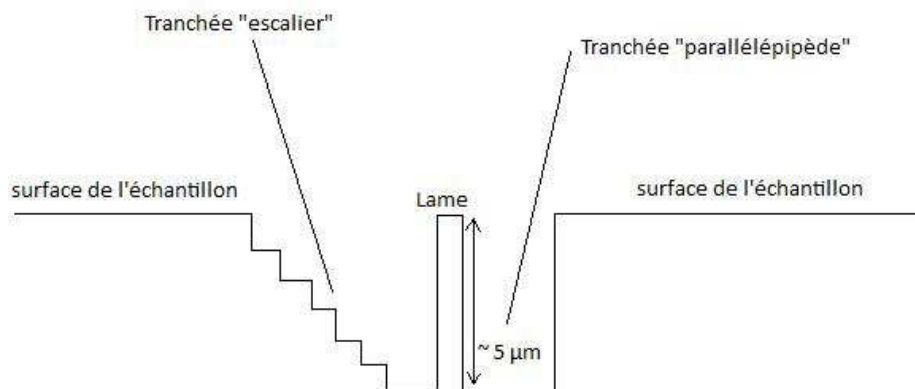


Figure 1.22 : Schéma de principe de la découpe d'une lame mince par le procédé FIB

Le processus automatique s'arrête après la découpe de ces deux tranchées car les étapes suivantes sont délicates et doivent être commandées manuellement. A la fin de ce processus automatique, l'épaisseur de la lame est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres : elle est encore trop épaisse pour permettre une imagerie correcte en MET. Il faut donc procéder à un amincissement, qui est l'étape la plus délicate. En réduisant progressivement l'intensité du faisceau (de 7000 pA à 100 pA) et en balayant progressivement une surface allant du bord de la lame vers son cœur, elle va encore être amincie jusqu'à une épaisseur de 100 nm environ (figure 1.23). Il faut procéder précautionneusement car la lame est fragile et peut rapidement se briser. De par les contraintes mécaniques, il peut souvent arriver que la lame se « torde », et il convient d'observer les progrès de la découpe sous

plusieurs angles (en inclinant l'échantillon) afin de ne pas risquer de détruire la lame lors de l'amincissement.

Ensuite, il faut procéder à un bref « nettoyage » de la lame, c'est-à-dire un bref balayage des surfaces latérales de la lame, sous un faisceau peu intense (50 pA), afin d'ôter les éventuelles traces d'éléments pulvérisés qui se seraient déposés sur la lame. Enfin, il faut désolidariser la lame de l'échantillon, en inclinant l'échantillon à 45°, et en creusant des tranchées permettant de séparer des trois surfaces de l'échantillon auxquelles elle est liée (figure 1.24).

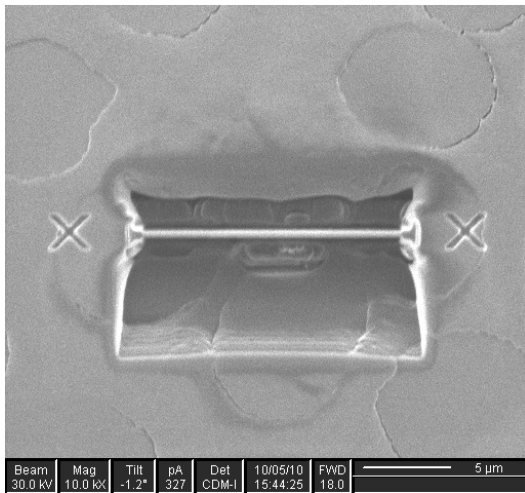


Figure 1.23 : Vue de dessus d'une lame mince et des deux tranchées lors de la découpe FIB

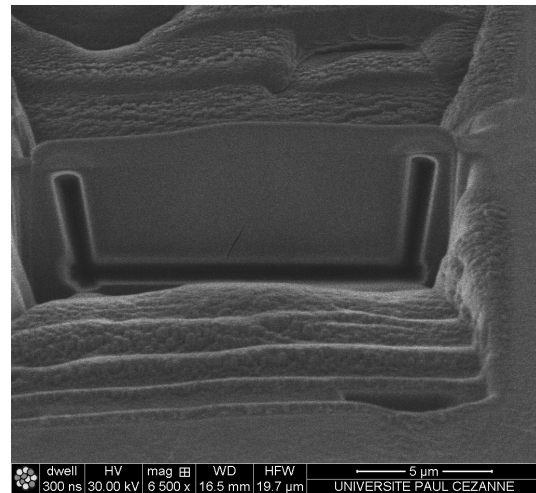


Figure 1.24 : Vue de face d'une lame mince lors de la phase finale de la découpe FIB

On utilise ensuite un microscope optique, doté d'un micromanipulateur, afin de récupérer la lame découpée. L'emplacement de celle-ci ayant été repéré par le dépôt préalable d'un point de laque d'argent, il s'agit de visualiser la découpe à l'aide du microscope optique puis d'extraire la lame par effet électrostatique, en approchant une fine pointe de verre. La lame ainsi récupérée est alors placée sur une grille (voir ci après) en vue de l'observation MET. Afin de réduire le risque d'endommagement de la surface de l'échantillon sous l'effet du faisceau d'ions, j'ai également utilisé un dispositif FIB « dual beam ». Outre le canon à ions, cet appareil inclut un canon à électrons permettant de visualiser et de sélectionner l'endroit de la découpe à l'aide de l'imagerie électronique (MEB), puis ensuite de protéger la surface par dépôt de platine, et de découper la lame en sélectionnant à ce moment seulement le faisceau ionique. Le processus de découpe est identique à celui d'un FIB traditionnel. Notons également qu'avec ce dispositif, il n'est pas utile de repérer par un point de laque d'argent l'endroit de la découpe pour pouvoir extraire la lame par la suite : un micromanipulateur est directement intégré sur le dispositif. Contrairement au cas du microscope optique, il ne fonctionne pas par effet électrostatique : la pointe est approchée de la lame une fois celle-ci désolidarisée de la surface de l'échantillon, puis à l'aide de l'injecteur d'oxyde de platine, on « soude » la lame à la pointe du micromanipulateur (figure 1.25.a), puis on place directement la lame sur un support placé au préalable dans la machine et on la « soude » à ce support,

avant de finalement désolidariser la lame de la pointe du micromanipulateur en découpant la soudure avec le faisceau d'ions (figure 1.25.b).

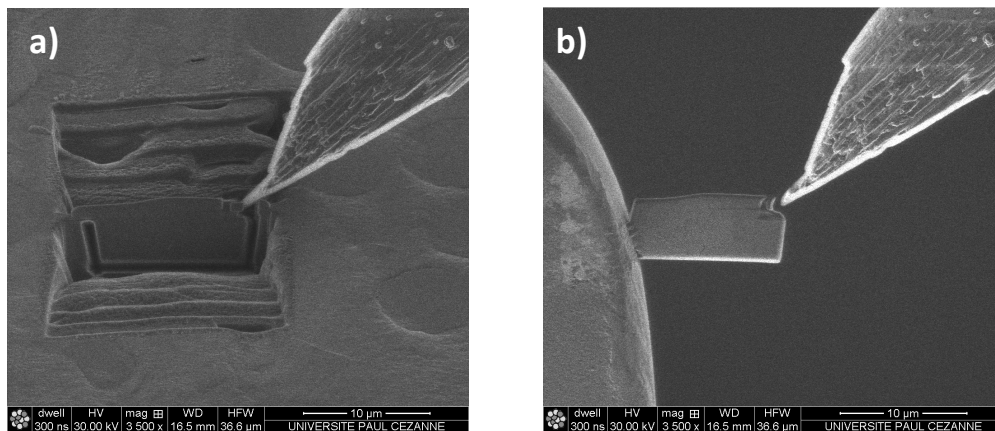


Figure 1.25 : (a) Soudure d'une lame mince au micromanipulateur après la découpe de la lame et (b) soudure de cette même lame mince au support d'observation (à droite), lors d'une découpe de lame mince à l'aide d'un microscope Dual Beam

L'autre méthode permettant l'analyse de la microstructure des échantillons est l'observation de poudres préalablement grattées sur les échantillons. Celles-ci sont broyées dans un mortier, puis mises en suspension dans un solvant organique volatil (j'ai ici utilisé le tétrachlorure de carbone), et dispersées par ultrasons afin d'éviter l'agrégation des grains. Le solvant contenant les grains dispersés est prélevé et déposé sur une grille. Le grattage est une méthode rapide à mettre en œuvre, mais contrairement à la découpe d'une lame, l'information sur la localisation et l'orientation de l'échantillon observé est perdue.

Les lames issues du dispositif FIB ou les grains sont disposés sur des grilles pour l'observation en MET. Ces grilles sont constituées d'un cerclage de cuivre, d'un diamètre de 3 mm, entourant et maintenant une membrane mince de carbone amorphe sur laquelle va reposer l'échantillon. La structure amorphe du carbone de la membrane permet de ne pas causer de fausses interprétations lors de l'observation éventuelle d'une cristallinité de l'échantillon. C'est cette membrane qui sera le « fond clair » lors d'une imagerie en champ clair. J'ai utilisé des membranes de carbone amorphe percées de trous (« holey carbon »), plus transparentes que les membranes « pleines ». Ces grilles sont ensuite fixées sur le porte-échantillon associé au MET, beaucoup plus complexe que celui des MEB et sélectionné selon les observations que l'on désire effectuer (certains porte-échantillons pouvant permettre d'incliner l'échantillon dans plusieurs directions, d'autres étant plus adaptés à une analyse en EDS).

2.2.5 Microscopes et dispositifs de préparation utilisés

Le MET que j'ai utilisé est un JEOL JEM 2010F URP22 (figure 1.26). Il est équipé de 2 dispositifs permettant des analyses chimiques : en EDS (KeveX) et en ELS (Gatan Imaging Filter). Des analyses en EELS sont également possibles avec cet appareil.

La station FIB utilisée (figure 1.27) est une Phillips FIB 200 TEM, avec un canon à ions gallium, trois injecteurs (Pt, I₂, FeX₂), et programme de préparation automatique de lames minces.



Figure 1.26 : MET JEOL JEM 2010F URP 22



Figure 1.27 : Station FIB Phillips FIB 200 TEM

3 Autres techniques employées

3.1 Microspectrométrie Raman

3.1.1 Principe général

Cette technique d'analyse se base sur l'interaction entre la matière et un rayonnement monochromatique (de fréquence ν), pouvant être décrit par un champ électrique :

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

Il y a alors induction d'un moment dipolaire \vec{p} tel que :

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t$$

avec $[\alpha]$ le tenseur de polarisabilité. Du fait de l'existence de vibrations (fréquence de vibration ν_{vib}), le tenseur de polarisabilité est modulé dans le temps, soit :

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

avec $[\alpha]_C$ la partie constante du tenseur de polarisabilité et $[\alpha']$ sa partie variable. D'où au final :

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

A ce moment dipolaire induit on peut donc faire correspondre l'émission de trois rayonnements diffusés [19] :

- Un rayonnement diffusé de même longueur d'onde que le rayonnement incident (associé à la fréquence ν). Cette diffusion élastique est appelé diffusion Rayleigh
- Deux rayonnements correspondants à une diffusion inélastique, de fréquences $(\nu - \nu_{vib})$ et $(\nu + \nu_{vib})$. Ces deux rayonnements constituent la diffusion Raman. La diffusion à la fréquence $(\nu - \nu_{vib})$ est dite « diffusion Raman Stokes » et la diffusion à la fréquence $(\nu + \nu_{vib})$ est dite « diffusion Raman anti-Stokes ».

L'étude spectrale de la lumière diffusée (en général dans le visible) permet donc d'obtenir des informations concernant la molécule excitée. Un spectre Raman représente l'intensité de la lumière diffusée en fonction du déplacement Raman (différence entre le nombre d'onde de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée). Afin d'optimiser, entre autres, la collection du rayonnement diffusé dans le cas d'échantillons solides, on utilise un microscope et la technique est nommée microspectrométrie Raman.

3.1.2 Application au carbone

Dans le cas du graphite monocristallin, plusieurs modes de vibrations existent, issus de la vibration collective des atomes de carbone et seuls deux modes de vibrations sont actifs en Raman [20] :

- vibration des atomes perpendiculairement aux plans graphène : la diffusion Raman due à ce mode de vibration dont la fréquence est 50 cm^{-1} est trop proche de la diffusion Rayleigh pour en être aisément séparée et utilisée pour analyse ici,
- élongation des atomes parallèlement aux plans graphène : ce mode est de symétrie E_{2g2} , et est à l'origine de la bande principale du spectre Raman, appelée « bande G » et située à 1582 cm^{-1} [21] (figures 1.28 et 1.30).

Il existe également une bande dite 2D [20], entre 2500 et 2800 cm^{-1} , sur le spectre Raman d'un graphite monocristallin, mais on se focalisera surtout sur la présence et l'intensité de la bande G.

S'il s'agit de carbone moins ordonné, des bandes supplémentaires sont susceptibles d'apparaître sur le spectre Raman. La bande D (figure 1.29), de symétrie A_{1g} (figure 1.30), apparaît autour de 1350 cm^{-1} , et est reliée à l'existence de défauts dans les plans aromatiques. Contrairement à la bande G, cette bande est résonnante, c'est-à-dire que son intensité dépend de la longueur d'onde d'excitation [22]. Elle est souvent associée à une bande D', située autour de 1620 cm^{-1} . Elle est très proche de la bande G et peut se traduire par un épaulement de cette dernière (figure 1.29). Lorsque le désordre croît encore une bande large située autour de 1060 cm^{-1} , souvent attribuée à l'existence de liaisons C-C sp^3 , peut apparaître [23], mais

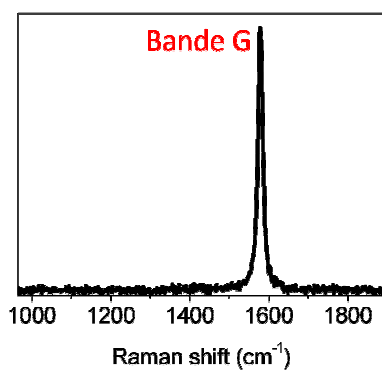


Figure 1.28 : Spectre Raman d'un graphite monocristallin (HOPG)

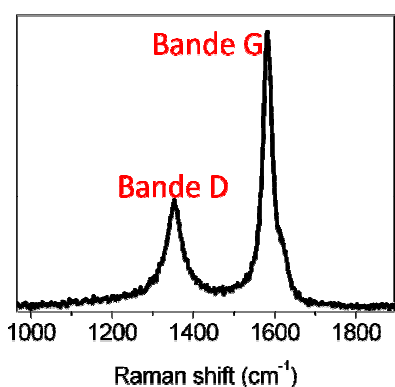


Figure 1.29 : Spectre Raman d'un graphite polycristallin (carbone pyrolytique)

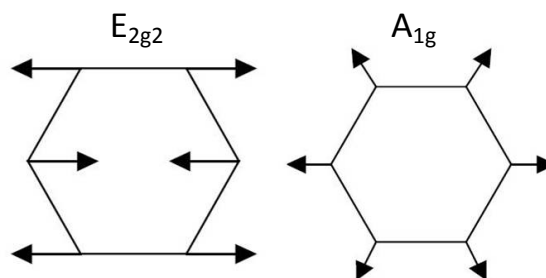


Figure 1.30 : Représentation schématique du mouvement des atomes dans les modes A_{1g} et E_{2g2}

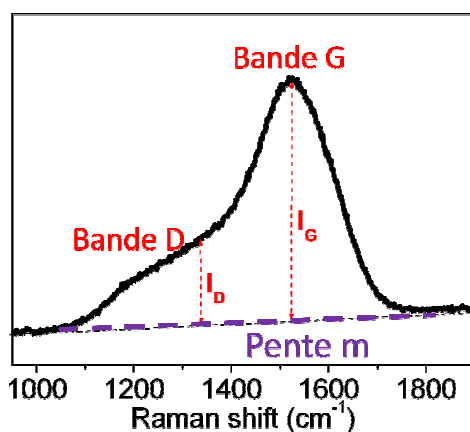


Figure 1.31 : Spectre Raman d'un carbone amorphe, figurant les paramètres I_D , I_G et m

pour une longueur d'onde de rayonnement incident situé dans l'UV. On se focalisera pour une analyse du spectre Raman d'un composé carboné, sur la position et l'intensité relative des bandes G et D. A partir des propriétés et caractéristiques liées à ces bandes, de nombreuses informations peuvent être extraites.

Dans le cas des carbones principalement sp^2 , l'augmentation en intensité de la bande D est liée à l'augmentation du désordre dans la structure. La présence de la bande D dans un spectre Raman, et la caractérisation de son intensité relative (par rapport à la bande G) fournit une indication de l'état de cristallinité de l'échantillon, le spectre Raman d'un graphite monocristallin ne présentant pas de bande D. Le rapport des intensités I_D/I_G (figure 1.31) est lié à la présence de défauts dans les plans aromatiques, et permet d'obtenir une longueur de cohérence L_a dans le plan par la relation suivante [21] :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

avec $C(\lambda)$ un paramètre dépendant de la longueur d'onde d'excitation (à titre d'exemple, $C = 4,4$ pour $\lambda = 512$ nm). Cette longueur L_a est souvent associée à la taille des domaines aromatiques.

La position de la bande G fournit également une information concernant l'état de cristallinité de l'échantillon. Elle permet d'estimer de façon approximative le pourcentage de carbone sp^3 [24]. La figure 1.32 montre son comportement pour les différentes classes de carbone.

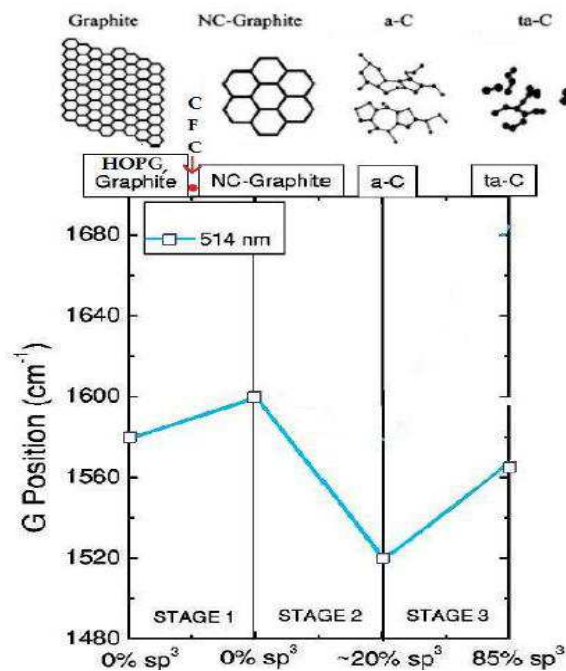


Figure 1.32 : Graphique figurant la position de la bande G en fonction du contenu en liaisons sp^3 du carbone

Dans le cas de carbones amorphes hydrogénés, il est possible de relier l'allure du spectre Raman au pourcentage atomique d'hydrogène (« H/(H+C) »). Si l'on observe la zone de la bande G, une droite (de pente m) peut être tracée, correspondant à un fond d'émission dû à la fluorescence. A partir de cette droite, on peut mesurer la valeur I_G de l'intensité de la bande G (figure 1.31). Des études expérimentales [25, 26] ont permis à partir de mesures réalisées sur de nombreux échantillons d'extraire des relations empiriques liant le pourcentage atomique d'hydrogène au rapport m/I_G , pour les carbones amorphes (figure 1.33). On peut donc, à partir du spectre Raman émis par une zone sélectionnée d'un échantillon, remonter au pourcentage atomique d'hydrogène contenu dans cette zone.

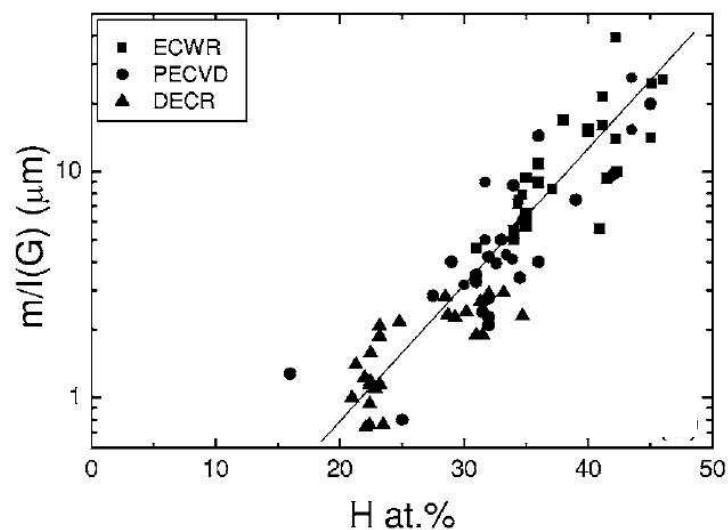


Figure 1.33 : Tracé tiré des travaux de Casiraghi et al. [26] sur un spectre Raman donnant le rapport m/I_G en fonction du pourcentage atomique d'hydrogène. ECWR, PECVD et DECR indiquent les méthodes de préparation des échantillons.

La microspectrométrie Raman est donc une technique expérimentale qui présente de nombreux avantages. Outre le fait d'être non-destructive à condition d'utiliser des puissances laser modérées ($<1-10 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$), elle permet d'accéder à :

- la structure des échantillons carbonés observés (graphitique, amorphe, quel type d'amorphe...),
- la longueur de cohérence, L_a ,
- le pourcentage atomique d'hydrogène présent le cas échéant.

L'avantage de la microspectrométrie Raman est aussi la rapidité de sa mise en œuvre, car elle ne nécessite pas de préparation des échantillons. La zone sondée par le faisceau laser est d'environ $1 \mu\text{m}^2$ pour quelques dizaines de nm de profondeur. Au cours de mes études, la microspectrométrie Raman a souvent été associée à l'imagerie MEB (avec analyse EDS) et / ou MET de zones identiques.

L'équipe SDM du laboratoire PIIM dispose d'un microspectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon, modèle LabRAM HR, équipé de trois lasers (un laser à argon émettant dans le vert à $\lambda = 514 \text{ nm}$, un laser hélium-néon émettant dans le rouge à $\lambda = 633 \text{ nm}$, un laser

hélium-cadmium émettant dans l'ultraviolet à $\lambda = 320$ nm), d'un réseau à 600 traits/nm (un second réseau à 1800 traits/nm peut également être utilisé), de plusieurs filtres permettant d'atténuer la puissance du laser. Cette puissance est de 20 mW en sortie du laser vert (argon), mais on travaille généralement entre 0,1 et 1 mW sur l'échantillon.

3.2 Densimétrie

Il existe de nombreuses techniques expérimentales visant à déterminer la densité d'un échantillon solide, la plus simple étant l'obtention de la masse du solide par pesée et celle de son volume par mesure des dimensions. Il s'agit alors d'une densité purement « géométrique ». On peut définir une autre densité qui est celle du matériau constituant l'échantillon et qui diffère de la précédente par l'existence éventuelle de porosité. Cette densité peut être mesurée à l'aide d'un pycnomètre à gaz, l'hélium étant fréquemment utilisé car inerte et susceptible de sonder avec efficacité les pores les plus petits. Comme cité dans la partie 1 de ce chapitre, il est aussi possible d'utiliser le dispositif CASPER et j'ai utilisé les deux types de mesure. Le pycnomètre était un Micromeritics AccuPyc II 1340, disposant de deux cellules de mesure de 1 cm^3 et 10 cm^3 , fonctionnant à l'hélium sous une pression d'entrée de 2 bars.

La figure 1.34 permet d'expliquer le fonctionnement d'un pycnomètre à hélium.

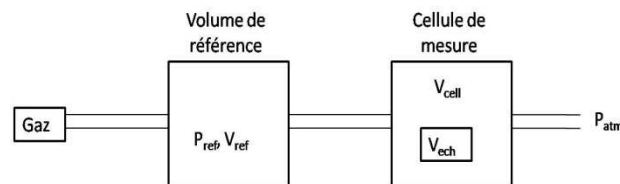


Figure 1.34 : Schéma de fonctionnement d'un pycnomètre à hélium

De l'hélium est introduit dans un volume de référence V_{ref} , connu. La pression P_{ref} est alors mesurée. L'hélium est ensuite détendu dans la cellule de mesure contenant l'échantillon. Le volume V_{cell} de cette cellule est également connu. À l'équilibre, la pression P_{eq} est mesurée dans un volume correspondant à $V_{ref} + V_{cell} - V_{ech}$, V_{ech} étant le volume de l'échantillon placé dans la cellule. Considérant que l'on opère à température constante, et que le nombre de moles d'hélium est conservé, on peut alors écrire :

$$P_{ref}V_{ref} = P_{eq}(V_{ref} + V_{cell} - V_{ech})$$

$$\text{Soit : } V_{ech} = V_{cell} - V_{ref}\left(\frac{P_{ref}}{P_{eq}} - 1\right)$$

Ayant au préalable pesé la masse de l'échantillon, m_{ech} , on en déduit la densité d : $d = \frac{m_{ech}}{V_{ech}}$.

L'hélium contenu dans V_{cell} est ensuite éjecté hors du système en ouvrant rapidement V_{cell} à l'extérieur, la pression dans ce volume étant typiquement deux fois la pression atmosphérique. L'intérêt d'un pycnomètre de laboratoire est que cette procédure est automatisée. On est donc capable de procéder rapidement à plusieurs mesures de la densité de l'échantillon et d'en extraire une valeur moyennée. Il y a cependant certains paramètres à prendre en compte pour la qualité d'une telle mesure :

- la purge du système : lorsque l'hélium est éjecté de la cellule de mesure, celle-ci est ouverte pendant un bref instant et est donc susceptible de laisser pénétrer des molécules issues de l'air ambiant. La purge consiste à effectuer plusieurs cycles d'injection / éjection d'hélium dans le système,
- avant de procéder à une mesure, il faut être certain que l'ensemble du système soit bien thermostaté. Il est donc conseillé d'effectuer plusieurs cycles de purges et de mesures de densité, avant de considérer une mesure de densité comme étant correcte,
- la mesure préalable de la masse de l'échantillon est indépendante du processus de mesure du pycnomètre et peut introduire un facteur d'incertitude,
- un calibrage minutieux de V_{cell} est nécessaire.

Un cycle de 20 mesures de densité précédé de 20 cycles de purge sur des copeaux de graphite a donné pour résultat une courbe de ce type (figure 1.35). Une densité moyenne peut ensuite être extraite de cette mesure.

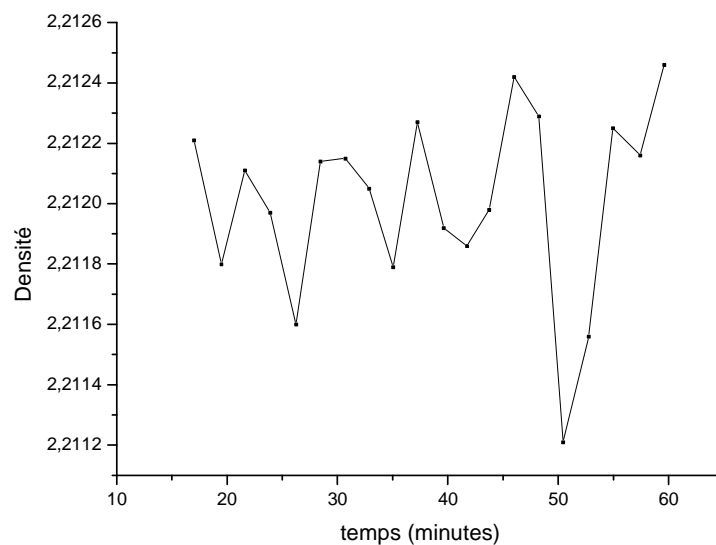


Figure 1.35 : Exemple d'une mesure de densité d'un échantillon de graphite pur par un pycnomètre à hélium. Le graphique donne la densité mesurée en fonction du temps (et donc des cycles de mesures).

3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est basée sur l'interaction entre les atomes de la surface de l'échantillon et ceux de la sonde du microscope. Celle-ci, en forme de pointe fine (quelques micromètres de long, quelques dizaines nanomètres d'épaisseur au sommet), est susceptible de subir des légers déplacements quand elle est suffisamment proche de la surface pour que cette interaction entre en jeu. Le déplacement subi par la pointe peut être relié à la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon. En faisant balayer la pointe sur la surface de l'échantillon (« scan »), il est possible d'obtenir une cartographie de la surface. En pratique, c'est plutôt l'échantillon qui est déplacé sous la pointe.

Une cartographie AFM est donc basée sur la mesure du déplacement vertical de la pointe sonde, ou plutôt celui du levier très sensible qui maintient cette pointe. La précision de la mesure de la déviation du levier est cruciale, et peut se faire de différentes façons selon les microscopes : variation d'un champ électrique, ajout d'un second microscope détectant la position du levier, ou mesure par réflexion d'un faisceau laser (un faisceau laser est envoyé sur le levier qui est constitué d'un matériau réfléchissant, la déviation du levier engendre une déviation du faisceau laser, qui est traduite en signal électrique à l'aide de photorécepteurs). Cette dernière méthode est la plus courante [27].

Il existe également plusieurs méthodes pour faire interagir la pointe avec la surface de l'échantillon. On parle de « mode » d'utilisation de l'AFM. On en distingue principalement trois :

- le mode contact : la pointe touche véritablement la surface et subit une interaction répulsive avec la surface. La mesure porte sur la déviation du levier,
- le mode tapping (mode contact intermittent) : on induit une vibration de la pointe, à une fréquence égale à sa fréquence de résonance et à une amplitude sélectionnée au préalable. Les forces d'interaction entre la pointe et la surface vont modifier la fréquence de résonance de la pointe et l'amplitude des vibrations. Ce sont des variations d'amplitude qui sont détectées et utilisées pour la mesure,
- le mode sans contact : la pointe ne touche pas la surface de l'échantillon et on s'intéresse à l'effet des forces attractives. Ces forces étant très faibles, cette méthode est très sensible à la moindre impureté et nécessite de travailler sous vide.

Les microscopes AFM proposent en général l'utilisation de plusieurs de ces modes sur le même dispositif expérimental, mais le mode le plus couramment utilisé reste le mode « tapping » (il ne nécessite pas de travailler sous vide, et la pointe s'use moins rapidement qu'en mode contact).

La résolution d'un tel microscope dépend fortement du rayon de courbure de la pointe sonde. En mode tapping, la pointe s'usant peu rapidement, il est possible d'utiliser des pointes nanométriques. Dans ce cas, la résolution est de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour les dimensions parallèles à la surface de l'échantillon, et de l'ordre de l'angström pour les dimensions perpendiculaires à cette surface.

L'intérêt d'une cartographie de surface en AFM est la résolution très fine qu'elle offre (comparée par exemple à celle d'un MEB). Le contraste fourni par une imagerie MEB peut être suffisant pour déceler un relief de la surface (contraste topographique), cependant, dans certains cas, l'utilisation de l'AFM est indispensable pour pouvoir conclure définitivement. De plus, le MEB ne permet pas de faire de mesures quantitatives de profondeur (profondeur d'un cratère à la surface par exemple) et l'imagerie AFM est donc très complémentaire de l'imagerie MEB.

Un microscope de marque Axess Tech est installé au laboratoire PIIM. Les pointes utilisées ont un rayon de courbure de 10 nm.

4 Autres Techniques employées dans le cadre de DITS

D'autres techniques expérimentales ont été utilisées par les autres laboratoires impliqués dans la campagne DITS. La corrélation entre les résultats issus de ces techniques et ceux que j'ai obtenus dans le cadre de ma thèse a été recherchée. Sont présentées succinctement ci-dessous quelques unes de ces techniques (TDS, SIMS, NRA, microscopie confocale).

La spectrométrie de masse de thermodésorption (TDS) est basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'espèces désorbées par traitement thermique d'un échantillon. Afin d'éviter les inconvénients d'un chauffage brutal à une très haute température (qui provoquerait la désorption simultanée de toutes les espèces, voire éventuellement des chocs thermiques affectant la structure de l'échantillon), on chauffe généralement l'échantillon par paliers de température successifs, avec une rampe de températures programmée à l'avance et contrôlée par un PID (programme de contrôle permettant une stabilisation en température du four, commandant l'arrêt et l'enclenchement du chauffage) : on parle dans ce cas de thermodésorption programmée (TPD). Cette méthode possède l'avantage de fournir des informations sur la nature des espèces piégées dans un échantillon. Ces informations sont qualitatives mais aussi quantitatives. La TDS peut être également utilisée pour estimer la surface active d'un échantillon en réalisant au préalable une chimisorption d'oxygène sur les sites actifs. Dans le cadre de DITS, elle a été utilisée pour déterminer la quantité de deutérium piégé au sein des tuiles. Cette information est globale et d'autres méthodes ont fourni des informations plus locales (NRA, Raman) [28]

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (ou SIMS, secondary ion mass spectrometry) est une technique d'analyse qualitative et quantitative de la composition surfacique d'un échantillon. La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau énergétique d'ions (l'ion O_2^+ est fréquemment utilisé, et l'énergie des ions est de l'ordre du keV), qui va pulvériser les atomes de l'échantillon. Une partie de ceux-ci sont alors ionisés (« ions secondaires »), puis collectés et détectés par un spectromètre de masse. Cette analyse peut être faite en balayant la surface, ou en s'intéressant davantage au volume, auquel cas le faisceau d'ions bombarde une seule zone (de l'ordre de la centaine de μm^2) de la surface pendant une longue période. La SIMS est une technique sensible, pouvant détecter la présence d'éléments même lorsque ceux-ci ont une concentration volumique très faible (jusqu'à 10^{12}

atomes cm^{-3}). Les défauts de la SIMS sont principalement la difficulté de l'analyse quantitative des résultats obtenus, et le fait qu'il s'agisse d'une technique destructive (la zone de l'échantillon bombardée par le faisceau d'ions est irrémédiablement endommagée). Les paramètres expérimentaux (ions utilisés pour le faisceau incident, énergie du faisceau, durée de la mesure) influent grandement sur les résultats obtenus. La SIMS a été utilisée, sur les tuiles de TS, pour faire des profils en profondeur de la quantité d'impuretés (oxygène métaux) présente dans les dépôts, ainsi que pour retrouver la trace et la profondeur des marqueurs ^{13}C et B employés pour marquer le début de DITS [29].

L'analyse de réaction nucléaire (NRA, nuclear reaction analysis) permet également d'accéder à une information sur la nature et la concentration des espèces présentes dans un matériau. Il s'agit de provoquer une réaction nucléaire choisie entre un faisceau de particules incidentes et un élément inclus dans l'échantillon. Cette réaction sélectionnée produit des particules, de nature connue, avec une quantité de mouvement déterminée à l'avance. La détection de ces particules permet de remonter à la concentration de l'élément ciblé par l'expérience. La NRA a été utilisée au cours de la campagne DITS afin d'obtenir des « profils » de concentration atomique de deutérium en fonction de la profondeur dans l'échantillon [29, 30]. Dans le cas de la détection du deutérium, la réaction nucléaire utilisée était : $\text{D} + {}^3\text{He} \rightarrow {}^4\text{He} + \text{p}$. Le faisceau incident était donc constitué d'hélium 3 et les résultats étaient basés sur la détection des protons résultants de cette réaction nucléaire. Tout comme la SIMS, la NRA est une technique très sensible, mais elle n'est cependant pas capable de renseigner sur la concentration en élément ciblé pour des profondeurs supérieures à la dizaine de microns. On utilise souvent la TDS en complément. Enfin, comme la SIMS également, la NRA est une technique destructive (puisque les éléments dont on recherche la concentration sont consommés dans une réaction nucléaire).

La microscopie confocale permet d'obtenir des images tridimensionnelles de l'objet étudié. Un microscope confocal est similaire à un microscope optique, mais il est possible de faire varier la position du plan focal de l'objectif à diverses profondeurs de l'échantillon. Pour un échantillon transparent, une image tridimensionnelle est obtenue après un traitement informatique des résultats, de manière analogue à une tomographie. C'est dans ce cas un laser qui est employé, conjointement à un système de balayage destiné à faire parcourir à ce laser la surface de l'échantillon. La microscopie confocale a été utilisée sur des aiguilles du LPT de Tore Supra afin de déterminer le niveau d'érosion de la surface, et de fournir des profils d'érosion sur la longueur d'une aiguille : dans ce cas, une source de lumière blanche a été utilisée pour scanner les aiguilles, entre lesquelles était insérée une référence. La décomposition spectrale de la lumière blanche réfléchiée par l'échantillon et la référence a été analysée par un spectromètre, et a ainsi fourni des informations quantitatives concernant la différence de hauteur relative entre surface de l'échantillon et référence.

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons schématiquement classer les informations obtenues en 3 catégories :

- au niveau topographique avec la MEB, la microscopie confocale ou les isothermes d'adsorption,

- au niveau de la structure atomique avec le MET et la microspectrométrie Raman,
- au niveau de l'analyse chimique avec l'EDS et la SIMS pour les impuretés lourdes, et la NRA, la TDS et également le Raman pour le contenu en deutérium.

Bibliographie

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, 1999
- [2] K. Sing, D.H. Hevrett, R.A.W. Haul, L. Moscov et al., *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985)
- [3] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, M. Dekker, 1998
- [4] D. Shriver, P. Atkins, *Chimie inorganique*, De Boeck Université, 2001
- [5] S.P. Rigby, R.S. Fletcher, S.N. Riley, *Charaterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry*, *Chem; Eng. Sci.* 59 (1), 41-51 (2004)
- [6] G.M. Davies, N.A. Seaton, *Development and validation of pore structure models for adsorption in activated carbons*, *Langmuir* 15 (19), 6263-6276 (1999)
- [7] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc* 40, 1361 (1918)
- [8] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc* 60, 309 (1938)
- [9] Rouquerol F, Rouquerol J, Imelik B, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1964)
- [10] T.L. Hill, *J. Chem. Phys* 14, 263 (1946)
- [11] S. Brunauer, P.H. Emmet, 1937, *J. Am. Chem. Soc* 59, 2682 (1937)
- [12] D. M. Young, A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butter-worth, Washington D.C, 1962
- [13] A.L. Mc Clellan, H.F. Harnsberger, *Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces*, *J. Colloid Interface Sci.* 23, 577 (1967)
- [14] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and porosity*, Academic Press (1967)
- [15] J.P. Eberhart, *Analyse structural et chimique des matériaux*, Dunod, 1997
- [16] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy*, Plenum Press, 1996
- [17] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Université, 1983
- [18] D.M. Allen et al., *Ion beam, focused ion beam, and plasma discharge machining*, *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 58, 647-662 (2009)
- [19] R. Poilblanc, F. Crasnier, *Spectroscopies infrarouge et raman*, EDP Science, 2006

- [20] S. Reich, C. Thomsen, *Raman spectroscopy of graphite*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362, 2271–2288 (2004)
- [21] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *Raman spectrum of graphite*, Jour. Chem. Phys 53 (3), 1126-1130 (1970)
- [22] A.C. Ferrari, *Determination of bonding in diamond-like carbon by raman spectroscopy*, Diamond. Relat. Mater. 11 (3-6), 1053-1061 (2002)
- [23] M.J. Matthews, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus et al., *origin of dispersive of the raman D band in carbon materials*, Phys. Rev. B 59 (10), 1999
- [24] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B 61 (20), 14095-14017 (2000)
- [25] J.G. Buijnsters et al., *Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, raman, and x-ray adsorption near edge spectroscopies*, Jour. Appl. Phys 105, 093510 (2009)
- [26] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, *Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon*, Phys. Rev. B 72, 085401 (2005)
- [27] P. Eaton, P. West, *Atomic force microscopy*, Oxford, 2010
- [28] B. Pégourié, C. Brosset, E. Tsitroné et al., *Overview of the deuterium inventory campaign in Tore Supra: Operational conditions and particle balance*, J. Nucl. Mater. 390-391, 550-555 (2009)
- [29] T. Dittmar et al., *Deuterium inventory in Tore Supra : status of post-mortem analyses*, Physica Scripta T138, 014027 (2009)
- [30] E. Tsitroné et al., *Deuterium inventory in Tore Supra: reconciling particle balance and post-mortem analysis*, Nucl. Fusion 49 (7), 075011 (2009)

Chapitre 2

Les matériaux carbonés

L'élément carbone est l'un des éléments les plus présents dans la nature. On le trouve sur Terre sous forme de minerais. Sa présence dans la croûte terrestre, majoritairement sous la forme de composés carbonés, est estimée à environ 180 ppm [1]. Mais le carbone est également très répandu dans l'univers : sa présence a été détectée au sein de nombreux corps astronomiques (étoiles, planètes, comètes, météorites), et l'on estime qu'il s'agit du quatrième élément le plus abondant dans le système solaire, venant après l'hydrogène, l'hélium, et l'oxygène.

De par cette relative abondance sur notre planète, le carbone est depuis longtemps connu et utilisé par l'humanité, sous forme de charbon, mais également sous forme de diamant. Allant de pair avec l'évolution des sciences et des technologies, l'emploi du carbone s'est très largement répandu et cette diversification dans les utilisations du carbone a fait de l'industrie basée sur cet élément une industrie de premier plan. En particulier, la synthèse au cours de la fin des années 1950 des premières fibres de carbone, puis, des composites à fibre de carbone (CFC), a permis de grands progrès dans l'ingénierie dans les secteurs de la marine, de l'aérospatiale, des équipements industriels. Ce sont ces CFC qui ont été utilisés pour concevoir les CFP des tokamaks. C'est le cas du tokamak Tore Supra.

L'objet de ce chapitre est de présenter les propriétés du carbone, en particulier celles des CFC utilisés pour les CFP des tokamaks.

1. Généralités sur l'élément carbone

1.1 Propriétés électroniques

L'élément carbone a pour symbole C, son numéro atomique Z est de 6 et son nombre de masse A de 12. Sa masse est de 12,01115 uma. La configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$. Les électrons de la couche $n = 2$ peuvent constituer, en lieu et place d'un état incluant 2 électrons dans la sous-couche 2s et deux électrons dans la sous-couche 2p, un état qui inclut ces quatre électrons dans quatre orbitales hybrides baptisées sp^3 , car résultantes d'une combinaison d'une orbitale 2s et 3 orbitales 2p. Ces quatre orbitales ont une forme identique et adoptent une géométrie tétraédrique régulière. L'atome de carbone peut alors créer 4 liaisons (tétravalent) avec d'autres atomes (liaisons sigma). Ceci est le cas dans la molécule de méthane (CH_4), ou bien dans le cas de la structure diamant.

Il existe deux autres possibilités d'hybridation des orbitales atomiques du carbone. L'une, baptisée sp^2 , laisse une orbitale p non hybridée. Les trois orbitales hybrides se placent dans le même plan et adoptent une configuration trigonale, observant un angle de 120° entre elles. Ces trois orbitales peuvent alors créer des liaisons sigma. L'orbitale p non hybridée se place perpendiculairement au plan formé par les trois orbitales hybridées, et peut ainsi créer une liaison pi. Cette hybridation sp^2 est celle des atomes de carbone dans la structure graphite et des carbones doublement liés (dans les alcènes notamment).

Enfin, une possibilité existe qu'il n'y ait création que de deux orbitales hybridées, alors baptisées sp. Ces deux orbitales adoptent une géométrie linéaire, et peuvent créer des liaisons sigma, les deux orbitales p non hybridées pouvant créer des liaisons pi. Cette hybridation est celle de la molécule d'acétylène, par exemple, et plus généralement des carbones triplement liés (au sein des alcynes notamment).

1.2 Isotopes, variétés allotropiques, et les différentes formes de carbone

Le carbone se vaporise à une température de 4800 K, sous une pression de 1000 atm. Le tracé d'un diagramme de phase (P, T) permet de repérer les différentes variétés allotropiques du carbone (sous forme solide). Au sein de ces solides carbonés, les atomes de carbone peuvent adopter des hybridations différentes : sp, sp^2 , sp^3 , ou bien plusieurs hybridations du carbone dans une même variété allotropique. A l'aide des hybridations du carbone présentes au sein les différentes variétés, il est alors possible de classer celles-ci en plusieurs groupes :

- les structures sp^2 , qui incluent le graphite et les matériaux graphitiques,
- les structures sp^3 comme le diamant,
- les structures mixtes (sp^2 et sp^3), présentes dans les carbones amorphes (a-C) et certains types de matériaux de synthèse comme les « Diamond-Like-Carbon » (DLC)

Au sein d'un matériau formé de carbone amorphe, il est possible qu'il y ait interaction des atomes de carbone avec des hétéroatomes, notamment l'hydrogène, avec création de liaisons C-H. On parlera alors de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H). Un carbone amorphe

hydrogéné peut inclure un pourcentage variable d'atomes d'hydrogène, ce qui modifie grandement ses propriétés physiques et chimiques. Les différentes variétés de matériaux carbonés peuvent être représentées au sein d'un graphique liant pourcentage de liaisons C-C de type sp^2 , pourcentage de liaisons C-C de type sp^3 et pourcentage d'atomes d'hydrogène éventuellement inclus (figure 2.1) [4]. Les propriétés des différentes variétés de carbone sont comparées dans le tableau 2.1 [4].

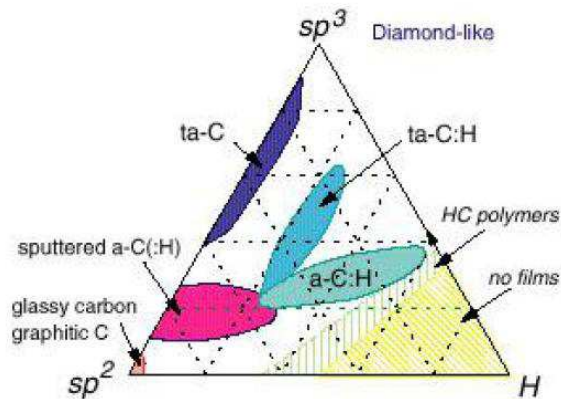


Figure 2.1 : Diagramme de phase ternaire des liaisons au sein des différentes variétés de carbone amorphe hydrogéné [4]

	sp^3 (%)	H (%)	Density ($g\ cm^{-3}$)	Gap (eV)	Hardness (GPa)	Reference
Diamond	100	0	3.515	55	100	[12]
Graphite	0	0	2.267	0		[15]
C_{60}	0	0		1.6		[14]
Glassy C	0	0	1.3–1.55	0.01	3	[3]
Evaporated C	0	0	1.9	0.4–0.7	3	[3]
Sputtered C	5	0	2.2	0.5		[18]
ta-C	80–88	0	3.1	2.5	80	[6,17,18]
a-C:H hard	40	30–40	1.6–2.2	1.1–1.7	10–20	[4]
a-C:H soft	60	40–50	1.2–1.6	1.7–4	<10	[4]
ta-C:H	70	30	2.4	2.0–2.5	50	[22]
Polyethylene	100	67	0.92	6	0.01	[20]

Tableau 2.1 : Comparaison des propriétés des carbones amorphes avec les propriétés de matériaux de référence (diamant, graphite, C_{60} , polyéthylène) [4]

Si la température et la pression sont suffisamment élevées, le carbone se vaporise. Le gaz qui en résulte est alors une combinaison de carbone sous forme atomique, et de molécules incluant plusieurs atomes de carbone liés entre eux par des doubles liaisons. On parle alors de C_1 , et de molécules C_2 , C_3 , C_4 ... Des mesures basées sur la spectrométrie de masse ont permis de déterminer précisément les chaleurs nécessaires à la formation de ces molécules [2, 3]. Connaître ces valeurs, et la proportion relative de ces molécules dans les vapeurs issues du chauffage de matériaux carbonés, est important pour toutes les études ayant trait à l'utilisation de matériaux carbonés dans des conditions de température élevée (fusion et fission nucléaires, aérospatial).

La structure diamant, la structure graphite, ainsi que les différentes variétés de carbone amorphe seront détaillées dans les parties suivantes qui leur sont consacrées.

2 Forme graphite

2.1 Structure et propriétés

Le graphite est l'une des formes allotropiques du carbone, stable thermodynamiquement dans des conditions normales de température et de pression. C'est un matériau connu depuis de nombreux siècles, et les applications qui en dérivent sont variées : fibres, lubrifiants, membranes, etc... Sa première utilisation fut l'écriture, ce qui est à l'origine même du nom de ce matériau (*graphein* signifiant « écrire » en grec).

Au sein de la structure graphite, le carbone adopte une hybridation sp^2 . Les trois liaisons de chaque atome avec ses voisins forment, dans chaque plan, une série continue d'hexagones (structure aromatique) (figure 2.2). Ces plans bidimensionnels constituent des feuillets, un feuillet isolé étant appelé graphène. La longueur de la liaison C-C est 0,141 nm et l'énergie de liaison est 524 kJ mol^{-1} . Une liaison faible existe entre les plans, de type Van der Waals (7 kJ mol^{-1}), et l'espace séparant deux plans est 0,335 nm.

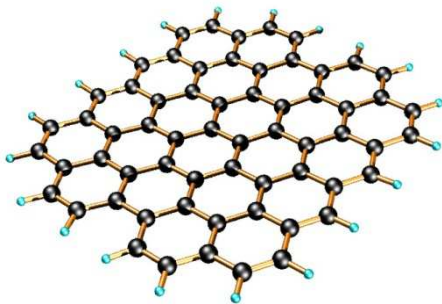


Figure 2.2 : Représentation d'un plan de graphite (graphène)

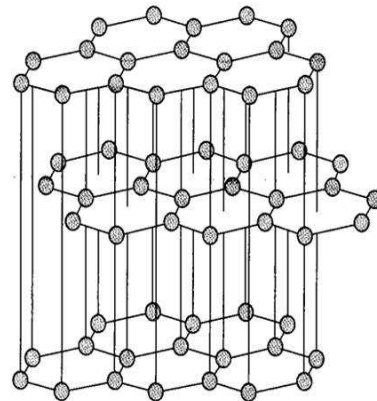


Figure 2.3 : Représentation de la structure cristalline du graphite avec empilement ABAB

L'empilement des plans peut se faire selon deux séquences : hexagonale et rhomboédrique. La forme hexagonale est la plus commune, avec un empilement de plans de type ABABAB (figure 2.3). Le cristal obtenu est de coloration noire, et il représente la forme thermodynamique stable du graphite, présente dans tous les matériaux de synthèse (cf 2.2).

L'autre forme possible d'empilement est l'empilement rhomboédrique, de type ABCABC. Cette forme n'est pas stable thermodynamiquement (il n'est jamais trouvé sous forme pure et isolée), et est considérée comme un défaut du graphite hexagonal. Un chauffage à une température de 1300 °C permet à la structure rhomboédrique de se convertir en structure hexagonale [2].

La structure particulière du graphite (bidimensionnelle, en empilement de plans) confère au matériau des propriétés anisotropes. Par exemple, la conductivité thermique (K) du graphite pyrolytique (cf 5.3) [2] est de 390 W m^{-1} dans la direction des plans, et de 2 W m^{-1} dans la direction perpendiculaire aux plans.

Les autres propriétés physiques du graphite sont résumées dans le tableau suivant (tableau 2.2) :

<i>Couleur</i>	Noir
<i>Densité (1 atm, 300 K)</i>	$2,26 \text{ g cm}^{-3}$
<i>Volume atomique</i>	$5,315 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
<i>Point de sublimation (1 atm)</i>	4000 K
<i>Point d'ébullition (1 atm)</i>	4560 K
<i>Triple point (1 atm)</i>	4200 K
<i>Chaleur de fusion</i>	$46,84 \text{ kJ mol}^{-1}$
<i>Chaleur de vaporisation (pour un gaz monoatomique)</i>	$716,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
<i>Electronégativité (Pauling)</i>	2,5

Tableau 2.2 : Résumé des principales propriétés physiques du graphite

Le graphite est chimiquement très résistant, mais quelques exceptions sont toutefois à noter. Le graphite est très sensible aux réactions avec les éléments de la colonne VI du tableau périodique, en particulier l'oxygène. Le graphite s'oxyde à l'air à partir de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, pour former des oxydes volatils (CO et CO_2) qui ont l'inconvénient, contrairement à d'autres matériaux réfractaires connus, de ne pas former une couche protectrice qui empêche la poursuite de l'oxydation. Il peut également être oxydé par des acides (nitrique, sulfurique à chaud), et réagir avec des métaux pour former des carbures. Il réagit avec l'hydrogène pour une gamme de température allant de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ à $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, formant alors des hydrocarbures.

Le graphite peut inclure une part de défauts structuraux (variable selon le type de matériau graphitique), parmi lesquels :

- les lacunes, où des sites atomiques de la maille ne sont pas remplis (manque d'un atome),
- les défauts d'empilement, où la séquence ABABAB d'empilement des plans n'est plus respectée (et il n'y a plus d'ordre à grande distance dans la direction perpendiculaire aux plans, comme dans le cas de graphites dits *turbostratiques*),
- les glissements et les rotations des plans (ils ne sont alors plus parfaitement parallèles).

La présence de ces défauts modifie notablement les propriétés du graphite pur.

2.2 Synthèse

2.2.1 Carbones graphitisables

Un carbone est dit graphitisable si, par traitement thermique, il est susceptible d'adopter la structure graphite. A la base de ces carbones, on trouve le plus souvent des Unités Structurales de Base (USB), qui sont des empilements de 1, 2, ou 3 plans contenant chacun 4 ou 5 noyaux aromatiques. Sous l'effet d'une augmentation de la température, ces USB sont susceptibles d'évoluer vers des unités plus étendues (par une réorientation des USB), qui forment des « domaines » caractérisant la microstructure des échantillons. Cette évolution peut aboutir à la graphitisation complète du matériau. Plus grande est la longueur des domaines composant le matériau, meilleure sera la graphitisation. Un carbone dit graphitisable doit donc inclure préférentiellement une grande densité d'USB avec des orientations voisines, et des distances entre plans de l'ordre de 0,34 nm, et une faible densité de pores. La synthèse du graphite se fait en plusieurs étapes, et les premiers réactifs utilisés sont généralement des composés organiques. Avant le processus de graphitisation, la première étape va consister à produire à partir de ces composés organiques un carbone graphitisable. Ces deux étapes sont explicitées dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Carbonisation et graphitisation

La carbonisation est définie comme une étape où des précurseurs organiques sont transformés en matériau essentiellement carboné. La graphitisation, elle, est définie comme la transformation de ces carbones en structure graphique. Ces deux transformations sont au cœur de la croissance des carbones.

La carbonisation est basée sur une séquence de chauffage. Le réactif de départ, appelé précurseur, est chauffé jusqu'à une température de 1300 °C au maximum, résultant en une décomposition du précurseur en un résidu de carbone. Cette séquence de chauffage est réalisée afin d'éviter une brusque montée en température qui entraînerait des dislocations et ruptures du réseau carboné. De nombreuses réactions peuvent avoir lieu durant la carbonisation, telle la déshydrogénation, la condensation, ou l'isomérisation, ce qui rend le processus particulièrement complexe. Le type de précurseur, le produit souhaité, l'épaisseur dudit produit, sont des caractéristiques qui vont grandement influencer sur le choix des paramètres expérimentaux.

On définit un rendement (Carbon Yield), par le rapport entre le poids du résidu carboné et le poids du matériau avant carbonisation. Ce rapport dépend en grande partie de la température de la pression [2, 5, 6]. Le choix du précurseur est également important et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont fréquemment utilisés. La carbonisation de ces précurseurs se fait en plusieurs étapes qui incluent [2, 7] la réaction entre deux HAPs pour former un radical, la condensation des radicaux en molécules aromatiques plus lourdes, et une séparation de phase (liquide / gaz) des produits formés.

Les polymères peuvent également servir de précurseurs pour la carbonisation. Cependant, leur rendement est généralement plus faible que pour les HAP car ils incluent souvent des hétéroatomes [2]. Ces hétéroatomes doivent en premier lieu être séparés du polymère, ce qui ajoute des étapes dans le processus de chauffage. De plus, certains polymères linéaires (non cycliques) comme le polyéthylène se vaporisent intégralement lors du chauffage, ne donnant quasiment aucun résidu solide. Ils ne sont donc pas employés comme précurseurs. A l'inverse, d'autres polymères tels le PVC et le PAN se comportent, lors de la carbonisation, comme un hydrocarbure aromatique.

Dans tous les cas, le résidu carboné est un matériau qui n'inclut que du carbone. Sa structure n'est pas ordonnée à grande échelle, mais comporte des USB organisées en domaines de cohérence nanométriques. En tant que tel, il est très peu utilisé dans l'industrie (même si des applications existent, comme les contacts ou les collecteurs de courant), mais est considéré comme un intermédiaire pour la fabrication de graphites de synthèse.

La graphitisation se fait en plusieurs étapes, avec la coalescence des USB sous forme de colonnes puis par réorientation, avec l'agrandissement des domaines dans le plan. La graphitisation n'est pas un processus de nucléation, mais un processus de croissance. Pour une température allant de 2300 à 2900 °C, l'énergie d'activation pour ce processus est estimée à environ $962 \pm 60 \text{ kJ mol}^{-1}$. La montée en température se fait généralement par paliers, différentes étapes de la graphitisation se déroulant successivement au cours de cette montée en température [8, 9] :

- Autour de 1200 °C, les USB se réorientent et coalescent, s'empilant en colonnes (structure lamellaire). Les hétéroatomes éventuellement présents (H, S, N...) sont désorbés graduellement.
- Autour de 1800 °C débute la conversion de ces structures lamellaires en structure graphitique globale pour le matériau. La longueur des domaines augmente (passant de 5 nm, grandeur typique de domaine pour un précurseur graphitisable, à plusieurs centaines de nm), et l'espace entre les graphènes (distance inter-plan) se réduit progressivement jusqu'à atteindre 0,335 nm, ce qui est la distance inter-plan caractéristique du graphite. Au cours de cette augmentation de la longueur des domaines, plusieurs phénomènes se déroulent, dans l'ordre : la disparition des éventuels défauts dans les plans et entre les plans, la croissance de la taille des plans, l'évolution vers un empilement ABAB, et le déplacement d'atomes de carbone pour occuper les vacances restantes ou éliminer des dislocations. Ce processus se déroule lentement pour des températures avoisinant 1800 °C, mais s'accélère quand la température augmente davantage.
- La transformation totale en graphite hexagonal a lieu lorsque la température atteint 2500 °C. Chauffer à plus haute température permet de réduire le temps nécessaire à la graphitisation. Pour les carbones graphitisables les plus répandus, chauffer à 3000 °C pendant 3 h permet d'obtenir une graphitisation totale du matériau [2].

Durant le processus de graphitisation, les propriétés du matériau évoluent pour devenir celles du graphite. La mesure de ces propriétés permet alors de suivre la graphitisation en

temps réel. La conductivité thermique et électrique augmente, la densité augmente, la masse diminue. Vu que la graphitisation consiste en un changement de structure, le suivi de la réaction peut également se faire par diffraction X. Il existe des moyens d'accélérer le processus, en jouant sur les paramètres expérimentaux (on peut atteindre un meilleur degré de graphitisation à haute pression, pour une température donnée), ou en utilisant un catalyseur (des métaux solides ou un oxydant sous forme gazeuse sont les deux formes de catalyseurs les plus répandues). L'inclusion de particules métalliques permet d'abaisser la température à laquelle a lieu le processus de graphitisation. En effet, lorsque l'on se place en phase gazeuse, le carbone a tendance à diffuser dans les particules métalliques, puis à diffuser ensuite vers l'extérieur de la particule quand la saturation est atteinte. Il y a alors formation de feuillets graphitiques orientés parallèlement à la surface de la particule, qui entourent cette dernière comme une « coque ».

3 Forme diamant

Comme nous l'avons vu, le diamant est l'une des formes allotropiques du carbone. C'est une phase métastable dans les conditions normales de température et de pression, c'est pourquoi il est possible de le trouver à l'état naturel. Des méthodes de synthèse existent également, et sont capable de produire un matériau aux propriétés tout à fait similaires à celles du diamant naturel.

Le diamant possède nombre de propriétés remarquables, on pourra ainsi citer sans être exhaustif :

- Son extrême résistance aux radiations neutroniques
- Sa très haute conductivité thermique
- Sa dureté et sa rigidité sont parmi les plus élevées de tous les matériaux connus
- Sa densité en nombre d'atomes est la plus élevée de tous les matériaux.

Ces propriétés étonnantes dérivent de la structure même du cristal de diamant. Il en existe plusieurs structures, mais la plus courante est celle dite « cubique ». Dans cette structure, le carbone adopte une hybridation sp^3 , chaque atome étant lié par liaison covalente avec 4 de ses voisins. Cette liaison est courte (0,154 nm) est très énergétique (711 kJ mol^{-1}) [2, 10]. La structure peut être décrite comme un empilement de mailles cubique à faces centrées qui s'interpénètrent (Figure 2.4).

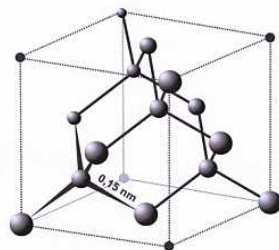


Figure 2.4 : Représentation de la structure CFC du diamant

La structure diamant est ainsi isotrope et compacte, expliquant sa haute densité de $3,515 \text{ g cm}^{-3}$ (alors qu'elle n'est que de $2,26 \text{ g cm}^{-3}$ pour le graphite) [11]. Sa densité molaire est la plus élevée de tous les matériaux, ce qui en fait la substance la plus dure parmi toutes.

Il existe d'autres formes cristallines pour le diamant, comme les formes octaédrique et dodécaédrique. Ces deux formes sont courantes dans le diamant de synthèse. La structure hexagonale est présente dans la nature, et compose le minerai appelé lonsdaleite. Cependant, l'inclusion de structures hexagonales au sein d'un matériau essentiellement cubique (la majorité du diamant naturel) est considérée comme un défaut.

4 Carbone amorphe

4.1 Le carbone amorphe

Un carbone est appelé amorphe quand il inclut une distribution aléatoire d'atomes de carbone, la structure globale n'adoptant alors aucune forme cristalline typique (graphitique, diamant). Les hybridations sp^2 ou sp^3 des atomes sont réparties « au hasard » au sein de la structure. Une description des carbones amorphes provient du modèle de Robertson, considérant alors de petites zones sp^2 (« îlots ») formées au sein d'un « ciment » sp^3 [12, 13]. Les propriétés des carbones amorphes dépendent alors grandement du pourcentage relatif de liaisons sp^3 et sp^2 au sein du matériau. Il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer ce pourcentage, comme la RMN ou l'EELS [14]. Dans la partie du chapitre 2 concernant la microspectrométrie Raman, nous avons vu que cette technique permet également d'avoir des informations sur la structure des carbones amorphes.

La distinction des carbones amorphes en « soft » et « hard » est due en premier lieu à leurs propriétés physiques. Un carbone amorphe « hard » possède comme son nom l'indique une dureté élevée, et inversement pour un carbone amorphe « soft ». Ces propriétés physiques sont liées à la structure du matériau et plus précisément son contenu en hydrogène. Les carbones amorphes soft possèdent en effet un contenu en hydrogène supérieur à celui des carbones amorphes hard (de 30 % à 40 % atomique d'hydrogène pour les hard, > 40 pour les soft). Outre le contenu en hydrogène, nous avons vu dans le paragraphe 1.2 que le pourcentage de liaisons sp^2 ou sp^3 présentes au sein de la structure permettait également une classification des carbones amorphes en plusieurs variétés distinctes que nous allons évoquer ici.

Les carbones amorphes hydrogénés possédant le pourcentage atomique d'hydrogène le plus élevé (de 40 % à 60 %) possèdent également le pourcentage de liaisons sp^3 le plus élevé (jusqu'à 70 %), la plupart de ces liaisons sp^3 étant des liaisons C-H. Ce matériau est tendre et sa densité est faible. Les carbones de ce type sont appelés « polymer-like hydrogenated amorphous carbon » (dans la figure 2.1, ils sont notés « HC polymers »). Si le pourcentage atomique d'hydrogène est moins élevé dans le matériau (de 20 % à 40 %), la dureté est plus élevée (les liaisons C-C de type sp^3 étant plus nombreuses), on parlera plus simplement de « amorphous hydrogenated carbon » (notés a-C:H). Si le contenu en hydrogène est moins

élevé encore (pourcentage atomique inférieur à 20 %), on parlera de « graphite-like hydrogenated amorphous carbon », ou de « nano-crystalline graphite » (noté nc-G). La présence plus élevée de liaisons sp^2 dans ce dernier type de matériau renvoie en effet à la structure graphite du carbone (constituée uniquement de liaisons sp^2). Contrairement au diamant pur, les « diamond-like carbon » (DLC) ne possèdent pas uniquement des liaisons σ entre les atomes de carbone, et tous ces atomes ne sont pas hybridés sp^3 , ce qui les place dans la classe des carbones amorphes. Cependant, ils possèdent une très forte majorité de carbones sp^3 , et nombre de leurs propriétés sont comparables à celles du diamant (dureté, module élastique, inertie chimique) [4]. Malgré tout, la synthèse des DLC ne produit que des couches minces qui ne maintiennent pas les propriétés isotropes du diamant. Cependant, les DLC demeurent largement moins onéreux à synthétiser que le diamant, ce qui leur offre un grand nombre d'applications dans l'industrie. Les DLC n'incluent pas uniquement des liaisons C-C et peuvent être hydrogénés : on parle alors de DLCH. Enfin, il est possible de synthétiser un autre type de carbone amorphe, issu d'un matériau type DLCH pour lequel le contenu en liaisons sp^3 a été augmenté, et dont les propriétés sont alors différentes des DLCH : on parlera de « tetrahedral hydrogenated amorphous carbon » (noté ta-C:H). Les carbones amorphes forment donc la base de nombreux matériaux aux propriétés physiques bien distinctes. L'étude de leurs propriétés et de leur synthèse compose une part non négligeable du domaine des sciences des matériaux.

4.2 Synthèse

Au final, il existe plusieurs méthodes permettant de synthétiser des carbones amorphes. Le choix de la technique de synthèse et des paramètres expérimentaux permet d'aboutir aux différents types de carbone amorphe cités ci-dessus. Le procédé PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) est le plus utilisé en laboratoire pour la production de carbones amorphes. Un réacteur PECVD est constitué de deux électrodes de surfaces différentes. Le substrat est généralement monté sur l'électrode de surface réduite. Un plasma est produit entre les deux électrodes, et la plus grande mobilité des électrons au sein du plasma crée un effet de gaine au niveau des électrodes. Le plasma développe une charge majoritairement positive, et l'électrode portant le substrat une charge négative. L'effet de la gaine au niveau de cette électrode produit l'accélération des ions qui viennent bombarder le substrat, facilitant la création de liaisons sp^3 . Ce procédé est utilisé pour créer des couches de a-C:H ou de DLC [4, 9].

Basées sur le même mécanisme, des implémentations du réacteur PECVD ont été réalisées afin de satisfaire aux conditions nécessaires à la formation d'autres types de carbone amorphe. Le procédé PBS (Plasma Beam Source) inclut des bobines magnétiques afin de confiner le plasma, et une grille chargée permettant de réaliser un faisceau de particules destiné à se condenser sur le substrat. Cette méthode est employée pour la formation de ta-C:H [15]. D'autres méthodes sont basées sur l'excitation du plasma par des micro-ondes : c'est le cas des procédés dits ECR (Electron Cyclotron Resonance) ou ECWR (Electron Cyclotron Wave Resonance). L'ECWR permet la production de films de ta-C:H et de DLC,

avec une vitesse de croissance plus importante que le procédé PBS [16]. Le choix du gaz utilisé pour l'ensemble des procédés PECVD a une grande importance sur les propriétés finales du matériau créé. Ainsi, c'est l'application à laquelle est destiné le matériau qui va déterminer le gaz utilisé. Par exemple, un matériau destiné à des applications mécaniques devra posséder une grande dureté, donc un faible taux d'hydrogène. Il faut un gaz précurseur avec un faible ratio H/C. Dans ces cas, c'est surtout l'acétylène qui est utilisé. Pour des applications en électronique, c'est surtout le méthane qui est employé. L'énergie par ion carbone incident doit aussi être prise en compte, et participe également au choix du gaz précurseur et à la détermination des paramètres expérimentaux (pression, tension appliquée entre les électrodes...).

Les méthodes par sputtering sont très employées dans l'industrie, et basées sur l'érosion d'une électrode de graphite par un plasma d'argon [4]. Pour augmenter le taux de dépôt, rendu faible par le faible taux d'érosion physique du graphite, des aimants sont employés : ils sont placés à l'arrière de la cible, afin d'imprimer aux électrons une trajectoire en spirale et ainsi d'allonger leur parcours, augmentant le degré d'ionisation du plasma. Ce procédé est appelé MS (Magnetron Sputtering). L'énergie des ions incidents peut être contrôlée en jouant sur la tension entre les électrodes, et l'intensité du bombardement ionique est également modulable en jouant sur la configuration du champ magnétique créée par les aimants. Des a-C:H et des DLC peuvent être créés par cette méthode.

Il existe également des méthodes utilisant des arcs électriques, notées CA (Cathodic Arc) et FCVA (Filtered Cathodic Vacuum Arc). Un arc électrique est créé par un bref contact entre une cathode de graphite et une deuxième électrode de carbone non graphitique, créant un plasma très dense en ions (jusqu'à 10^{13} cm^3), mais également des poussières. Le procédé FCVA dispose d'un filtre permettant d'évacuer ces poussières [4]. Un champ magnétique est utilisé pour diriger ce plasma et aboutir à une condensation sur un substrat. Ces méthodes permettent la synthèse de a-C:H et de ta-C.

Il existe d'autres procédés de synthèse des a-C non cités ici. En effet, la recherche et l'amélioration des techniques expérimentales permettant de contrôler le dépôt de couches de carbone amorphe, le ratio de liaisons sp^2/sp^3 , et le pourcentage d'hydrogénation, compose une partie importante de la recherche actuelle sur les carbones, étant source d'une abondante littérature.

5 Autres formes de carbone

5.1 Noirs de carbone

Dans l'industrie moderne, les noirs de carbone sont principalement utilisés en complément dans la fabrication de matériaux carbonés, afin d'en augmenter la résistance thermique et la solidité. Ainsi, on les trouve dans la quasi-intégralité des caoutchoucs disponibles.

Techniquement, les particules de noir de carbone ont des dimensions pouvant aller de 10 à 500 nm, pour une aire de surface de 25 à 150 m² g⁻¹ [17]. Elles sont principalement synthétisées selon deux méthodes [2, 18] :

- Un tube de métal refroidi est mis en contact avec des milliers de flammèches (produites par combustion incomplète d'hydrocarbures). L'énergie fournie par la combustion permet le craquage de la partie non brûlée des molécules d'hydrocarbure. Il y a alors réaction en phase homogène, puis condensation sur les parois de métal refroidi. Les particules de noir de carbone ainsi condensées sont alors exposées à de hautes températures (sous pression atmosphérique, à l'air), afin d'en oxyder la surface. Les particules obtenues ont la forme de petites sphères, de dimensions de l'ordre de la dizaine de nm.
- Un gaz naturel d'hydrocarbures est décomposé thermiquement dans un four préchauffé, en l'absence d'air. C'est également une combustion incomplète. Les particules ainsi produites ont des dimensions pouvant atteindre plusieurs centaines de nm.

Le processus physique de croissance des particules de noir de carbone est identique, que l'on utilise l'une ou l'autre de ces méthodes de synthèse. Dans la phase vapeur issue de la combustion incomplète d'hydrocarbures, se forment des assemblages de quelques feuilletts polyaromatiques de petite dimension (environ 1 nm), plus ou moins concentriques, appelés nuclei. Par la suite, des USB vont venir se déposer autour de ces nuclei, de manière concentrique (croissance en phase homogène), formant une « coquille ». Par la suite, d'autres USB entourant d'autres nuclei voisins peuvent se déposer sur l'extérieur de la coquille précitée, formant ainsi un amas de particules dont la cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals. Durant ce processus, des hydrocarbures ou des groupements contenant O et N peuvent se déposer à la surface des particules de noir de carbone, mais de par la faible activité des sites de surface des particules, leur teneur en hydrocarbures est quasi-nulle (ne dépassant pas 4 % de CO ou 1,5 % de CO₂).

De par la présence d'USB autour des nuclei, les particules de noir de carbones sont partiellement « graphitisables ». Sous l'effet d'un traitement thermique à 2600 °C, les nuclei se déplacent de l'intérieur vers l'extérieur de la particule, se plaquant en couches parallèles. Les particules prennent alors des formes de polyèdres, présentant un creux au centre bordé de graphènes.

5.2 Suies

La formation des suies n'est pas recherchée industriellement, et leur synthèse émane de combustions ayant lieu dans des dispositifs courants (moteurs de voiture, d'avion, etc...). Leur présence est alors considérée comme une pollution. Le mécanisme de formation des suies est similaire à celui des particules de noirs de carbone, comprenant une suite similaire de processus (formation de nuclei, agglomération d'USB autour de ces nuclei, croissance de surface, oxydation). Ainsi, les suies et les noirs de carbone possèdent une morphologie et une

structure interne identiques. Cependant, de par la présence à la surface des particules de suies de sites plus polaires et actifs que ceux des noirs de carbone, la teneur en hydrocarbures en surface des particules de suies est plus importante que dans le cas des noirs de carbone [19]. Enfin, tout comme les particules de noirs de carbone, les suies sont des carbones partiellement graphitisables.

5.3 Pyrocarbones

Les pyrocarbones sont des carbones polyaromatiques, à l'instar des suies et des noirs de carbone. Ils sont également graphitisables. Lors de leur fabrication, la pression et la température jouent des rôles décisifs quand à leurs propriétés et aux caractéristiques du matériau. De vastes domaines d'application incluent les pyrocarbones, comme le nucléaire ou la biomédecine, tirant parti des propriétés de ces composés (haute résistance à la chaleur, dureté, conductivité thermique...). Une application des pyrocarbones, importante dans le cadre de notre étude, est l'habillage des fibres de carbone (ce qui est le cas des fibres employées dans les composites à fibres de carbone (CFC), matériau utilisé dans les tokamaks).

Le processus permettant la synthèse de pyrocarbones est basé sur un principe proche de ceux utilisés pour fabriquer les noirs de carbone : la décomposition thermique d'hydrocarbures au contact d'un support (porté dans ce cas à haute température, soit 800 °C. Dans les cas où une vapeur issue de la combustion d'hydrocarbures n'est pas à l'équilibre thermodynamique, le dépôt observé suite à la condensation de cette vapeur peut être ou pulvérulent (noir de carbone), ou compact (pyrocarbone). Dans certains cas on peut observer simultanément les deux types de dépôt. Ainsi, la synthèse des pyrocarbones nécessite des conditions permettant d'éviter la production de noir de carbone.

Le précurseur le plus employé est le méthane qui, par pyrolyse à 1100 °C, se décompose en carbone et dihydrogène. D'autres précurseurs comme l'éthylène ou l'acétylène peuvent également être employés. La synthèse est basée sur la déposition chimique en phase vapeur (CVD : chemical vapor deposition). Lors de la CVD, il est nécessaire de maintenir une pression réduite (de l'ordre de 500 Pa). Lors de ce processus, le substrat est alors chauffé. Il existe d'autres méthodes comme la CVI (Chemical vapor infiltration, ou infiltration chimique en phase vapeur). Pour cette méthode, la chimie et la thermodynamique sont identiques à la CVD ; cependant, le dépôt se fait sur support poreux, le film de carbone croissant dans les pores par infiltration. La cinétique est cependant différente de la CVD, puisque les réactifs doivent diffuser dans la structure poreuse (et certains produits en sortir) [20, 21]. Ce processus est très utilisé dans l'industrie. Enfin, nous pouvons citer une troisième méthode de synthèse, où la réaction est activée par l'état plasma des réactifs (gaz de propylène-argon ou de méthane-argon, fréquence plasma de 0,5 MHz, pression inférieure à 1300 Pa, température allant de 300 à 500 °C) [2, 22]. La température de l'enceinte étant inférieure au cas de la CVD non activée par le plasma, cette méthode permet le dépôt sur des matériaux plus sensibles aux hautes températures, pour des propriétés de dépôt similaire.

6 Erosion des carbones

Lorsqu'un matériau carboné est irradié par un flux de particules, plusieurs types d'interaction peuvent se produire et mener à un endommagement du matériau. Toutes ces interactions sont caractérisées par un rendement, noté Y_S . Si l'on note Γ_{in} le flux de particules incident, et Γ_{ero} le flux de particules érodées, alors $Y_S = \Gamma_{ero} / \Gamma_{in}$.

L'érosion physique se produit quand l'énergie transférée aux atomes de la surface du matériau par les particules incidentes (par collisions nucléaires) dépasse l'énergie de liaison des atomes de surface (E_B). Selon la masse et l'énergie des particules incidentes, différents mécanismes d'érosion physique peuvent se produire :

- Pour des basses énergies, la particule incidente transfère suffisamment d'énergie à l'atome de la cible pour que celui-ci soit éjecté, et la particule incidente est réfléchi (régime de collision simple)
- Pour des énergies de l'ordre de plusieurs dizaines d'eV, les particules incidentes produisent des atomes de recul énergétiques, qui peuvent à leur tour créer de nouveaux atomes de recul. Cet ébranlement en chaîne, se produisant dans une région proche de la surface, peut provoquer le départ d'atomes (régime de cascade linéaire). Dans ce régime, on suppose cependant que la densité d'atomes en mouvement à l'intérieur du matériau est faible : les collisions entre atomes en mouvement sont rares.
- Pour des hautes énergies (de l'ordre du keV et supérieures), et des atomes incidents de haut numéro atomique, la densité de cascades de collision leur permettent d'interagir entre elles et la température du matériau augmente au niveau du point d'impact de la particule incidente (régime de pulvérisation non-linéaire).

Si M_1 et M_2 sont respectivement les masses de l'atome incident et de l'atome cible, on définit γ le facteur de transfert maximal d'énergie par :

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

Ce facteur est maximal quand $M_1 = M_2$ (on parle alors d'auto-érosion). L'énergie de liaison des atomes de la surface E_B , permet de calculer l'énergie seuil E_S nécessaire à un ion incident pour produire une érosion physique. Dans le cas d'un mécanisme à une seule collision, E_S a été calculée et vaut $E_B / \gamma(1-\gamma)$ [23]. Cependant, cette formulation n'est pas applicable quand les masses M_1 et M_2 sont proches, donnant des énergies seuils incohérentes avec les résultats expérimentaux et elle ne peut pas être utilisée avec le cas $M_1 = M_2$. On ne l'utilise que pour les cas où $M_1 < 0,2 M_2$. Pour les cas où $M_1 > 0,2 M_2$, c'est une formule empirique qui est employée : $E_S = 8E_B (M_1/M_2)^{2/5}$ [23, 24]. Quand la valeur de l'énergie des particules incidentes dépasse E_S , Y_S augmente jusqu'à atteindre un maximum, puis décroît car les particules incidentes et les cascades de collision pénètrent plus profondément dans le matériau et il y a moins d'énergie transmise aux atomes de la surface (figure 2.5.a) [23].

L'angle d'incidence des particules incidentes est également un paramètre qui influe sur Y_S . La figure 2.5.b montre l'évolution de Y_S avec l'angle d'incidence dans le cas d'atomes de

deutérium incidents sur du carbone (simulation numérique TRIM). Bien que la température de surface ne joue pas de rôle dans le cas d'une érosion physique, l'état de surface est important. En particulier, la rugosité va augmenter Y_S dans le cas d'une incidence normale, et diminuer Y_S dans le cas d'une incidence rasante.

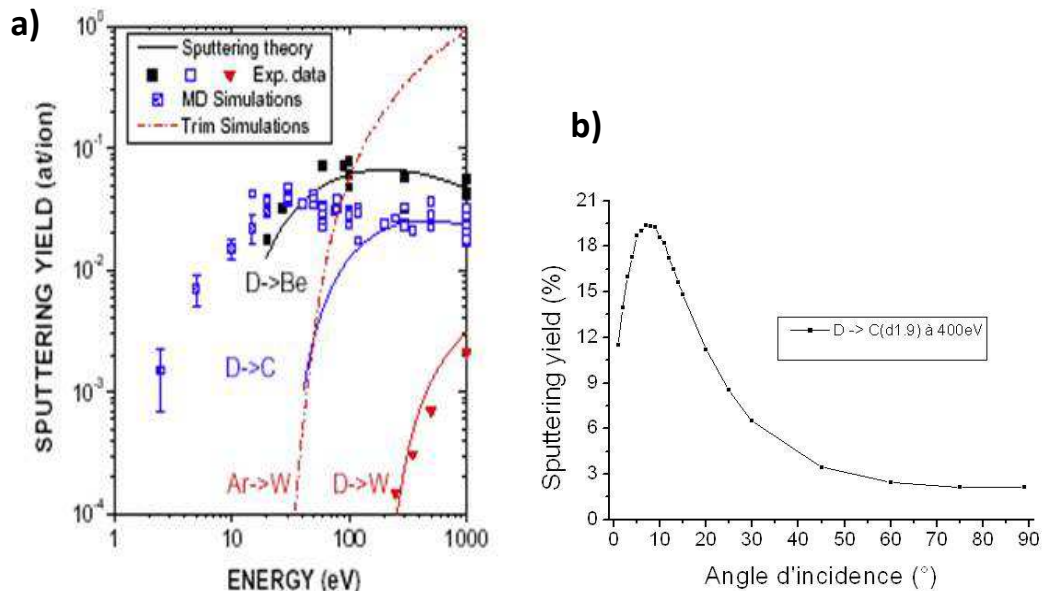


Figure 2.5 : (a) Evolution du rendement d'érosion physique en fonction de l'énergie des ions deutérium sur une surface de carbone et de béryllium, et des ions deutérium et argon sur une surface de tungstène [25], (b) Evolution du rendement d'érosion physique en fonction de l'angle d'incidence, deutérium (énergie de 400 eV) sur carbone, simulation TRIM.

On parle d'érosion chimique lorsque des réactions chimiques sont en jeu entre atomes incidents et atomes de surface : ce phénomène ne peut se produire que pour des couples spécifiques atomes incidents / atomes cible. Dans le cas des matériaux carbonés bombardés par de l'hydrogène, le processus se fait en plusieurs étapes :

- Les atomes de carbone liés sp^2 sont hydrogénés, la liaison devient sp^3 après passage par un radical intermédiaire sp^x .
- Les atomes d'hydrogène arrivant postérieurement provoquent la création de molécules H_2 , qui sont désorbées.
- Si la température est suffisamment haute (> 400 K), des hydrocarbures peuvent désorber également, et il y a érosion.

Le rendement d'érosion chimique varie en fonction de la température de surface du matériau. Dans le cas d'un bombardement de carbone par de l'hydrogène ou du deutérium, il atteint un maximum pour une température de 600 K, puis il décroît si la température augmente encore. Cela peut s'expliquer par le fait qu'au dessus de 600 K, les radicaux intermédiaires sp^x peuvent se recombiner avec des atomes adsorbés, ce qui réduit la concentration de liaisons sp^3 et défavorise donc l'érosion chimique [23]. La structure du matériau a également une influence sur le rendement d'érosion chimique, qui peut varier d'un facteur 1000 : la figure 2.6 Montre en effet que le carbone amorphe (soft et hard) subit plus d'érosion chimique que le carbone graphitique ou le diamant [26].

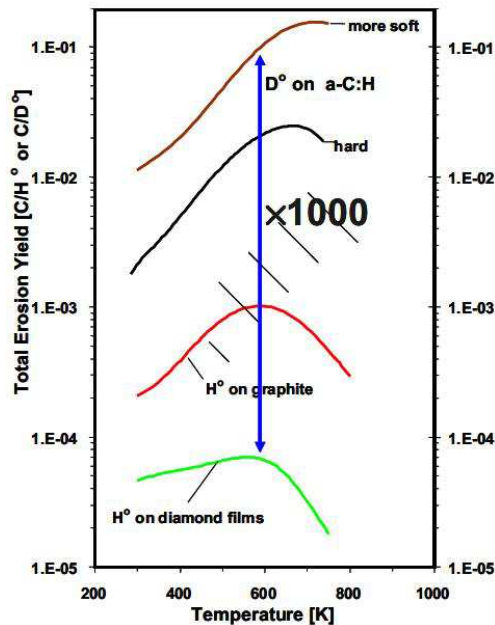


Figure 2.6 : Rendement d'érosion chimique pour le bombardement de différents carbones avec des atomes d'hydrogène et deutérium [26]

Les réactions chimiques peuvent également se produire en profondeur : quand un ion hydrogène pénètre dans un matériau carboné, il y a érosion physique (avec éventuellement cascade de collisions) tant que l'énergie de cet ion est suffisante, mais à la fin de sa trajectoire au sein du matériau, les effets chimiques deviennent importants : des hydrocarbures peuvent être formés, diffuser vers la surface, et être désorbés. Ce type d'érosion chimique dépend de la température du matériau, de l'énergie et du flux des particules incidentes.

Des effets de synergie ont été montrés dans le cas du bombardement simultané d'une surface de carbone par de l'hydrogène et des ions plus énergétiques et plus lourds [17, 27]. Les ions énergétiques cassent des liaisons en surface (qui servent par la suite de sites de réaction pour l'hydrogène) ou bien participent au départ d'hydrocarbures de la surface (par érosion physique), augmentant ainsi le rendement d'érosion chimique.

Enfin, il faut noter que des atomes d'hydrogène (ou deutérium) qui pénètrent en profondeur dans le matériau peuvent être piégés au sein du matériau et créer des liaisons chimiques. Si le matériau est chauffé, les atomes piégés peuvent également diffuser. Par exemple, une température comprise entre 600°C et 800 °C suffit pour que des atomes d'hydrogène diffusent dans du carbone amorphe (a-C ou ta-C) [28]

7 Le carbone dans les tokamaks

Le carbone est l'élément constitutif des composants face au plasma présents dans le tokamak Tore Supra (TS). Le matériau utilisé pour ces composants est un composite à fibre de carbone. En effet, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ainsi que son faible numéro atomique (voir Introduction), le rendent particulièrement intéressant. Dans le

paragraphe suivant, nous allons détailler la fabrication, les caractéristiques de ce matériau, et son utilisation pour TS.

7.1 Les fibres de carbone

On considère généralement que la première utilisation d'une fibre de carbone a été les filaments pour les ampoules (travaux d'Edison), réalisés à partir de la carbonisation de fils de coton. Cependant ce matériau ne s'est pas révélé satisfaisant, et a été remplacé par un fil de tungstène. Ce n'est qu'en 1960 que la recherche sur les fibres de carbone a abouti aux premiers procédés industriels permettant de réaliser un matériau fiable, capable de concurrencer les fibres de verre. Les fibres sont classées selon leur origine, appelées organiques si elles proviennent de composants tels que le coton ou la laine, inorganiques si elles proviennent de verre ou de céramique par exemple. Elles sont nommées d'après le précurseur utilisé pour leur synthèse : on parle de fibres PAN (PolyAcryloNitrile), fibres brai, ou fibres rayonne. Les fibres de carbone possèdent une bonne résistance mécanique (module d'élasticité de 200 à plus de 500 GPa, résistance à la tension de 3000 à 4000 MPa), une bonne conductivité thermique suivant l'axe de la fibre, et une faible densité (inférieure à 2) [2].

Le PAN est actuellement le précurseur le plus utilisé pour la production de fibres de haute performance (résistance, élasticité, conduction thermique). La fabrication d'une fibre PAN se fait en plusieurs étapes [2, 29] :

- Filage : cette étape consiste, à partir d'une solution de PAN dans du diméthylformamide (si on ne met pas le PAN en solution, il va se décomposer avant de fondre), à former une fibre en faisant « tourner » la solution dans une chambre prévue à cet effet (injection de la solution à travers une filière). Généralement, pour faciliter la graphitisation du matériau qui aura lieu par la suite, la fibre est lors de cette étape placée dans un bain facilitant sa coagulation ainsi qu'en présence d'autres composés (comme l'acide itaconique) qui vont aider au processus de carbonisation.
- Etirage : la fibre est étirée pour conférer au réseau carboné qui la compose une orientation préférentielle, parallèle à l'axe de la fibre. Cette étape est généralement réalisée dans la chambre servant au filage.
- Oxydation : l'oxydation des fibres permet la formation de double liaisons C=C et l'incorporation de groupements OH et CO, qui vont jouer sur la stabilisation thermique de la fibre, empêchant sa fusion. Pour éviter les cassures de chaînes carbonées souvent provoquées par l'évaporation d'hétéroatomes lors des carbonisations, cette étape d'oxydation est souvent précédée d'une étape dite de « stabilisation », consistant à chauffer la fibre étirée à 200-300 °C en atmosphère oxygénée pour conserver l'orientation du squelette carboné.
- Carbonisation et graphitisation : la fibre est lentement chauffée à des températures comprises entre 1000 °C et 1500 °C. De nombreux composés carbonés désorbent lors de cette étape du chauffage, et la topographie circulaire de la fibre se maintient, aboutissant à des fibres de section circulaire dont le diamètre varie entre 5 et 10 µm.

Les hétéroatomes désorbent, puis la température est portée jusqu'à 2500 °C. La fibre est composée alors de 99 % de carbone, et sa structure est graphitique, les propriétés thermiques et mécaniques d'une telle fibre se rapprochant sensiblement de celles du graphite.

La structure des fibres se rapproche davantage du graphite turbostratique que du graphite pyrolytique, la longueur des domaines dans le plan aromatique dépassant rarement 20 nm. Ces domaines sont orientés parallèlement à l'axe de la fibre, mais dans le cas des fibres PAN, il n'y a pas d'orientation préférentielle perpendiculairement à l'axe de la fibre, alors qu'une telle orientation privilégiée peut être trouvée pour les fibres brai ou rayonne (figure 2.7). Par ailleurs, la persistance de liaisons sp^3 au sein de la structure entraîne la présence de défauts et de dislocations.

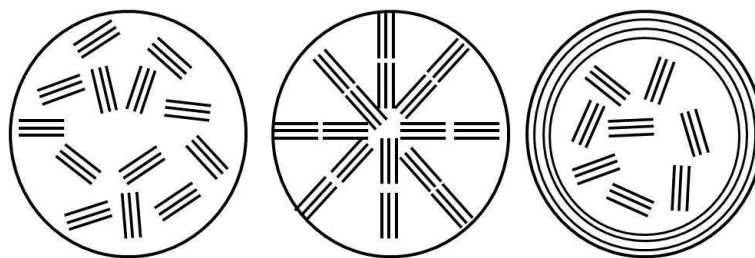


Figure 2.7 : Schéma représentant l'organisation des domaines au sein des fibres de carbone. La figure de gauche représente le cas d'une fibre PAN, les figures du centre et de droite montrent deux cas possibles pour les fibres brai

Les fibres PAN sont ensuite regroupées en mèches (bundle) de 500 à 12000 fibres, selon l'application à laquelle la fibre est destinée. Le chauffage de la fibre lors de l'ultime étape de leur fabrication va conférer à la fibre des propriétés physiques (module d'élasticité, dureté) variables selon la température ciblée et la durée du chauffage. Ainsi on classe les fibres PAN en 3 catégories :

- Type 1 : Module d'élasticité standard
- Type 2 : Module intermédiaire
- Type 3 : Haut module d'élasticité.

Le tableau 2.3 donne les propriétés mécaniques attendues pour les fibres PAN de ces 3 types [2]. Par ailleurs, les fibres PAN ont une conductivité thermique allant de 8 à 70 $W m^{-1} K^{-1}$ dans la direction de leur axe [2]. Ceci est à comparer au cuivre ($385 W m^{-1} K^{-1}$) ou au graphite pyrolytique ($390 W m^{-1} K^{-1}$ dans les directions des plans).

	Type 1	Type 2	Type 3
Module d'élasticité (GPa)	205 à 235	275 à 310	345 à 550
Résistance à la tension (MPa)	3450 à 4650	4350 à 6900	1860 à 4140
Densité ($g cm^{-3}$)	1,76 à 1,79	1,76 à 1,79	1,87

Tableau 2.3 : Propriétés mécaniques pour les 3 types de fibres PAN

7.2 Les composites à fibre de carbone (CFC)

Les CFC sont toujours constitués d'un réseau de fibres enrobés par une matrice. Les fibres de carbone sont régulièrement choisies pour les matériaux composites à cause de leurs propriétés remarquables (faible densité, grande résistance mécanique, haut module d'élasticité). Le maillage de fibres peut être linéaire (1D), laminaire (2D), ou intégré (3D). La composition de la matrice est variable : elle peut être formée de résine, de céramique, de métal, ou de carbone. Dans ce dernier cas, on parle de composite carbone / carbone. Dans le cadre de la fusion, les CFC carbone / carbone sont plus intéressants que les CFC carbone / résine (meilleure résistance aux hautes températures et meilleures propriétés mécaniques) [2]. La fabrication et le marché des CFC s'est rapidement développé au cours des 30 dernières années, les technologies liées à l'aérospatiale demeurant toujours celles ayant le plus recours aux CFC.

Il existe plusieurs processus permettant d'envelopper le réseau de fibres. Le premier processus employé est l'utilisation d'une base de polymères (cycles phényles), dans un processus long et délicat (plusieurs jours) incluant plusieurs cycles de pyrolyse et une graphitisation finale. D'autres procédés ont depuis été employés, en particulier la CVI (Chemical Vapor Infiltration). En ce cas, ce n'est pas un polymère carbonisé qui va former la matrice, mais du carbone pyrolytique obtenu à partir de la décomposition thermique d'un gaz d'hydrocarbure (méthane ou propane). La densification est ensuite une étape obligatoire qui permet de diminuer la fragilité du matériau et sa porosité, en remplissant au maximum les pores du matériau. Cette étape est peut être réalisée soit par CVI soit par imprégnation en phase liquide.

Dans la suite du manuscrit, l'acronyme CFC désignera implicitement les CFC carbone / carbone utilisés pour la fusion magnétique.

7.3 Le Sepcarb®N11 et les tuiles de TS

7.3.1 Généralités

Dans le cas de TS, c'est le Sepcarb®N11, produit par SNECMA Propulsion Solide (SPS), qui est a été choisi. Les fibres constituant ce matériau sont des fibres PAN, de diamètre 7 μm (figure 2.8), rassemblées par mèches de diamètre 0,25 mm (figure 2.9). Dans un premier temps, ces mèches sont tissées en un maillage 2D, avec un pas de 1 mm, puis une étape d'aiguilletage permet la formation d'un réseau 3D. La matrice est déposée par CVI, la densification se faisant également par CVI. La conductivité thermique dans les 2 directions du maillage 2D a été estimée à 240 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ à température ambiante (80 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ à 1000 °C) alors qu'elle est de 150 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ à température ambiante (55 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ à 1000 °C) pour la direction d'aiguilletage [30].

Au sein des fibres comme de la matrice, la distance inter-plan a été évaluée à 3,36 Å, montrant que la structure est très proche d'une structure graphitique. Les domaines

graphitiques ont été analysés par diffraction X et leur longueur estimée à 70 nm dans la direction perpendiculaire aux plans graphitiques, et 130 nm dans la direction parallèle.

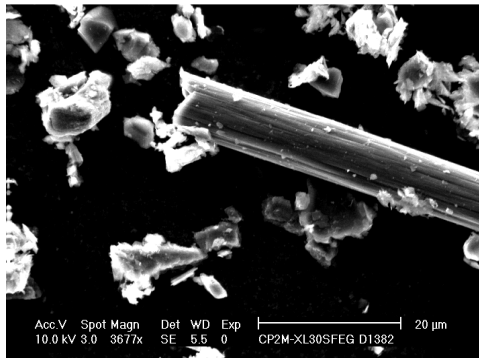


Figure 2.8 : Image MEB de fragments de CFC Sepcarb@N11, montrant un fragment de fibre.

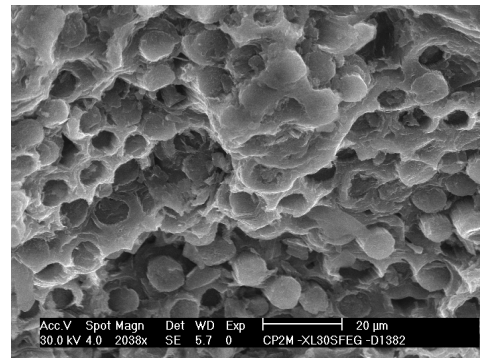


Figure 2.9 : Image MEB de la surface d'une tuile en Sepcarb@N11, montrant les bundles de fibres entourées de matrice

7.3.2 Porosité

La porosité du Sepcarb@N11 a été analysée au laboratoire PIIM par différentes techniques [31, 32]. En premier lieu, une simple observation en MEB permet de constater la présence de larges pores (figure 2.10) de dimension micrométrique (plusieurs dizaines de μm), et également la présence d'une porosité matricielle (les pores dans la matrice de CFC ont une dimension de l'ordre de quelques μm) (figures 2.11 et 2.12). L'observation en MET d'une lame fine découpée à la surface d'un échantillon de Sepcarb@N11 permet d'identifier clairement un troisième type de porosité, à l'interface entre fibre et matrice : la matrice n'est pas parfaitement jointe à la fibre qu'elle entoure, laissant apparaître des pores de dimension de l'ordre de la centaine de nm (figures 2.12 et 2.13)

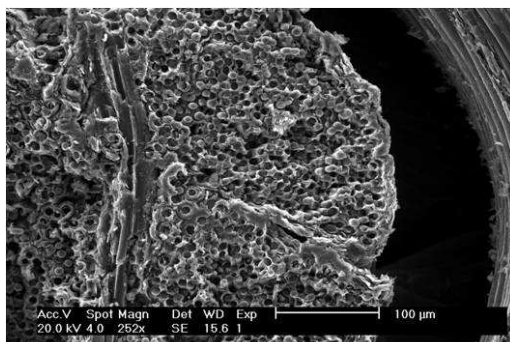


Figure 2.10 : Image MEB de la surface d'une tuile Sepcarb@N11 type N11-92 montrant une large porosité à l'interface entre deux bundles

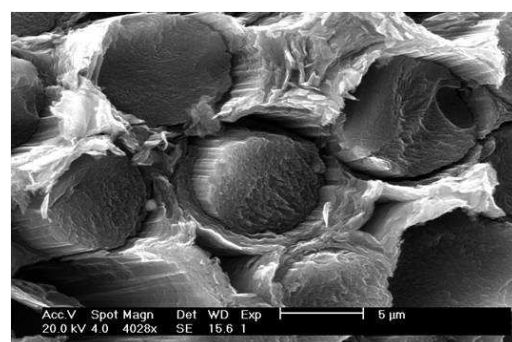


Figure 2.11 : Image MEB des fibres à la surface d'une tuile Sepcarb@N11 type N11-92, montrant les porosités matricielles et interfaciales

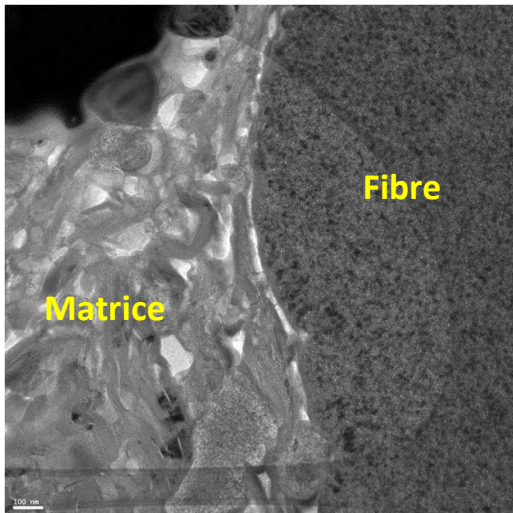


Figure 2.12 : Image MET d'une fibre de N11, et de la matrice. Les porosités matricielles et la porosité interfaciale sont visibles

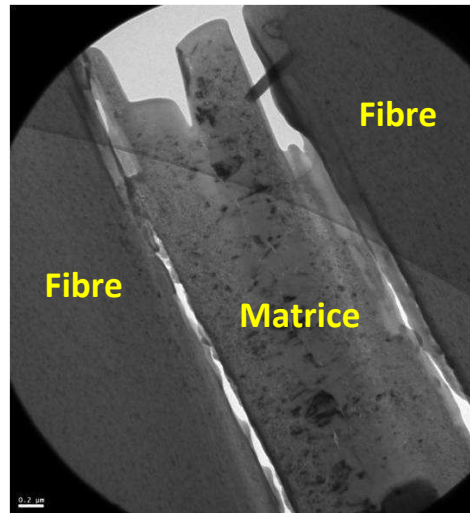


Figure 2.13 : Image MET de deux fibres de N11, avec ma matrice au centre de l'image. Les porosités interfaciales sont visibles.

L'aire spécifique du composite a été déterminée par le tracé d'isothermes d'adsorption (avec deux types d'adsorbats, méthane et diazote). L'aire BET déduite de ces analyses est sensiblement identique pour les deux adsorbats : $0,26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le diazote à 77 K, $0,27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le méthane à 77 K. Ces deux résultats ont été obtenus pour des échantillons massifs (dimensions centimétriques) de N11-92.

Les mesures d'aire spécifique publiées pour des composites C/C d'intérêt pour la fusion (NS31 et NB31 [33], K Karb, Hitco CC139C et CC189L, N11 [34]) sont comprises entre $0,14$ et $0,55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pour le N11, $0,37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ont été obtenus [31] sur des échantillons de dimension millimétrique à l'aide d'une machine commerciale Micromeritics ASAP 2000 avec du krypton comme gaz sonde. Une étude détaillée réalisée dans le laboratoire a expliqué la plus faible valeur que nous avons mesurée pour le N11 [31]. En effet, en raison d'une forte rugosité, l'aire externe (qui varie fortement avec la dimension de l'échantillon) et la présence de macropores (importante macroporosité pour le N11) contribue de façon importante dans la mesure de l'aire spécifique totale. Pour le N11, dans le cas d'échantillons de dimension millimétrique, des aires externes de $0,39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (échantillon millimétrique) et $0,27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (échantillon centimétrique) ont été obtenues, et il y a cohérence avec les valeurs trouvées dans la littérature ($0,37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le N11).

La porosité a également été analysée par intrusion de mercure [31]. Ces analyses ont montré que le N11 possède une distribution de pores très étendue entre $10 \mu\text{m}$ et 10 nm , en confirmant les observations MEB et l'existence d'une porosité micrométrique ($10\text{-}100 \mu\text{m}$, larges pores) et submicrométrique, et d'une porosité nanométrique ($50\text{-}100 \text{ nm}$, porosité interfaciale). Le tableau 2.4 donne les différentes contributions de ces trois types de porosité et indique une porosité en volume de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La masse volumique géométrique du CFC est de l'ordre de $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ ce qui est cohérent avec cette estimation de porosité en volume (masse volumique du graphite : $2,26 \text{ g cm}^{-3}$). Par ailleurs, la masse volumique du volume du CFC est de l'ordre de $2,1 \text{ g cm}^{-3}$ indiquant une porosité fermée de l'ordre de 7 %.

Dimension moyenne des pores (μm)	Volume de pores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
10 – 100	$\sim 0,07$
$\sim 0,1$	0,01
$< 0,1$	0,01

Tableau 2.4 : Volume des pores mesuré en mercuroporosimétrie (Sepcarb®N11 type N11-92)

7.3.3 Assemblage des tuiles

Il y a 12096 tuiles en Sepcarb®N11 sur le LPT (Limiteur Pompé Toroïdal) de TS. Ces tuiles sont soudées sur des composants métalliques appelés aiguilles, au nombre de 576. Un circuit d'eau à 120° pressurisée à 30 bars circule dans les aiguilles afin de refroidir en permanence les tuiles. La structure du LPT est dite « castellée » : cette structure disjointe (avec un intervalle de 2 mm entre chaque tuile dans la direction poloïdale, et de 0,5 mm dans la direction toroïdale) permet d'augmenter la surface de contact avec le plasma. Les aiguilles étant placées dans la direction poloïdale sur le LPT, les dimensions des tuiles sont variables selon leur position sur l'aiguille afin de satisfaire la géométrie toroïdale du LPT : les arêtes poloïdales des tuiles mesurent toutes 2,2 cm, mais la longueur des arêtes toroïdales varie de 2,3 cm à 2,8 cm. Les lignes de champ magnétique guidant les particules du plasma étant essentiellement toroïdales, les arêtes poloïdales des tuiles ont été incurvées (rayon de courbure de 2 mm) afin de minimiser les flux de particules énergétiques sur une arête anguleuse.

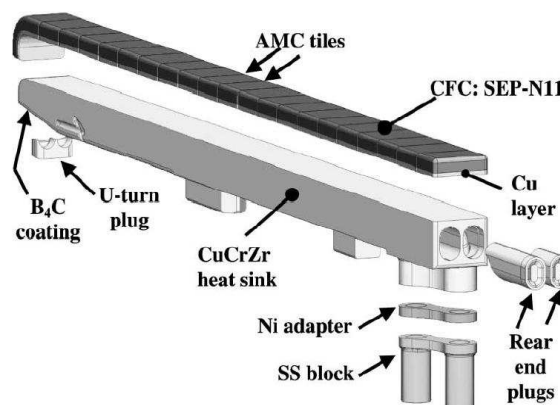


Figure 2.14 : Schéma de principe du design des aiguilles du LPT de TS [24]

L'enjeu technologique du LPT est de lier convenablement ces tuiles en CFC conductrices de la chaleur aux aiguilles en cuivre activement refroidies par la circulation d'eau pressurisée (Figure 2.14). Pour cela, les tuiles sont soudées par un procédé appelé AMC® (Active Metal Casting) [35, 36, 37] : un réseau de trous coniques est percé par laser dans la surface du CFC

(diamètre $50\ \mu\text{m}$ et de profondeur $300\ \mu\text{m}$, avec un pas de $0,25$ à $0,5\ \text{mm}$, comme le montre la figure 2.15), puis il y a dépôt à haute température d'un film de titane mouillant en vue d'accroître l'accrochage, puis du cuivre liquide est coulé en surface, et enfin la tuile est assemblée sur la structure refroidie par une soudure par faisceau d'électrons entre les deux couches de cuivre. Cette technique permet de minimiser les effets dus à la dilatation différente des deux matériaux constituant la tuile et l'aiguille (interposition d'une couche de cuivre, et création d'un gradient de composition à l'interface grâce au réseau de trous coniques) [30]. Elle permet au LPT de résister à des puissances de $10\ \text{MW m}^{-2}$, ce qui est le maximum réalisable avec les technologies développées à l'heure actuelle.

La conception des tuiles et l'utilisation de CFC en tant que matériau répond ainsi de manière satisfaisante au cahier des charges imposé par les conditions pour TS dans sa configuration CIEL. Cependant, les phénomènes d'érosion du carbone sont préjudiciables à leur utilisation pour ITER dans lequel le tritium est présent, et à plus longue échéance la perte des propriétés mécaniques et thermiques du CFC sous irradiation neutronique les rendent inadaptés pour les futurs réacteurs.

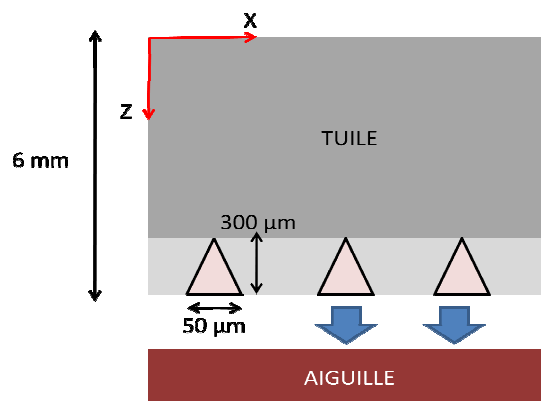


Figure 2.15 : Schéma représentant la soudure d'une tuile par le procédé AMC[®]

Bibliographie

- [1] Sargent-Welch Scientific Co, *Chart of the atoms*, Skokie, IL (1982)
- [2] Hugh O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes Publications (1993)
- [3] P.L. Walker Jr, *Chemistry and Physics of Carbon*, J. Electrochem. Soc. 116 Issue 4, 178C-178C (1969)
- [4] J.Robertson, *Diamond-like amorphous carbon*, Mat.science and engineering R37, 129-281 (2002)
- [5] E. Fitzer, *The future of carbon-carbon composites*, Carbon 25(2), 163-190 (1987)
- [6] J. Ayache, A. Oberlin, M. Inagaki, *Mechanisms of carbonization under pressure, part II : Influence of impurities*, Carbon 28(2 & 3), 353-362 (1990)
- [7] P.L. Walker Jr, *Carbon: an old but new material revisited*, Carbon 28 (2 & 3), 261-279 (1990)
- [8] P. Delhaes, *Solides et matériaux carbonés Vol I*, Lavoisier (2009)
- [9] J.N. Rouzaud, A. Oberlin, *Structure, microtexture, and optical-properties of anthracene and saccharose-based carbons*, Carbon 27 (4), 517-529 (1989)
- [10] A.G. Guy, *Elements of Physical Metallurgy*, Addison-Wesley Publishing (1959)
- [11] P. Bernier, S. Lefrant, *Le carbone dans tous ses états*, Gordon & Breach Science Publishers (1997)
- [12] J. Robertson, *Amorphous carbon*, Advances in Physics 35 (4), 317-374 (1986)
- [13] J. Robertson, E.P O'Reilly, *Electronic and atomic structure of amorphous carbon*, Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys 35 (6), 2946-2957 (1987)
- [14] J. Robertson, *Amorphous carbon*, Current Opinion in Solid State & Materials Science 1 (4), 557-561 (1996)
- [15] M. Weiler, S. Sattel et al., *Preparation and properties of highly tetrahedral hydrogenated amorphous carbon*, Phys. Rev. B 53 (3), 1594 (1996)
- [16] M. Weiler, K. Lang et al., *Deposition of tetrahedral hydrogenated amorphous carbon using a novel electron cyclotron wave resonance reactor*, Appl. Phys. Lett. 72 (11), 1314-1346 (1998)
- [17] GFEC, *Les carbonés*, Masson (1965)

- [18] C.L. Mantell, *Carbon and graphite handbook*, Interscience Publishers (1968)
- [19] A.D.H. Clague, J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M Peng, *A comparison of diesel engine soot with carbon black*, Carbon 37 (10), 1553-1565 (1999)
- [20] G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon et al., *CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors*, Surf. Coat. Technol. 188-189, 241-249 (2004)
- [21] P. Delhaes, *Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials*, Carbon 40 (5), 641-657 (2002)
- [22] A. Inspektor, U. Carmi, A ; Raveh et al., *Deposition of pyrocarbon in a low-temperature environment*, J. Vac. Sci. Techn. 4 (3), 375-378 (1986)
- [23] A. Kirschner, *Erosion and deposition mechanisms in fusion plasmas*, Transactions of Fusion Science and Technology 53, 259-277 (2008)
- [24] J. Bohdansky, *A universal relation for the sputtering yield of monoatomic solids at normal ion incidence*, Nucl. Instr. Meth B2, 587 (1984)
- [25] J. Roth et al., *Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER*, J. Nucl. Mater 390-391, 1-9 (2009)
- [26] E. Vietzke et al., *Chemical erosion of amorphous hydrogenated carbon films by atomic and energetic hydrogen*, J. Nucl. Mater 145-147, 443 (1987)
- [27] E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Phillips, *Hydrocarbon formation in the reaction of atomic hydrogen with pyrolytic graphite and the synergistic effect of argon ion bombardment*, J. Nucl. Mater. 111-112, 763 (1982)
- [28] H. Kröger et al., *Diffusion in diamond-like carbon*, Diamond and Related Materials 12, 2042-2050 (2003)
- [29] D. Riggs, R.J. Shutford, R.W. Lewis, *Handbook of Composites*, Van Nostrand Reinhold Co (1982)
- [30] Schlosser et al., *Material properties and consequences on the quality of Tore Supra plasma facing components*, J. Nucl. Mater 307-311, 686-690 (2002)
- [31] A.C. Ballet, *Etude de composite carbone / carbone d'intérêt pour la fusion magnétique*, Université de Provence, Marseille, Rapport de travail de fin d'études M2 (2007)
- [32] M. Richou, *Etude multi-échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR*, Université de Provence, Marseille, Thèse (2007)
- [33] R.A. Anderl, R.J. Pawelko, et al., *Steam oxidation of PFC materials for advanced tokamaks*, J. Nucl. Mater 307-311, 1375-1379 (2002)

- [34] R.D. Kolasinski, K.R. Umstadter, J.P. Sharpe J. P et al., *The impact of specific surface area on the retention of deuterium in carbon fiber composite materials*, Fusion Engineering and Design 84 (2-6), 1068-1071 (2009)
- [35] A. Durocher, M. Lipa, Ph. Chappuis et al., *Tore Supra experience of copper chromium zirconium electron beam welding*; J. Nucl. Mater 307-311, 1554-1557 (2002)
- [36] J. Schlosser, Ph. Chappuis, M. Chatelier et al., *Design, fabrication and testing of an improved high heat flux element, experience feedback on steady state plasma facing components in Tore Supra*, Fusion Engineering and Design 39-40, 235-240 (1998)
- [37] J. Schlosser, J.J. Cordier, R. Mitteau, A. Durocher, *Développement d'une liaison entre une brique en composite carbone/carbone et une structure de refroidisseur en cuivre*, Mécanique & Industries 6, 117-125 (2005)

Chapitre 3

Résultats

Au cours de ce chapitre, nous allons décrire la topographie des échantillons issus de la campagne DITS (dans le cadre des analyses post-mortem), ainsi que leur microstructure, en se basant principalement sur des techniques de microscopie électronique (par balayage et en transmission). Les tuiles observées proviennent de différentes zones du LPT, que nous avons évoquées dans l'introduction de ce manuscrit : zone d'érosion, zone de dépôt fin, zone de dépôt épais. La figure 3.1 est une image du LPT sur laquelle figure la position des tuiles que nous avons étudiées sur le LPT, ainsi que la position d'une zone de tangence entre 2 zones érodées c'est-à-dire la zone où les lignes de champ sont tangentes au LPT. Certaines zones du LPT seront dites « sous le flux », c'est-à-dire que les lignes de champ interceptent la surface des tuiles : il s'agit des zones érodées et de certaines zones de dépôt fin (dites zones de dépôt fin sous le flux) : d'autres zones seront dites « ombrés » ou « à l'ombre du flux », où les lignes de champ n'interceptent pas la surface des tuiles : il s'agit de certaines zones de dépôt fin « ombrées ». Nous allons tout d'abord nous attacher à définir la nomenclature utilisée afin de repérer les tuiles sur le LPT, et les différentes zones d'une tuile. Ensuite, nous traiterons des résultats obtenus par analyse en MEB et MET sur les surfaces des tuiles en contact avec le plasma, puis des résultats obtenus sur les surfaces latérales des tuiles.

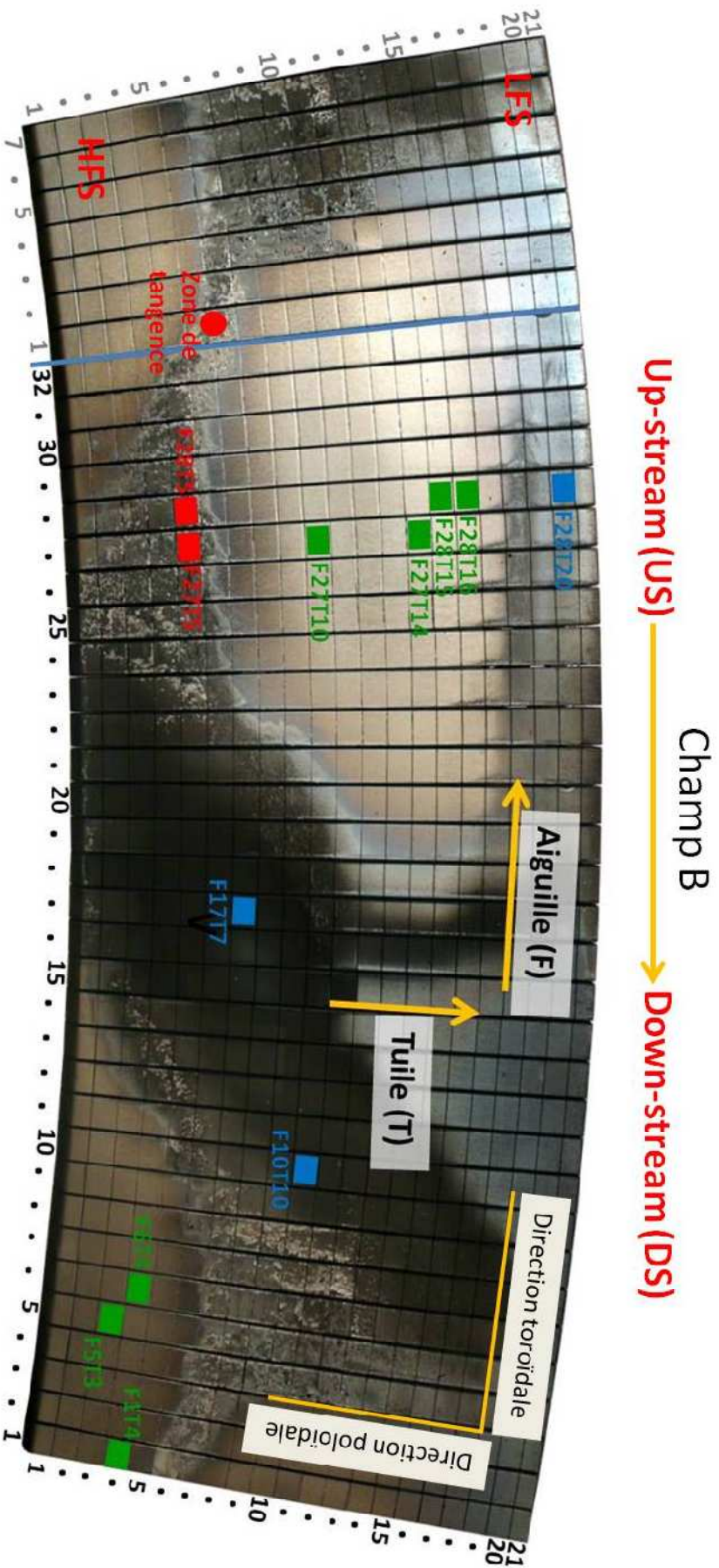


Figure 3.1 : Photographie du LPT de TS. Les tuiles que nous avons étudiées sont repérées, avec un code couleur associé à leur zone de provenance : vert pour les zones d'érosion, rouge pour les zones de dépôt épais, bleu pour les zones de dépôt fin.

1 Nomenclature utilisée

La figure 3.1 montre la photographie du secteur de 20° du LPT étudié dans la phase de DITS consacrée aux analyses post-mortem. Les directions toroïdale et poloïdale sont précisées. Le champ magnétique résulte de l'addition de deux composantes, toroïdale et poloïdale, mais est principalement dans la direction toroïdale, et nous définissons les deux côtés : Up-Stream (US) et Down-Stream (DS) en fonction du sens de ce champ. Son intensité décroît du centre du tore vers le bord et nous définissons dans la direction poloïdale, les deux côtés : High-Field Side (HFS) et Low-Field Side (LFS) en fonction de cette intensité. Le point rouge placé sur la figure 3.1 correspond à une zone pour laquelle les lignes de champ magnétique sont tangentes à la surface du LPT.

Une identification des tuiles permettant de repérer leur localisation sur le LPT a été mise en place. Les aiguilles de la section de 20° du LPT sont numérotées de 1 à 32. Sur chaque aiguille (ou *finger*), les tuiles sont numérotées de 1 à 21 (la tuile 1 correspondant à celle qui se trouve du côté HFS). Les tuiles sont donc notées : $F_X T_Y$, où X est le numéro de l'aiguille et Y celui de la tuile (F = *Finger*, T = *Tile*).

Les tuiles que nous avons reçues pour effectuer nos analyses sont repérées sur la figure 3.1. Elles sont extraites des 3 zones du LPT que nous avons évoquées dans l'introduction. Elles se répartissent en :

- tuiles érodées (c-à-d issues des zones d'érosion), représentées en vert sur la figure 3.1 : F1T4, F5T3, F6T4, F27T10, F27T14, F28T15, F28T16.
- tuiles de dépôt épais (c-à-d recouvertes de dépôt épais), représentées en rouge sur la figure 3.1 : F27T5, F28T5
- tuiles de dépôt fin (c-à-d recouvertes de dépôt fin), représentées en bleu sur la figure 3.1 : F10T10, F17T7, F28T20

La figure 3.2 montre la photographie de la tuile érodée F27T10. Les tuiles soudées sur les aiguilles composant le LPT présentent une face supérieure exposée au plasma, d'environ 2 cm de longueur sur 2 cm de largeur. Cette face sera appelée *top*. La face opposée est appelée *bottom*. Les tuiles sont séparées les unes des autres par des interstices qui seront appelés gaps, dont la largeur est différente selon la direction poloïdale ou toroïdale. Nous parlerons de gaps poloïdaux (toroïdaux), pour désigner les interstices séparant les tuiles dans la direction poloïdale (toroïdale), dont la largeur est de 2 mm (0,6 mm). Les surfaces latérales des tuiles bordent donc les gaps. De façon raccourcie, nous allons appeler « gap toroïdal » par exemple, la surface latérale concernée. Nous parlerons donc de :

- Gap poloïdal US (DS) pour désigner la surface dans le gap situé du côté US (DS) de la tuile.
- Gap toroïdal HFS (LFS) pour désigner la surface dans le gap situé du côté HFS (LFS) de la tuile.

Nous allons nous intéresser en premier lieu aux analyses effectuées sur les tops des tuiles, puis aux analyses effectuées sur les gaps.

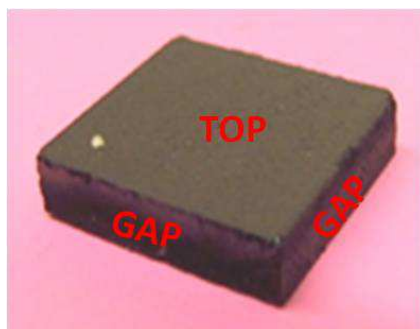


Figure 3.2 : Photographie de la tuile F27T10

2 Tops des tuiles de TS

2.1 Tuiles érodées

2.1.1 Porosité

Les tops des tuiles érodées présentent une surface lissée par l'érosion (figures 3.3 à 3.8). Il n'y a aucun dépôt visible sur la surface, et la structure du CFC est bien visible. Nous pouvons ainsi distinguer les bundles de fibres parallèles ou perpendiculaires à la surface (figure 3.5). La section des fibres est circulaire, et nous retrouvons bien le diamètre de 7 μm des fibres ex-PAN du N11-92 (figure 3.6). Nous nous sommes essentiellement focalisés sur l'étude des régions où les fibres sont perpendiculaires à la surface.

La figure 3.5 montre l'existence de dépôt à l'intérieur d'une macroporosité. Par analyse en EDS, nous avons vu que ces dépôts sont constitués de carbone. L'analyse en microspectrométrie Raman a montré qu'il s'agit de carbone amorphe deutéré (co-dépôt) [1]. Il n'y a par contre apparemment pas de dépôt dans les porosités matricielles et de même la porosité interfaciale fibre/matrice est encore nettement visible (figure 3.6). Le remplissage des macroporosités par les dépôts est cependant variable selon les tuiles érodées. L'imagerie MEB des tops des tuiles F27T10, F27T14, F28T15, et F28T16 permet de rendre compte de l'évolution du remplissage des macroporosités quand on se déplace de HFS vers LFS le long de la même zone d'érosion. Si aucune macroporosité n'est totalement obstruée par le dépôt pour les tuiles F27T10 et F27T14, les premières macroporosités totalement obstruées apparaissent pour la tuile F28T15, et le nombre de macroporosités totalement obstruées augmente encore pour la tuile F28T16 (sans atteindre l'intégralité des macroporosités) (figures 3.7 et 3.8). Il faut noter que quelque soit l'état de remplissage des macroporosités, les porosités matricielles restent vides.

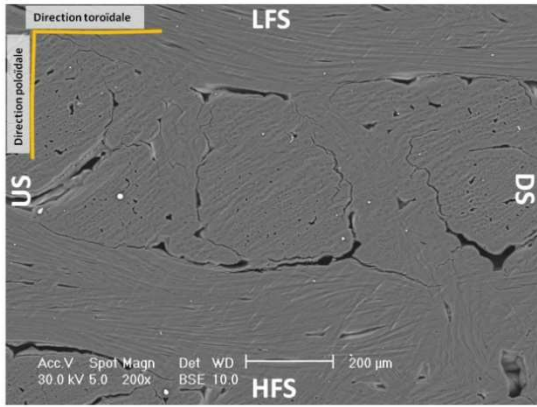


Figure 3.3 : Image MEB du top de la tuile F27T10

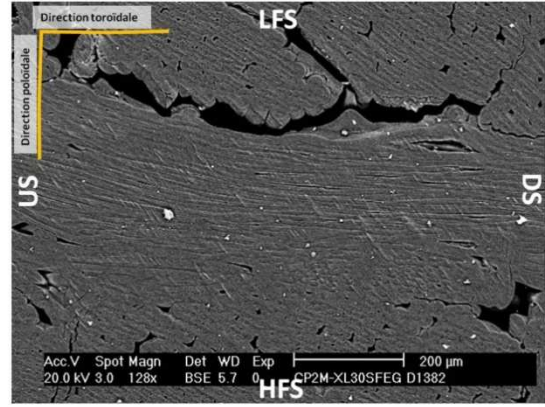


Figure 3.4 : Image MEB du top de la tuile F5T3

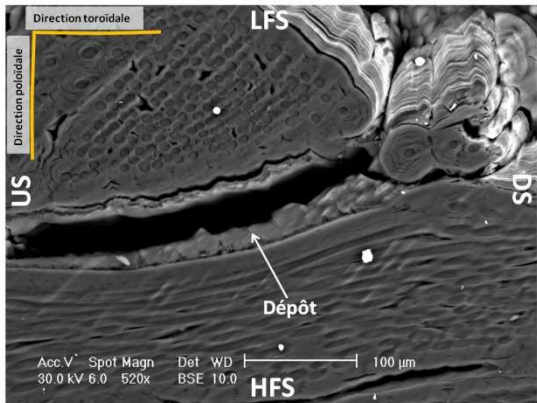


Figure 3.5 : Image MEB d'une macroporosité de la surface de la tuile F27T10

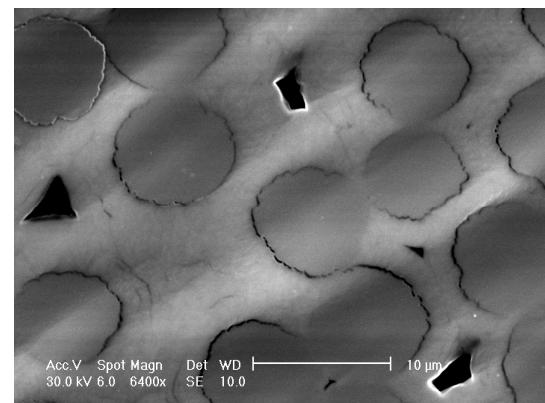


Figure 3.6 : Image MEB montrant les porosités matricielles   la surface de la tuile

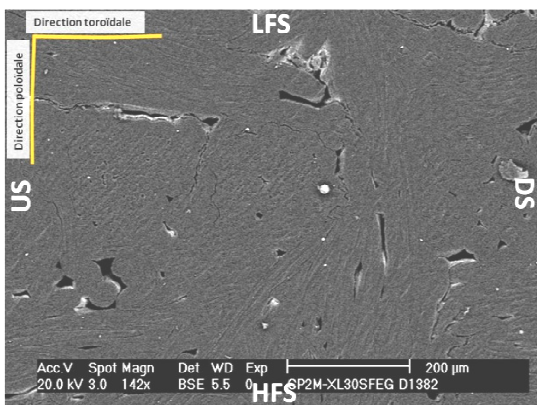


Figure 3.7 : Image MEB de la surface de la tuile F27T14

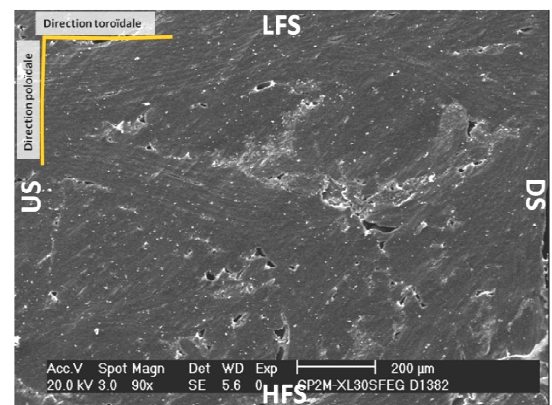


Figure 3.8 : Image MEB de la surface de la tuile F28T16

2.1.2 Erosion des fibres et de la matrice

Sur la figure 3.6, nous pouvons voir que les sections des fibres perpendiculaires à la surface apparaissent plus sombres que le reste de la surface. Un tel contraste de luminosité pourrait être dû à un contraste chimique, à un contraste de densité, ou à un contraste de topographie. Or, nous savons que fibres et matrice sont toutes deux graphitiques et que leurs densités sont proches. Il s'agit donc vraisemblablement d'un contraste topographique : les fibres sembleraient être plus érodées que la matrice. Pour compléter cette analyse, nous avons fait appel à des mesures en AFM (figure 3.9). Ces mesures montrent bien une érosion différentielle fibre/matrice : les sections de fibres se situent plus bas que la matrice environnante. Il semble donc que les fibres aient une tendance à être érodées plus rapidement que la matrice [2]. La différence de niveau entre la surface de la matrice et la section des fibres peut aller jusqu'à 500 nm. Cette visibilité de la structure du CFC, ainsi qu'une érosion différentielle fibre / matrice, sont un point commun de toutes les tuiles issues des zones érodées.

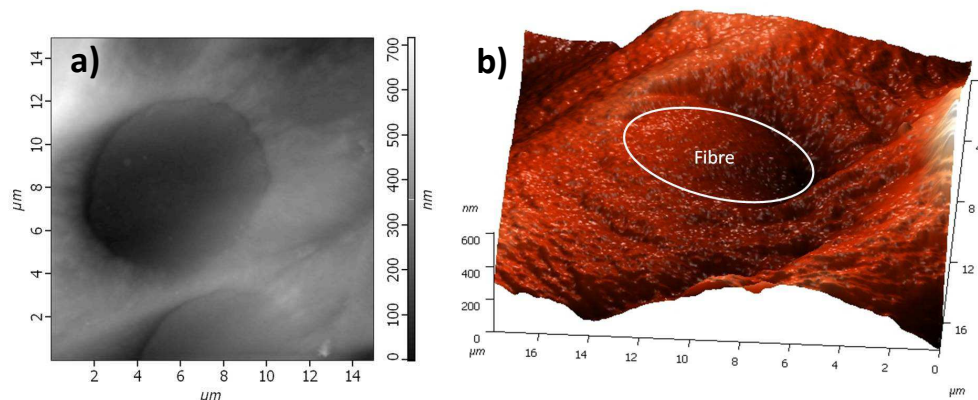


Figure 3.9 : (a) Imagerie en AFM de la surface de la tuile F27T10 (à gauche), montrant la différence de niveau entre les fibres et la matrice, et (b) reconstitution tridimensionnelle de la surface de la tuile à partir des mesures en AFM.

2.1.3 Poussières et impuretés

Sur les tuiles, nous avons également noté la présence de poussières, de dimension caractéristique de l'ordre de la dizaine de μm, réparties aléatoirement sur la surface de la tuile. L'analyse en EDS a montré que ces poussières sont composées de métaux : Fe, Cr, Ni (exemple sur la tuile F27T10 : figures 3.10 et 3.11). Ces éléments proviennent de l'acier inoxydable des parois métalliques de la chambre à vide de TS. Cas particulier, la surface de la tuile F1T4 présente de larges zones entièrement couvertes de dépôt métalliques (figure 3.12), de la même nature (Fe, Cr, Ni). Il est ici certain qu'un tel dépôt s'est déroulé lors des décharges plasma. Cette particularité de la tuile F1T4 peut être reliée au fait que cette tuile provient d'une zone érodée, mais est aussi très proche de la zone de tangence, c'est-à-dire la zone où les lignes de champ magnétique sont tangentes à la surface du LPT (zone repérée par un point rouge sur la figure 3.1).

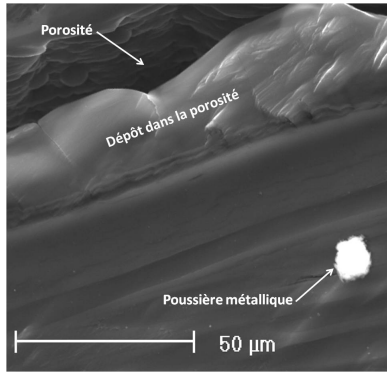


Figure 3.10 : Image MEB d'une poussière à la surface de la tuile F27T10

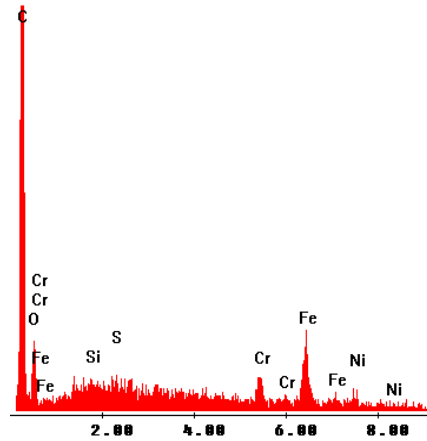


Figure 3.11 : Spectre en EDS réalisé sur la poussière repérée sur la figure 3.10

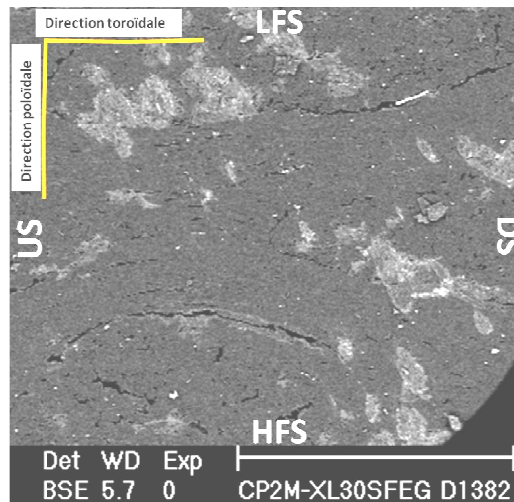


Figure 3.12 : Image MEB de la surface de la tuile F1T4, en détection BSE. Des tâches métalliques sont visibles (claires)

2.1.4 Microstructure

Nous allons maintenant nous intéresser à la microstructure de la surface des tuiles érodées. A l'aide du procédé FIB, nous avons découpé des lames minces à la surface de plusieurs tuiles érodées qui nous permettent d'analyser les premiers microns en profondeur. La figure 3.13 montre une lame mince lors de la phase de découpe sur la tuile F27T10. La couche claire que l'on aperçoit au dessus de la lame, d'épaisseur 1 μm environ, est la couche de platine que nous avons déposée afin de la protéger (cf chapitre 2). Nous pouvons voir également une ondulation en surface de la lame, montrant une fois encore la différence de niveau entre fibres et matrice.

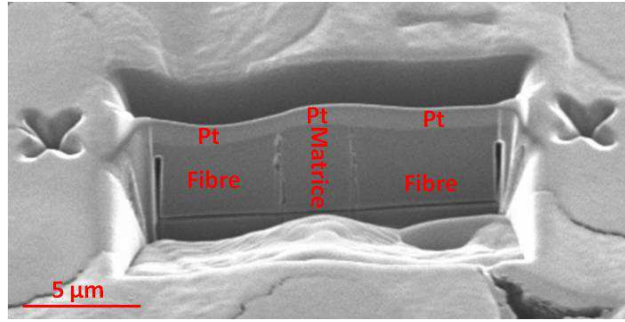


Figure 3.13 : Imagerie par ions, obtenue lors de la découpe d'une lame mince par FIB sur la surface de la tuile F27T10

Les figures 3.14 et 3.15 montrent cette même lame lors de l'observation en MET, sur une zone correspondant à une fibre et sur une zone correspondant à la matrice. Nous voyons la couche de platine déposée (en noir), clairement identifiable car le faisceau d'électrons du MET ne la traverse que difficilement (peu d'électrons transmis). Elle permet de localiser la surface de la tuile. En dessous de cette surface, la microstructure d'une fibre, avec des domaines graphitiques (en sombre) alignés le long de l'axe de la fibre, se distingue de celle de la matrice, pour laquelle les domaines n'ont pas d'orientation particulière.

Une couche de carbone amorphe, d'environ 30 nm d'épaisseur, se trouve à la surface, et ce aussi bien au-dessus des fibres qu'au-dessus de la matrice [3]. Nous avons également prélevé des lames à la surface d'autres tuiles érodées, comme la tuile F28T16 (qui provient de la même zone érodée que la tuile F27T10), et la tuile F5T3 qui provient d'une autre zone. Comme on peut le voir sur les figures 3.16 et 3.17, il y a également présence d'une couche de carbone amorphe à la surface de ces tuiles. L'ordre de grandeur de l'épaisseur de cette couche amorphe est toujours de 30 nm environ (± 10 nm), quelque soit la localisation de la tuile sur le LPT. Notons que la MET ne permet pas de dire si l'existence de cette couche de carbone amorphe provient d'un dépôt de carbone amorphe, ou bien résulte de l'amorphisation du matériau par les flux de particules incidents. Par ailleurs, on peut aussi noter que les observations en haute résolution ont montré que la structure graphitique au-delà de la couche amorphe n'était pas modifiée.

Enfin, nous avons regardé également en MET les porosités interfaciales, et nous pouvons voir sur les figures 3.18 et 3.19 qu'il y a présence de carbone amorphe dans ce type de porosité. Cette présence est visible jusqu'à une profondeur variable (de 1 μm jusqu'à 5 μm, soit toute la profondeur de la lame). La découpe par procédé FIB implique l'érosion de particules de la surface, et le dépôt dans ces porosités peut résulter du processus de découpe et non des décharges plasma. Ces dépôts ont été en effet observés également pour des lames vierges.

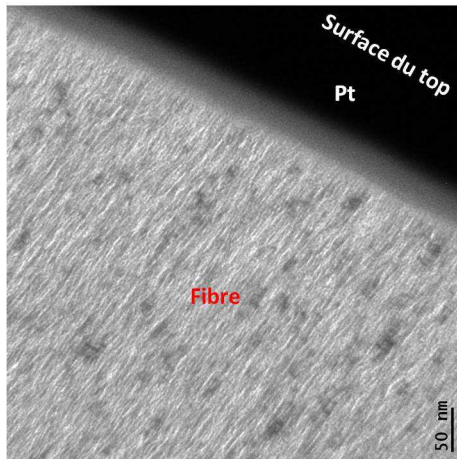


Figure 3.14 : Image MET d'une lame mince prélevée sur la surface de la tuile F27T10

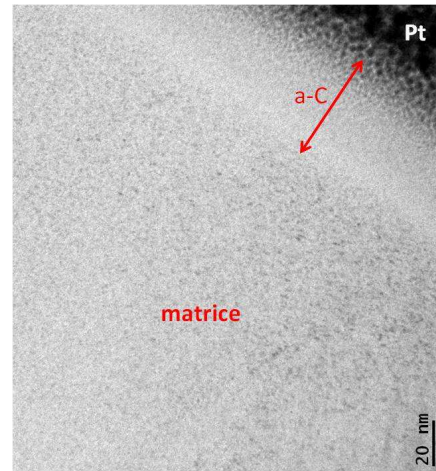


Figure 3.15 : Image MET effectué sur une lame mince prélevée à la surface de la tuile F27T10

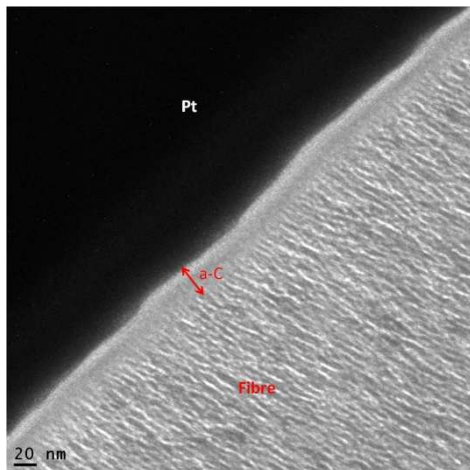


Figure 3.16 : Image MET d'une lame mince prélevée à la surface de la tuile F5T3

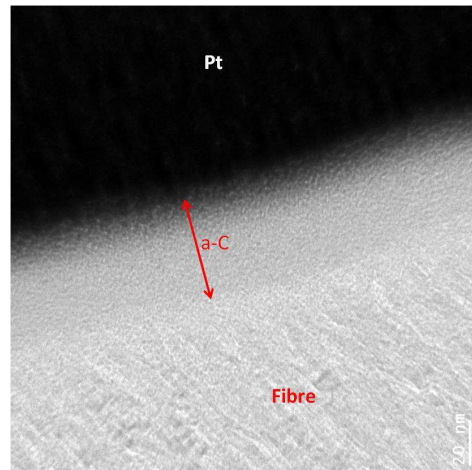


Figure 3.17 : Image MET d'une lame mince prélevée à la surface de la tuile F28T16

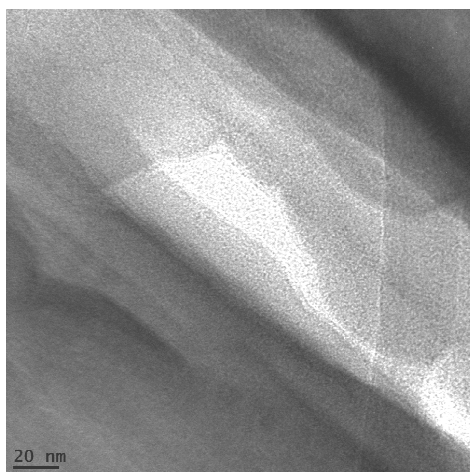


Figure 3.18 : Image MET d'une porosité interfaciale (lame mince prélevée à la surface de la tuile F27T10)

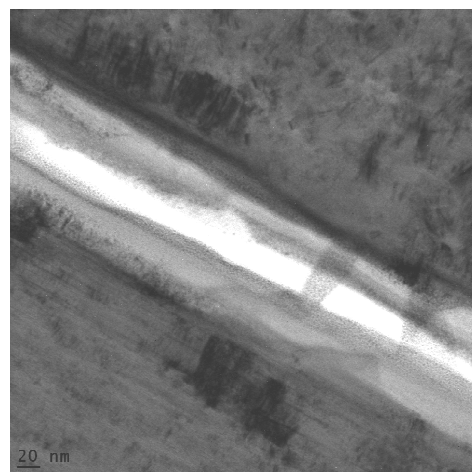


Figure 3.19 : Image MET d'une porosité interfaciale (lame mince prélevée à la surface de la tuile F5T3)

2.1.5 Striation de surface

Une autre signature typique pour les tops des tuiles érodées est la striation qui apparaît sur toute la surface des tuiles, sous forme de lignes obliques alternativement sombres et brillantes (figures 3.20 à 3.23). L'imagerie en SE et en BSE, ainsi qu'une analyse en EDS ciblée sur ces stries, montre qu'il ne s'agit pas d'un contraste chimique, mais bien d'un contraste de topographie de surface [2,4]. Nous avons analysé l'angle formé par la direction des stries et la direction toroïdale. Il est compris entre 30° et 50° mais il est difficile de conclure à une évolution régulière, par exemple en allant de HFS vers LFS, car sur une même tuile, un changement d'orientation de l'ordre de 15° peut être observé au passage d'une macroporosité (figures 3.20 et 3.21). Il semble que les stries soient plus visibles en centre de zone érodée (F27T10, F27T14, F5T3, F6T4) qu'en bord de zone (F28T15, F28T16) (figures 3.22 et 3.23). Elles ne sont même plus du tout observées sur la tuile F1T4.

Cependant, une variation plus radicale de l'orientation de la striation existe : comme nous le voyons sur la figure 3.25, elle est très différente pour les tuiles F27T10 et F5T3, appartenant à deux zones d'érosion différentes. Cette différence existe aussi pour l'intégralité des tuiles de ces deux zones : F27T10, F27T14, F28T15 et F28T16 d'un côté présentent la même orientation, et F5T3 et F6T4 présentent une orientation différente. On observe plus précisément une orientation symétrique de la striation par rapport à l'axe poloïdal, de part et d'autre de la zone de tangence. En effet, les 32 aiguilles correspondant à une partie de 20° du LPT, soit une période de la structure magnétique et des motifs observés (érosion / dépôt), nous pouvons estimer que les tuiles F1T4, F5T3 et F6T4, sont l'équivalent des tuiles F33T4, F37T3 et F38T4 : soit des tuiles symétriques aux tuiles F27T10, F27T14, F28T15 et F28T16 par rapport au point de tangence (localisé en \approx F33T6), comme indiqué sur la figure 3.24.

Une étude plus précise de la topographie de la striation a été menée au laboratoire par AFM [2]. On a ainsi accès à un balayage de la hauteur relative de la surface à une précision de l'ordre du nanomètre. Ces images ont été utilisées pour extraire des profils suivant des directions parallèles et perpendiculaires aux stries. Deux exemples de ces analyses sont montrés sur les figures 3.26 et 3.27 pour la tuile F27T10. Nous pouvons en déduire que la périodicité de la striation est de l'ordre de la dizaine de μm . La profondeur des stries est inférieure au μm , et de l'ordre de $600 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ (valeur moyennée sur l'ensemble des résultats). Lors de l'observation en AFM le long d'une strie, nous voyons se dessiner un profil de hauteur en dents de scie, ce qui est à relier à l'érosion différentielle fibre / matrice induisant un effet d'ombrage, confirmant ainsi l'observation faite en MEB (ce point sera discuté dans le chapitre 4 paragraphe 2.1.2)

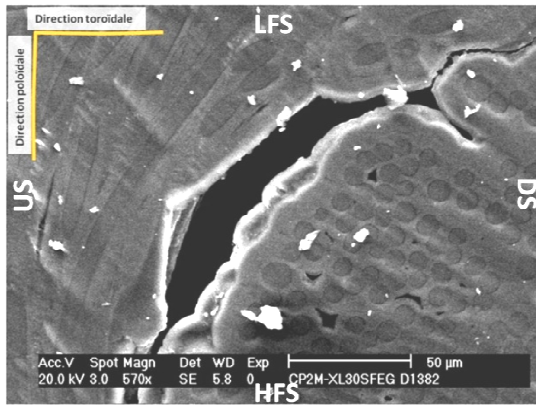


Figure 3.20 : Image MEB de la surface de la tuile F5T3

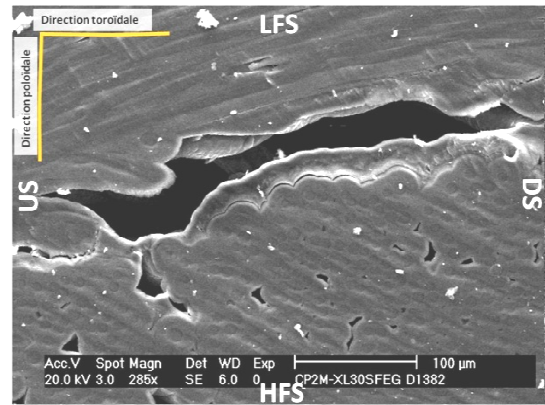


Figure 3.21 : Image MEB de la surface de la tuile F5T3

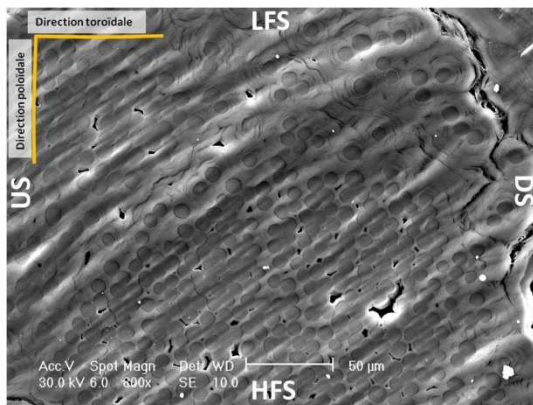


Figure 3.22 : Image MEB de la surface de la tuile F27T10

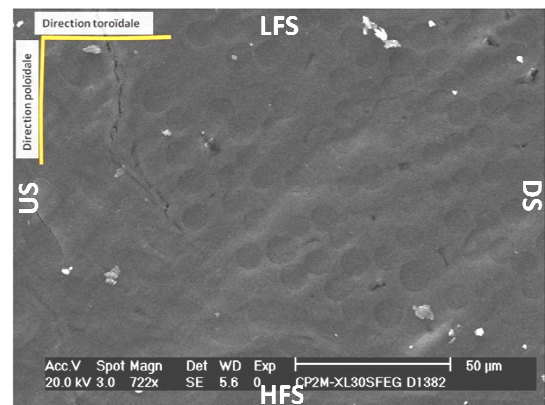


Figure 3.23 : Image MEB de la surface de la tuile F28T16

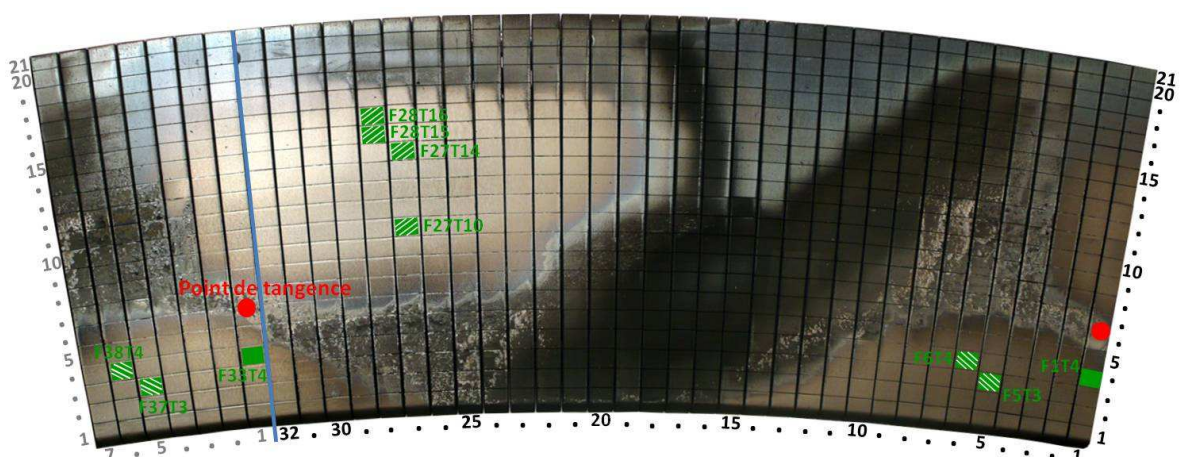


Figure 3.24 : Secteur du LPT de TS analysé pour DITS, sur lequel ont été localisées les tuiles érodées, ainsi que les tuiles F33T4 et F37T3, symétriques des tuiles F1T4, F5T3 et F6T4. La direction des stries est notifiée par les hachures sur les tuiles

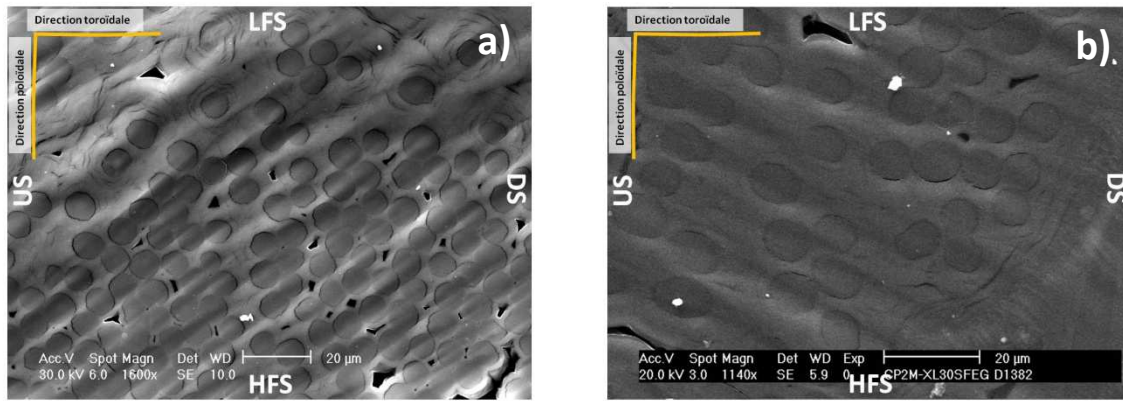


Figure 3.25 : Images MEB montrant la striation sur la surface des tuiles érodées, (a) pour la tuile F27T10, (b) pour la tuile F5T3

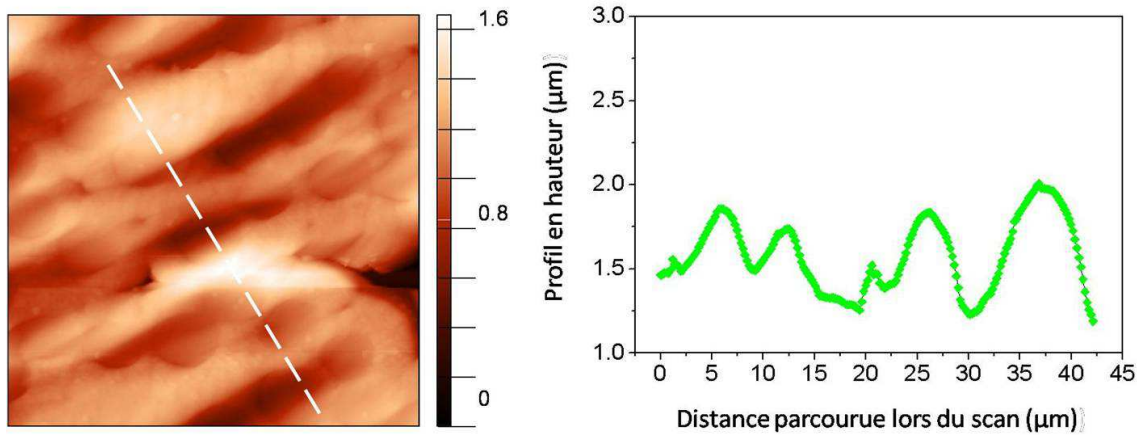


Figure 3.26 : Imagerie AFM de la surface de la tuile F27T10 et profil en hauteur de la surface réalisé perpendiculairement aux stries (trait en pointillés)

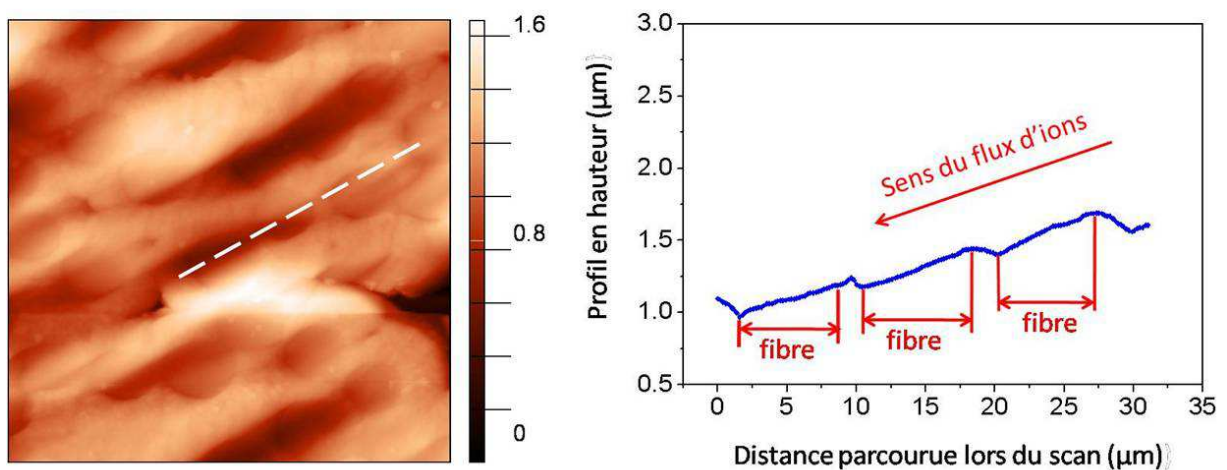


Figure 3.27 : Imagerie AFM de la surface de la tuile F27T10 et profil en hauteur de la surface réalisé le long d'une strie (trait en pointillés)

En résumé, les caractéristiques principales de la topographie des tuiles érodées sont :

- Surface lissée par l'érosion,
- Absence de dépôt, excepté dans les macroporosités dont le remplissage peut varier,
- Présence d'une striation périodique (10 μm) et peu profonde (600 nm),
- Présence d'une mince couche (30 nm environ) de carbone amorphe en surface.

Des analyses supplémentaires, en microspectrométrie Raman notamment, ont été effectuées sur les tuiles afin de compléter cette description. Ces analyses seront présentées et utilisées dans le chapitre 4.

2.2 Tuiles de dépôt épais

La topographie des dépôts est illustrée par les figures 3.28 et 3.29. Nous y voyons clairement un dépôt en forme de pointes, de dimension de l'ordre de la centaine de microns (de 100 μm à 400 μm). Ces pointes sont toutes alignées dans la direction poloidale et dirigées vers le côté LFS du LPT et leur surface est lisse [3]. L'adhérence des dépôts est très faible et une partie importante s'est détachée de la surface (*flaking*), soit lors de chocs thermiques pendant des décharges plasmas, soit lors de la manipulation post-mortem de ces tuiles. En effet, les observations faites lors des décharges plasma de la campagne DITS ont montré qu'une grande partie des disruptions était due à l'éjection de dépôts carbonés dans le plasma, et que ces dépôts étaient éjectés des zones de dépôt épais. La figure 3.30 montre une zone de la tuile F28T5, où des dépôts ont été éjectés de la surface, laissant entrevoir des couches de dépôts plus anciens.

La figure 3.31 est une image en BSE d'une zone de la surface de la tuile F28T5. Les zones claires correspondent à des dépôts métalliques. Ces zones de dépôt peuvent atteindre plusieurs centaines de μm^2 , répartis sur toute la surface, formant des couches alternant avec les couches de dépôts carbonés. Ces dépôts sont constitués de Fe, Cr, et Ni (constituants de l'acier des parois) comme nous le voyons sur l'analyse EDS (figure 3.32) effectuée sur les dépôts observés sur la figure 3.32.

La découpe FIB d'une lame mince dans une pointe du dépôt du top de la tuile F28T5 et son observation en MET montre que le dépôt est constitué de carbone amorphe (figure 3.33) [5]. Aucune porosité n'a été observée sur cette lame. L'épaisseur de dépôt peut être estimée en observant ce dépôt par la tranche, comme nous le voyons sur la figure 3.34 pour la tuile F27T5 grâce au détachement d'une partie du dépôt. Elle est dans ce cas de l'ordre de 400 $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$.

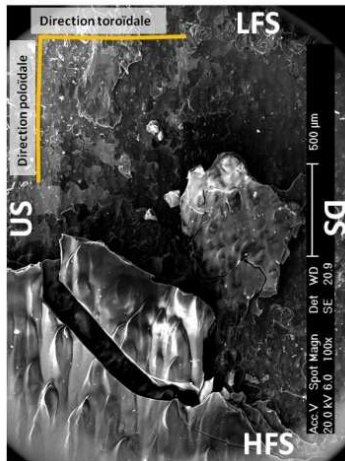


Figure 3.28 : Image MEB de la surface de la tuile F27T5

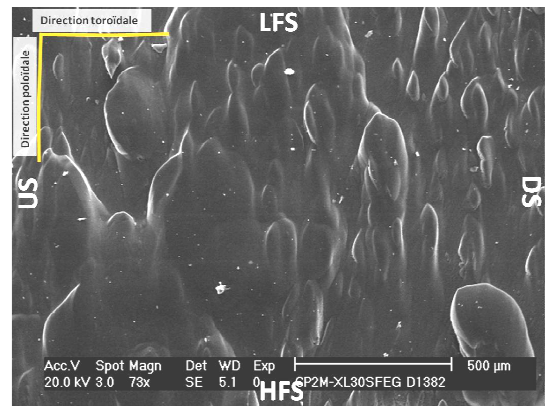


Figure 3.29 : Image MEB de la surface de la tuile F28T5

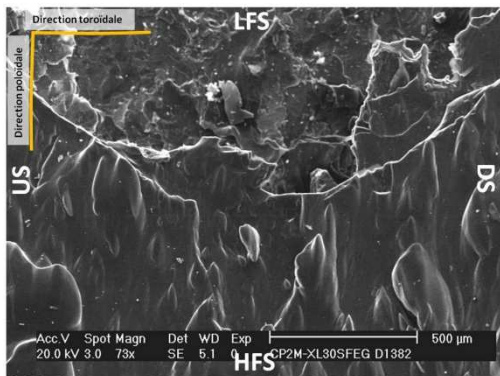


Figure 3.30 : Image MEB de la surface de la tuile F28T5

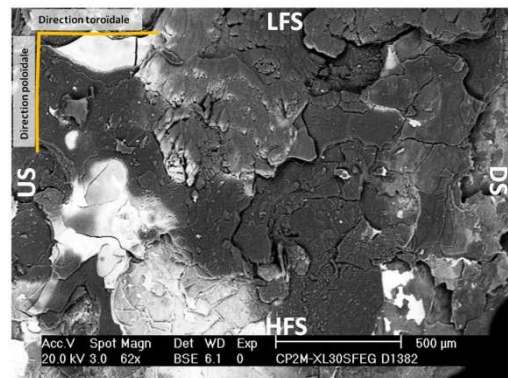


Figure 3.31 : Image MEB / BSE de la surface de la tuile F28T5, montrant les dépôts métalliques

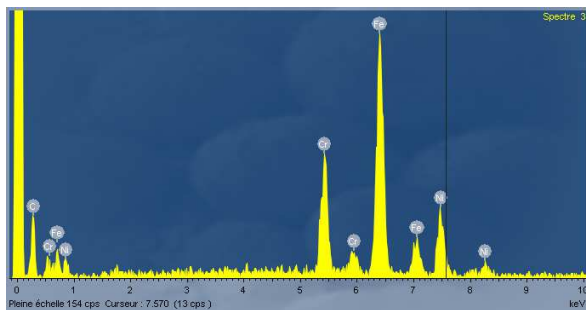


Figure 3.32 : Spectre EDS réalisé sur les dépôts métalliques à la surface de la tuile F28T5

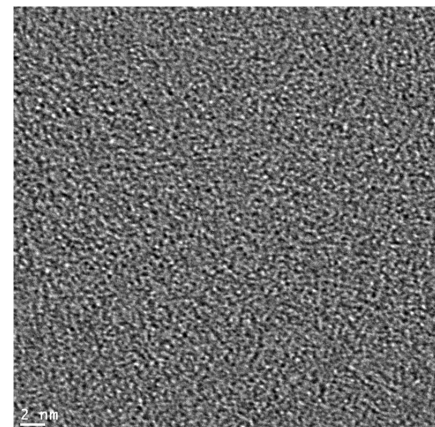


Figure 3.33 : Image MET de la microstructure des dépôts présents à la surface de la tuile F28T5

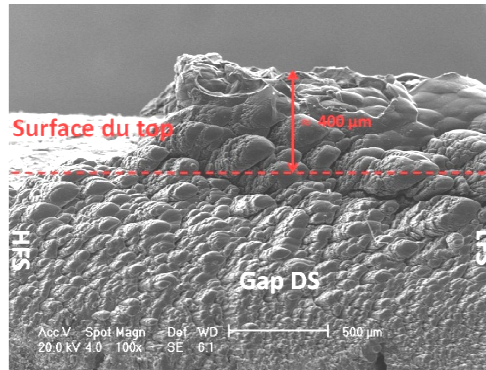


Figure 3.34 : Image MEB du gap DS de la tuile F27T5, montrant le dépôt du top en partie détaché

En résumé, les caractéristiques principales de la topographie de surface des tuiles de dépôt épais sont :

- Un dépôt en couches, d'une à plusieurs centaines de microns d'épaisseur totale, peu adhérent.
- Un dépôt en forme de pointes, lisses, dirigées vers LFS, de dimension allant de 100 à 400 μm .
- La présence de couches de dépôts métalliques (Fe, Cr, Ni).
- Une microstructure de carbone amorphe.

2.3 Tuiles de dépôt fin

Les tuiles de dépôt fin présentent des dépôts en forme de pointes (figures 3.36 et 3.37). Ces dépôts sont adhérents (pas de flaking observé). La surface des tuiles présente de larges porosités, non obstruées de dépôt. Cependant, selon la localisation de la tuile, les caractéristiques de ces pointes peuvent être différentes. La tuile F17T7 présente un dépôt de topographie « gaufrée » (figure 3.38), avec présence de pointes peu développées, de dimension au maximum de l'ordre de la dizaine de microns. La direction des pointes est oblique, principalement vers le côté LFS avec une inclinaison vers le côté DS (figure 3.36). A un niveau de grandissement supérieur, la structure de ces pointes fait apparaître une alternance de « tuiles » d'épaisseur nanométrique (figure 3.40), suggérant une porosité importante. La tuile F10T10 présente une topographie de pointes de dimension plus importante (de l'ordre de la centaine de μm), toutes dirigées vers le côté LFS (figure 3.37). La structure des pointes est dendritique et rugueuse à la base, puis davantage lissée vers le sommet (figure 3.41).

L'épaisseur de ce dépôt (environ 100 μm) a pu être mesurée par observation en MEB du dépôt par la tranche, après avoir découpé la tuile à l'aide d'une scie à fil diamant, selon la direction toroïdale (figure 3.39).

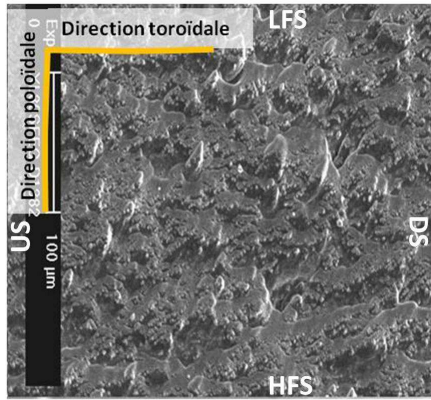


Figure 3.36 : Image MEB du top de la tuile F17T7

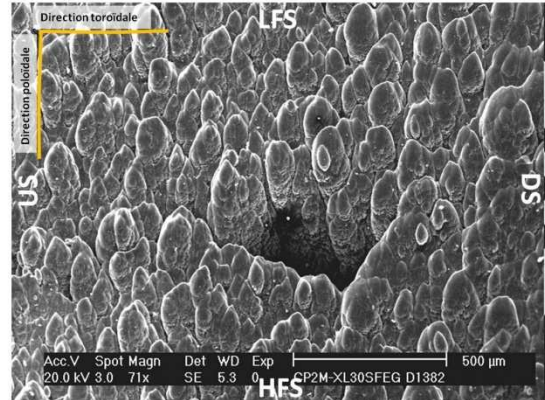


Figure 3.37 : Image MEB du top de la tuile F10T10

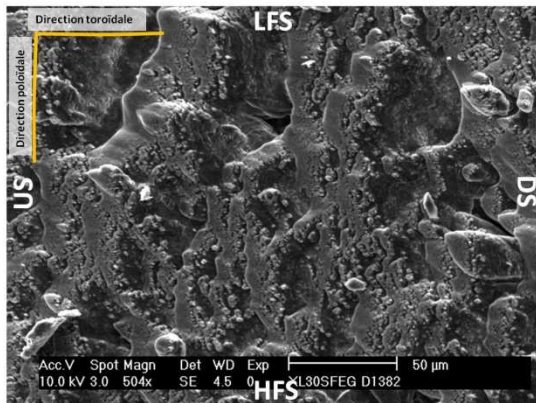


Figure 3.38 : Image MEB du top de la tuile F17T7

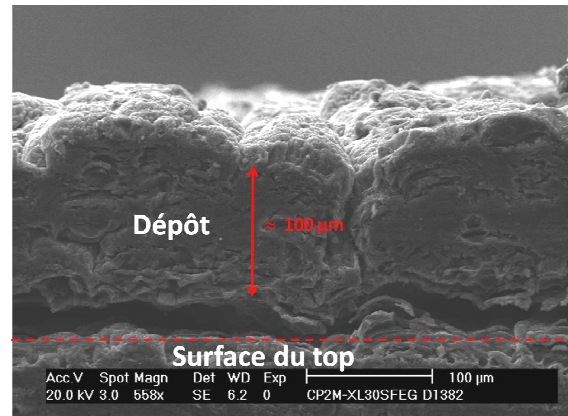


Figure 3.39 : Image MEB du dépôt présent sur le top de la tuile F10T10, vu depuis la tranche de la tuile

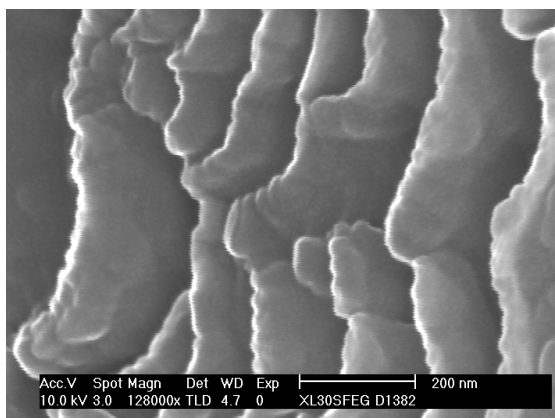


Figure 3.40 : Image MEB de la structure des dépôts à la surface de la tuile F17T7

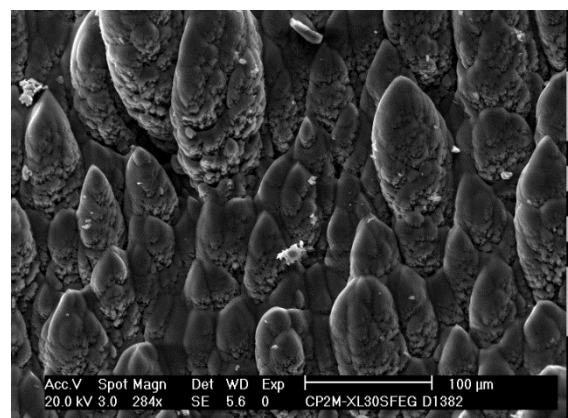


Figure 3.41 : Image MEB de la structure des dépôts à la surface de la tuile F10T10

Nous n'avons pas observé de dépôts métalliques sur ces deux tuiles. Comme dans le cas des tuiles érodées, il y a seulement présence de poussières micrométriques (Fe, Cr, Ni), réparties aléatoirement sur la surface des tuiles.

La tuile F28T20 présente une topographie différente des deux tuiles précédentes (figure 3.42), notamment à cause de l'existence de zones distinctes. Il y a des zones sans dépôt, pour lesquelles la structure du CFC (bundles de fibres) est visible (figure 3.43), et des zones avec pointes (figure 3.44). Ces pointes sont lisses, de dimension de l'ordre de la dizaine de microns, et orientées à environ 45° par rapport à la direction toroïdale. Il y a du dépôt dans toutes les macroporosités présentes à la surface de cette tuile, et certaines sont totalement obstruées par le dépôt (comme dans le cas de la tuile F28T16) (figure 3.45). Ce dépôt prend parfois la forme de pointes, rugueuses, en « grappes », avec une base de structure dendritique (figure 3.46). L'imagerie BSE montre que les dépôts métalliques, visibles dans les zones claires de la figure, sont très présents et recouvrent la quasi-intégralité de la surface de la tuile (figure 3.47).

La microstructure des dépôts a été étudiée dans le cas de la tuile F17T7 à l'aide d'une lame FIB prélevée sur le top. L'observation MET montre que le dépôt est particulièrement poreux (figures 3.48 et 3.49), avec des pores de dimensions de l'ordre de la centaine de nm. Une couche incluant du bore a été repérée (analyse en EDS, figure 3.50) dans la lame. Cette couche de bore permet de repérer la boronisation ayant marqué le début de la campagne DITS (cf introduction). Nous en déduisons une mesure de l'épaisseur de dépôt dû à DITS : $2,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Pour toutes les tuiles analysées, il s'agit de la seule lame FIB pour laquelle la couche de bore a pu être repérée. Des mesures en haute résolution ont montré que la structure du carbone était amorphe.

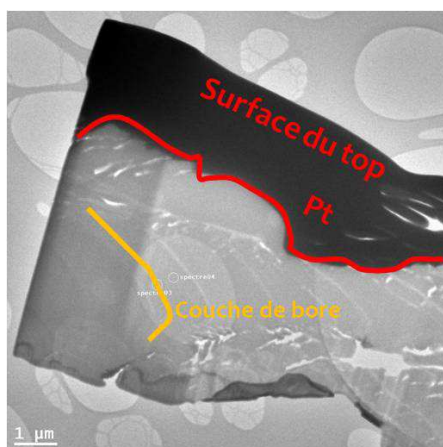


Figure 3.48 : Image MET d'une lame mince prélevée à la surface de la tuile F17T7

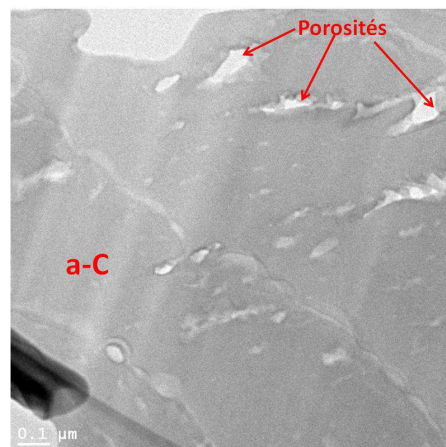


Figure 3.49 : Image MET, détail de la figure 3.48

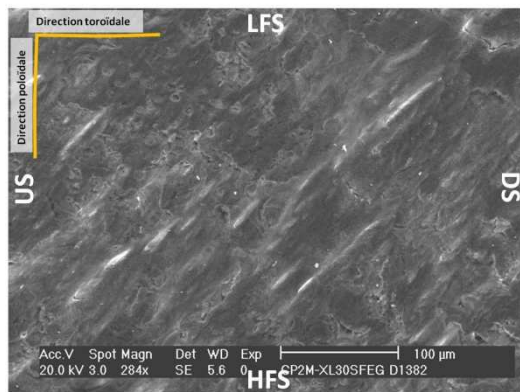


Figure 3.42 : Image MEB de la surface de la tuile F28T20

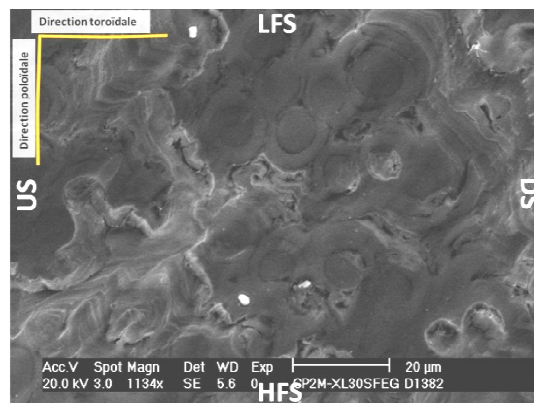


Figure 3.43 : Image MEB du CFC visible à la surface de la tuile F28T20

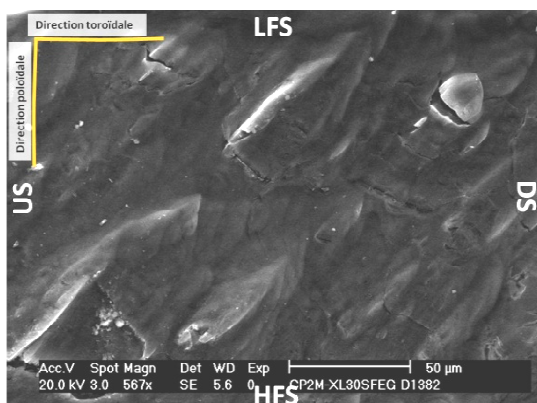


Figure 3.44 : Image MEB des dépôts en forme de points à la surface de la tuile F28T20

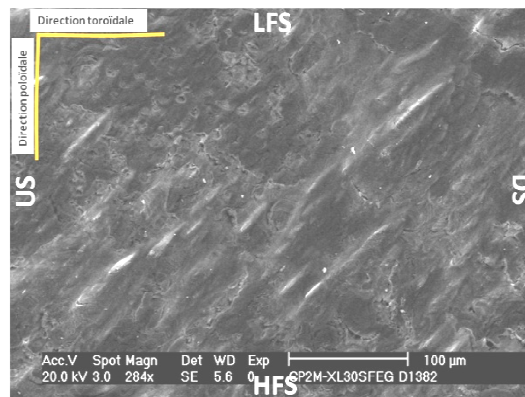


Figure 3.45 : Image MEB des dépôts présents dans les macroporosités en surface de la tuile F28T20

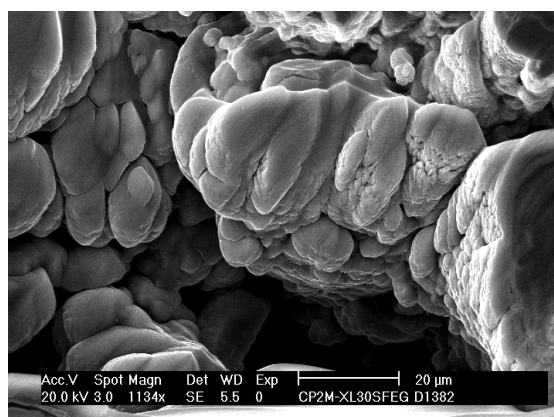


Figure 3.46 : Image MEB des dépôts présents dans les macroporosités en surface de la tuile F28T20

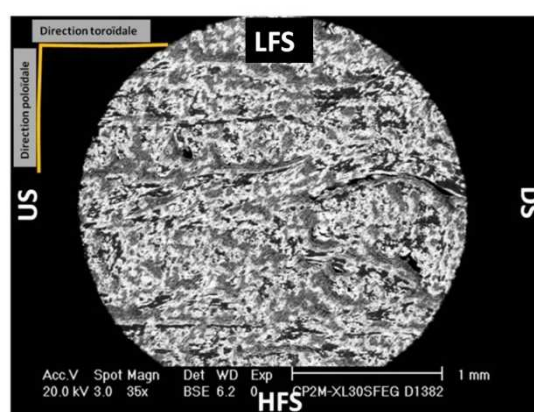


Figure 3.47 : Image MEB / BSE de la surface de la tuile F28T20

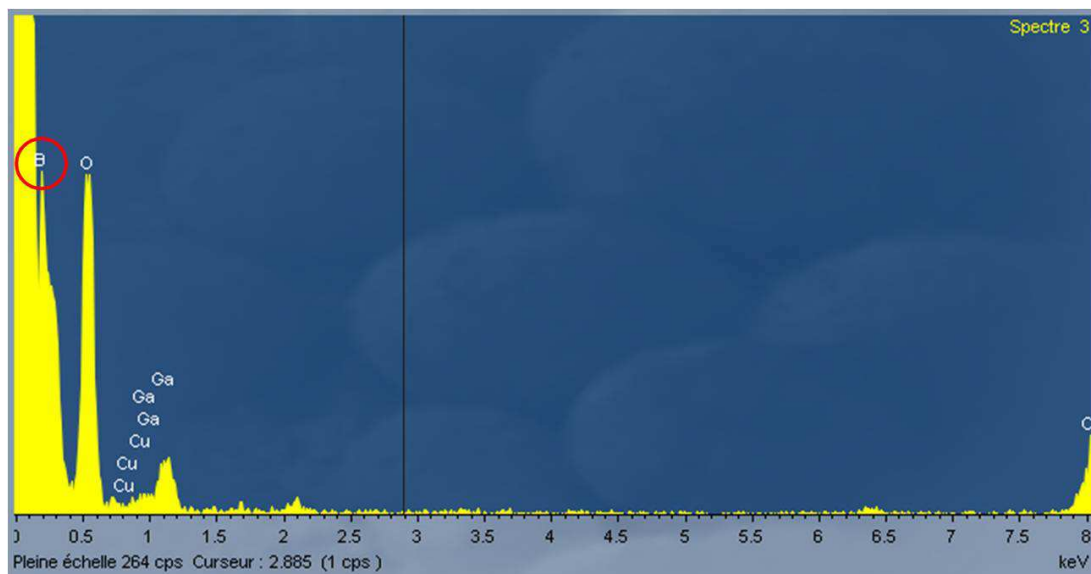


Figure 3.50 : Spectre EDS issu d'une analyse effectuée sur une lame mince prélevée à la surface de la tuile F17T7 (analyse ciblée sur la couche surlignée sur la figure 3.44)

En résumé, les caractéristiques principales de la topographie de surface des tuiles de dépôt fin sont :

- Hétérogénéité de la topographie des tuiles selon leur zone de provenance
- Dépôt adhérent présentant des structures de pointes plus ou moins développées
- Orientation des pointes différente suivant la zone
- Présence de larges porosités ouvertes

D'autre part, même si nous continuerons à employer les termes « tuiles de dépôt fin » et « tuile de dépôt épais » pour désigner les zones de provenance de ces tuiles, il faut bien préciser, vu que certaines tuiles de dépôt fin possèdent sur leur top une couche de dépôt d'épaisseur de l'ordre de la centaine de μm (100 μm d'épaisseur mesurée sur F10T10), que la caractéristique permettant de distinguer tuiles de dépôt épais et tuiles de dépôt fin est au final l'adhérence du dépôt à la tuile (dépôt adhérent pour les tuiles de dépôt fin, peu adhérent pour les tuiles de dépôt épais), plutôt que son épaisseur.

3 Gaps des tuiles

3.1 Gaps poloidaux

3.1.1 Généralités

Les caractéristiques générales concernant la topographie et la microstructure des dépôts sur les gaps poloïdaux sont communes à tous les gaps observés, quelque soit la localisation de la tuile sur le LPT.

3.1.1.1 Topographie

On a observé que les dépôts sur les gaps poloïdaux présentaient toujours une topographie en forme de pointes et par ailleurs étaient toujours bien adhérents. Pour décrire la topographie typique de ces dépôts, nous utiliserons le gap DS de la tuile érodée F5T3. Une image de ce gap a été reconstituée à partir de plusieurs clichés en MEB (*scan* du gap, figure 3.51). La position en profondeur dans le gap est repérée par rapport au top, et est notée Δ . Δ varie donc de 0 (au niveau du top) à 6 mm (au niveau du bottom).

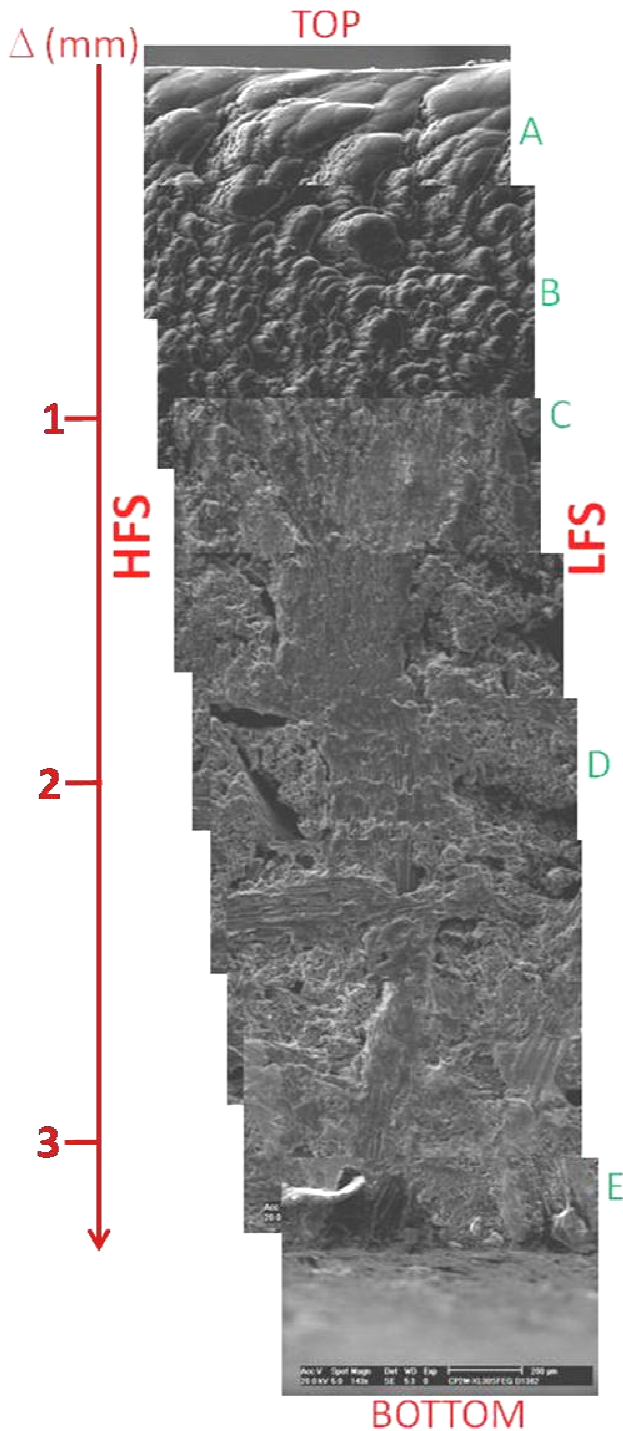


Figure 3.51 : Reconstitution (scan) du gap DS de la tuile F5T3 à partir d'images en MEB. La profondeur Δ dans le gap est indiquée en mm.

Près du top de la tuile (zone A), le dépôt prend la forme de pointes rugueuses, avec une base de structure dendritique (détaillée dans la figure 3.52). La dimension de ces pointes varie de $50 \mu\text{m}$ à $300 \mu\text{m}$. Ces pointes sont légèrement obliques, formant un angle de l'ordre de 10° avec l'arête de la tuile. Elles sont toujours dirigées vers le côté LFS.

La dimension des pointes décroît avec Δ [3], les pointes prenant alors une forme de colonnes, auxquelles on ne peut pas affecter une orientation (zone B). La base de ces colonnes possède toujours une structure dendritique. Le dépôt est encore épais à ce stade (on ne voit pas la surface du CFC).

Quand Δ augmente, on atteint par la suite une « limite de dépôt » (zone C). Il y a présence de colonnes de faible dimension ($< 10 \mu\text{m}$), ou de granules carbonées (dimension $\approx 5 \mu\text{m}$), mais on entrevoit à ce niveau les porosités de la structure du CFC. Au dessous de cette position, on estime qu'il n'y a plus de dépôt.

Dans la partie la plus profonde du gap ($\Delta > 3 \text{ mm}$, zone D), la surface de la tuile ne comprend plus de dépôt, on voit alors le matériau brut (CFC), avec les bundles de fibres et le maillage, ainsi que de larges macroporosités non obstruées de dépôt.

Au bas du gap (zone E), les effets de la soudure de la tuile sur l'aiguille sont visibles, sous la forme de cônes de $300 \mu\text{m}$ de hauteur sur $50 \mu\text{m}$ de largeur (procédé AMC[®], voir chapitre 2 paragraphe 6.3.3), creusés dans le CFC et remplis de métaux (Cu, Ti). Suite à la diffusion dans le matériau, on a observé ces métaux à plusieurs centaines de μm au dessus des cônes.

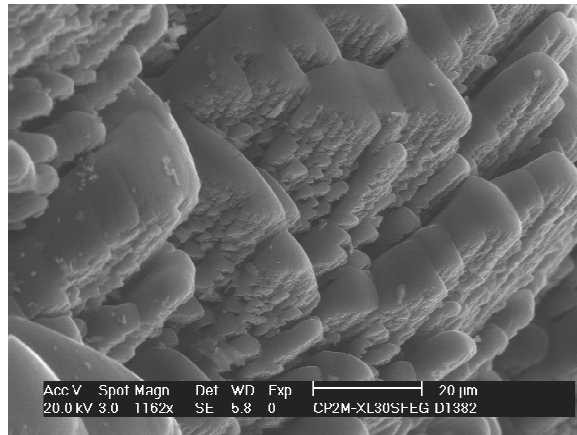


Figure 3.52 : Image MEB du gap DS de la tuile F5T3 : base dendritique des pointes

Les gaps poloïdaux US et DS d'une même tuile possèdent des dépôts très comparables. En particulier les pointes sont de façon analogue dirigées vers LFS (figures 3.53 et 3.54). Les épaisseurs de dépôt sur les deux gaps de la tuile sont également analogues, sauf dans le cas de la zone érodée pour les tuiles F27T14, F28T15, F28T16, et F1T4, et de la zone de dépôt fin exposée au plasma pour la tuile F28T20, pour lesquelles une asymétrie a été mesurée (voir 3.1.2.1).

D'autre part, comme le montrent les figures 3.54, 3.55 et 3.56, contrairement aux tops, les gaps poloïdaux sont remarquablement similaires pour les trois zones.

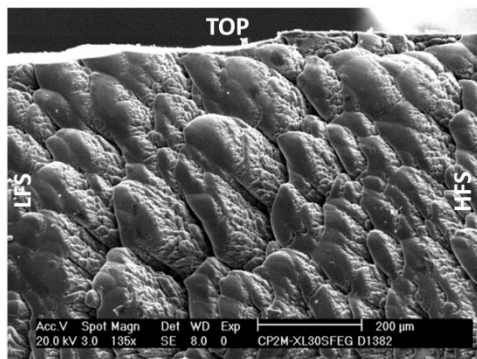


Figure 3.53 : Image MEB du dépôt dans le gap US de la tuile F27T10

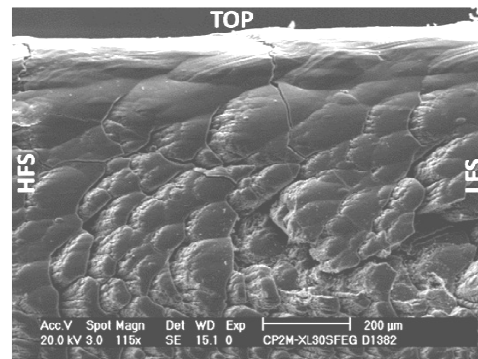


Figure 3.54 : Image MEB du dépôt dans le gap DS de la tuile F27T10

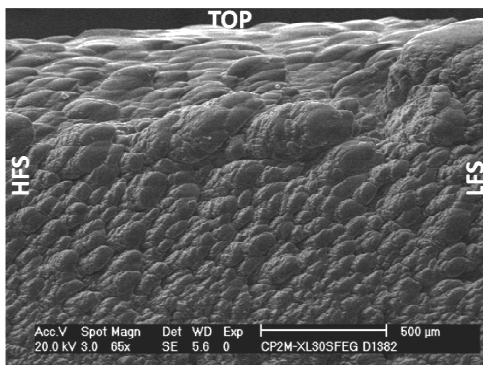


Figure 3.55 : Image MEB du dépôt dans le gap DS de la tuile F28T5

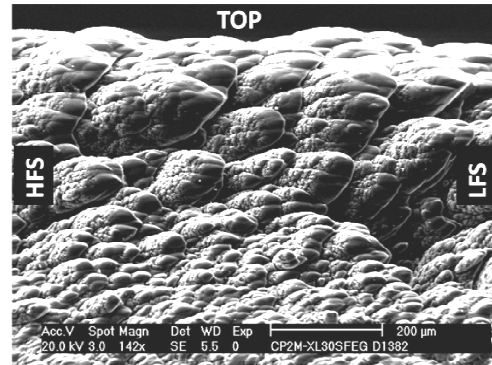


Figure 3.56 : Image MEB du dépôt dans le gap DS de la tuile F10T10

3.1.1.2 Dépôts métalliques

L'observation en détection BSE du gap DS de la tuile F5T3 montre une zone brillante (figure 3.57), correspondant à un dépôt de Fe, Cr et Ni (une analyse en EDS a été effectuée). La concentration de ces métaux n'est pas homogène sur toute la surface du gap et dépend de la profondeur dans le gap. On observe qu'il y a généralement davantage de métaux en dessous de la limite de dépôt. La figure 3.58 est une vue de dessus en MEB / BSE du top de la tuile montrant la frontière avec le gap DS, et on peut également observer la présence de métaux au niveau de l'arête du gap. Ces dépôts sont constitués de fer, chrome et nickel. De plus, les « lignes » formées par ces dépôts de métaux indiquent un dépôt par couche suggérant qu'il soit formé suite à certains événements particuliers comme des disruptions, dont la fréquence est variable (la distance séparant deux lignes métalliques étant variable).

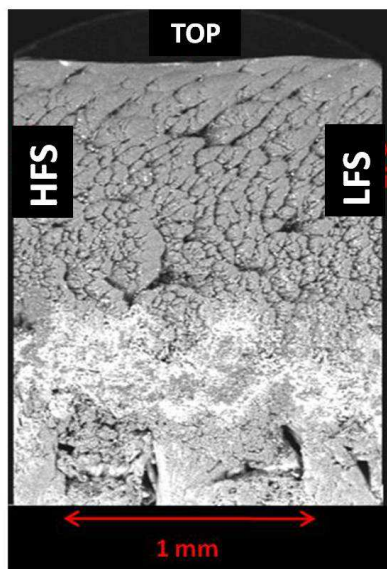


Figure 3.57 : Image MEB / BSE du gap DS de la tuile F5T3 : dépôt métallique

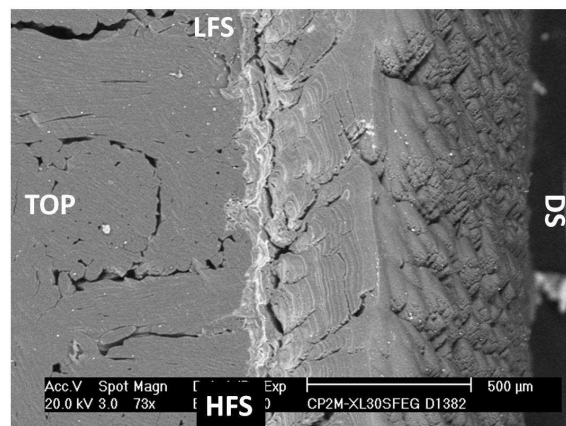


Figure 3.58 : Image MEB / BSE du dessus de la tuile F5T3 : frontière entre top et dépôts métalliques

3.1.1.3 Microstructure

La microstructure des dépôts a été analysée par MET et deux méthodes de préparation ont été utilisées : la découpe par FIB (lames minces), ou le grattage (poudres) (cf chapitre 2). Les figures 3.59 et 3.60 montrent des images des lames minces extraites du gap poloïdal US de la tuile F27T10 et DS de la tuile F5T3. Les deux lames présentent des porosités nanométriques. Une alternance de couches claires et de couches sombres apparaît, la largeur de ces couches pouvant varier de 50 à 200 nm, ainsi que des taches sombres correspondant à des nanoparticules métalliques (essentiellement Fe, Cr, Ni). L'aspect clair ou sombre de ces couches est dû à la structure du carbone : carbone amorphe pour les couches claires, structures

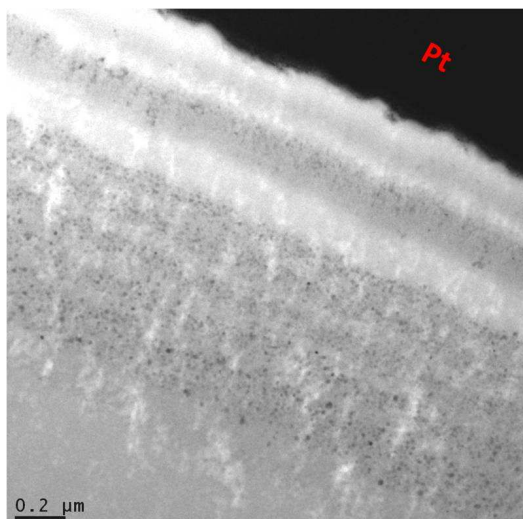


Figure 3.59 : Image MET d'une lame mince (gap US F27T10)

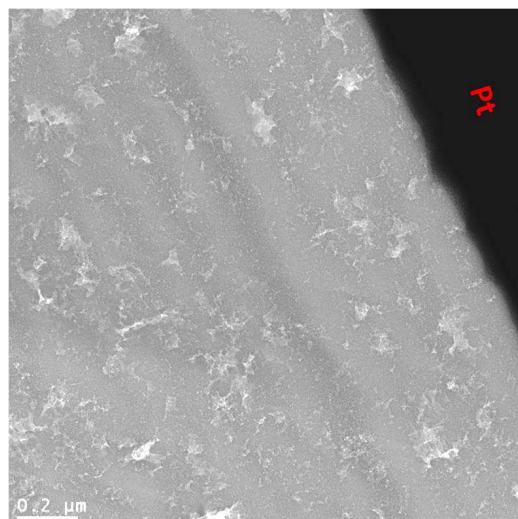


Figure 3.60 : Image MET d'une lame mince (gap DS F5T3)

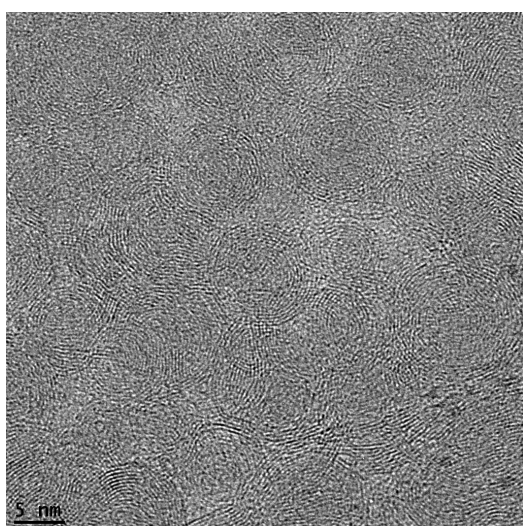


Figure 3.61 : Image MET/HR d'une lame mince (gap DS F27T10)

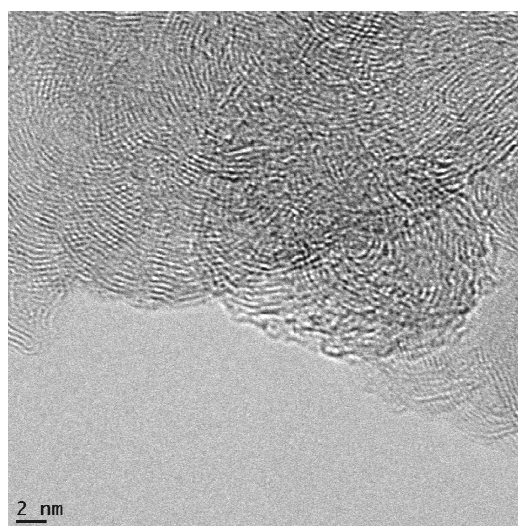


Figure 3.62 : Image MET/HR d'une poudre (gap US F27T5)

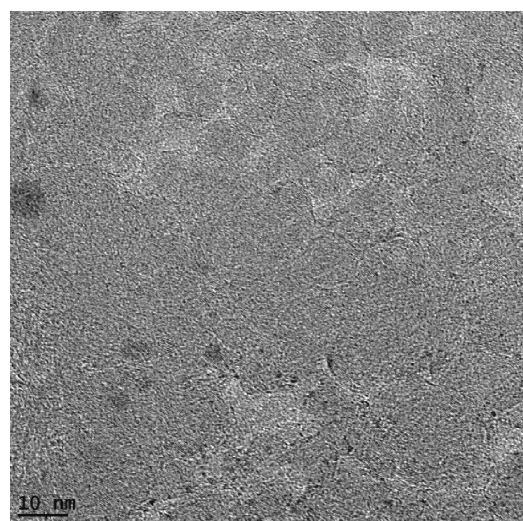


Figure 3.63 : Image MET/HR d'une lame mince (gap DS F27T10)

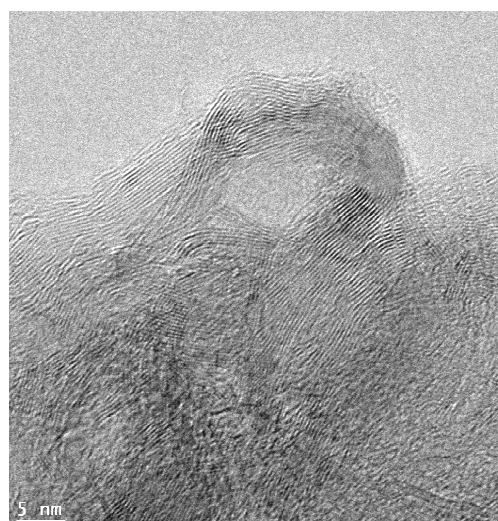


Figure 3.64 : Image MET d'une poudre (gap US F27T10)

graphitiques pour les couches sombres. A titre d'exemple, les figures 3.61 et 3.63 montrent la microstructure d'une couche sombre, indiquant clairement la présence de structures graphitiques sous forme de nanoparticules sphériques. L'observation de poudres en MET révèle également des structures graphitiques sous forme de rubans ou de nanoparticules sphériques (figures 3.62 et 3.64).

3.1.2 Mesures d'épaisseur de dépôt

L'estimation de l'épaisseur du dépôt a été obtenue par trois méthodes : mesure en vue de dessus (épaisseur maximale), mesure par la section après découpe, mesure à partir de la taille des pointes.

3.1.2.1 Epaisseur maximale de dépôt

La méthode la plus simple est l'observation en MEB du dépôt dans le gap par sa tranche par vue de dessus depuis le top. La figure 3.65 montre une image vue du dessus du dépôt du gap poloïdal DS de F5T3 à partir de laquelle nous pouvons estimer l'épaisseur pour le dépôt à environ $400 \mu\text{m} \pm 30 \mu\text{m}$. Cette épaisseur est donc l'épaisseur de dépôt en haut du gap et correspond à l'épaisseur maximale de dépôt.

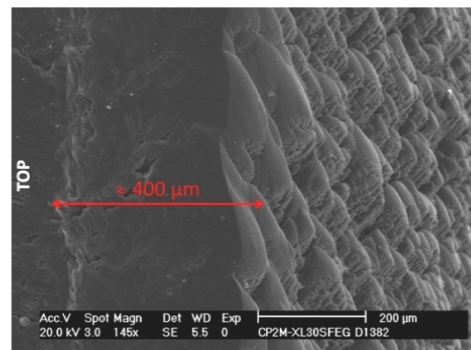


Figure 3.65 : Image MEB du dessus de la tuile F5T3 : mesure de l'épaisseur du dépôt dans le gap DS

Les mesures d'épaisseurs maximales et de profondeur de dépôt (mesurées à partir du scan vertical) sont résumées dans le tableau 3.1. Ces mesures montrent la similarité pour les gaps US et DS des tuiles de dépôt épais F27T5 et F28T5. Pour les tuiles de dépôt fin, les gaps sont également similaires dans le cas des deux tuiles ombrées (F10T10 et F17T7), la tuile présentant des dépôts plus épais sur le top (F10T10, cf 2.3) ayant aussi des dépôts plus épais dans les gaps. Par contre une nette asymétrie d'épaisseur de dépôt est observée pour la tuile F28T20, qui est dans une zone sous flux. Pour la zone érodée, la comparaison des mesures obtenues pour les tuiles F27T10, F27T14, F28T15 et F28T16 permet de caractériser l'évolution des dépôts quand on se déplace de HFS vers LFS, ou plus précisément quand on s'éloigne dans la SOL. Nous pouvons voir que l'épaisseur et la profondeur maximale de dépôt diminuent.

Tuiles	Épaisseur gap US (μm)	Épaisseur gap DS (μm)	Profondeur gap US (mm)	Profondeur gap DS (mm)
F27T10	500	500	1,0	1,1
F27T14	300	400	1,0	0,9
F28T15	250	400	0,75	0,7
F28T16	250	400	0,45	0,6
F1T4	620	1350	-	-
F5T3	500	400	1,2	1,2
F6T4	330	330	-	-
F10T10	200	200	0,05	0,05
F17T7	20	20	0,03	0,03
F28T20	50	200	1,0	1,0
F27T5	500	500	1,0	1,0
F28T5	500	500	1,0	1,0

Tableau 3.1 : Épaisseur et profondeur de dépôt pour gaps poloidaux observés

D'autre part, alors que les épaisseurs maximales de dépôt pour les gaps US et DS sont identiques pour la tuile F27T10, une asymétrie apparaît quand on se déplace de HFS vers LFS : l'épaisseur maximale de dépôt pour les gaps US diminue plus rapidement que pour les gaps DS. Alors que les tuiles F6T4 et F5T3 ont des caractéristiques voisines, la tuile F1T4, proche du point de tangence, présente des dépôts nettement plus épais. Notons que nous ne pouvons pas généraliser le comportement de l'épaisseur en fonction de la localisation pour toutes les zones du LPT, l'étude n'ayant pas été menée dans les zones de dépôt.

3.1.2.2 Profils en épaisseur de dépôt

Une deuxième méthode est de découper une tuile (voir figure 3.66) et d'observer en MEB la tranche du dépôt. Il faut protéger le dépôt afin d'éviter qu'il ne se détache de la tuile lors de la découpe : pour cela, on dépose une couche mince d'or (procédé similaire à la protection d'une surface avant une découpe FIB, voir chapitre 2). Puis la tuile est découpée à l'aide d'une scie à fil diamant et la tranche du dépôt observée en MEB. Les deux lignes limitant le dépôt (interface avec la tuile et interface avec l'air) sont ensuite digitalisées sur l'image MEB.

Ceci permet de tracer un profil d'épaisseur du dépôt en fonction de la profondeur dans le gap et d'avoir accès au volume de dépôt (par intégration du profil). Cette méthode, bien que longue à mettre en application, est efficace, mais nécessite qu'il n'y ait pas de flaking du dépôt et que l'interface entre tuile et dépôt soit la plus nette possible.

La figure 3.67 montre :

- a : une image de la tranche du dépôt du gap DS de la tuile F27T10 située dans une zone érodée, les limites du dépôt étant figurées par les lignes jaunes et vertes,
- b : le profil en épaisseur de dépôt, obtenu en mesurant, à profondeur donnée, la distance entre les 2 lignes.

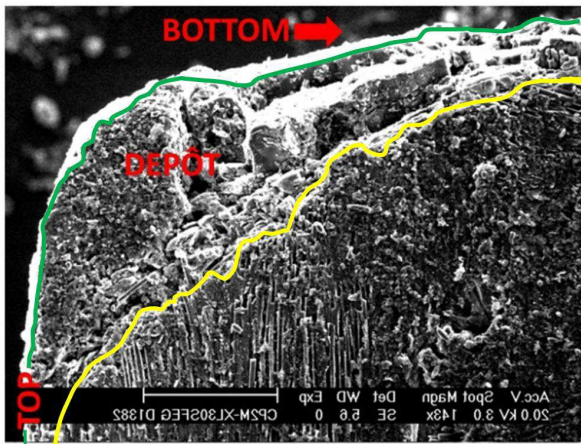


Figure 3.67.a : Image MEB de la tranche du dépôt du gap DS de la tuile F27T10

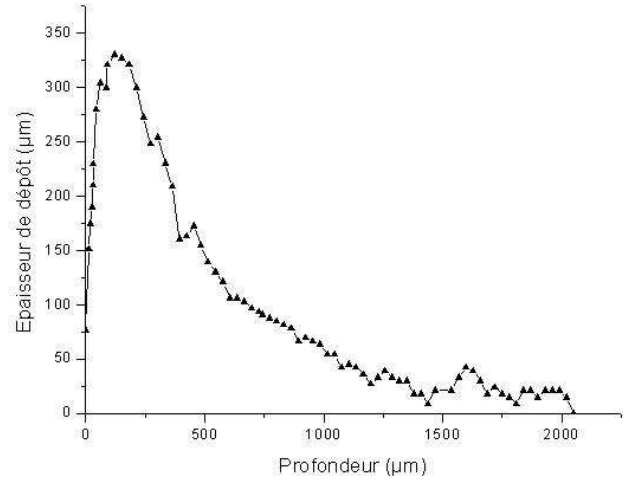


Figure 3.67.b : Profil en épaisseur de dépôt sur le gap DS de la tuile F27T10

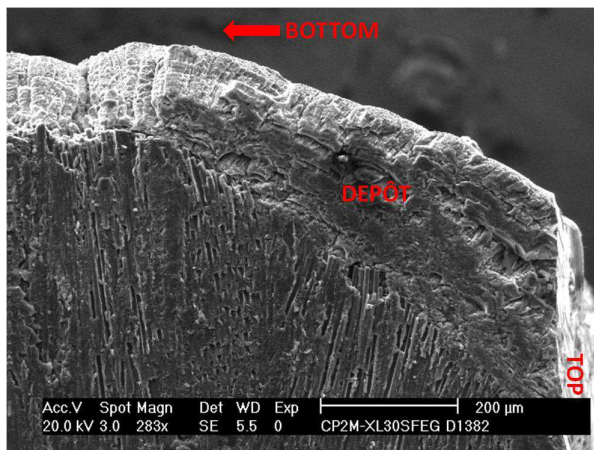


Figure 3.68.a : Image MEB de la tranche du dépôt du gap US de la tuile F27T10

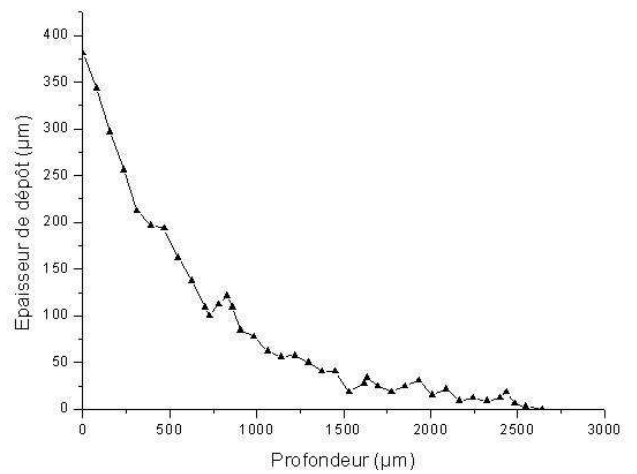


Figure 3.68.b : Profil en épaisseur de dépôt sur le gap US de la tuile F27T10

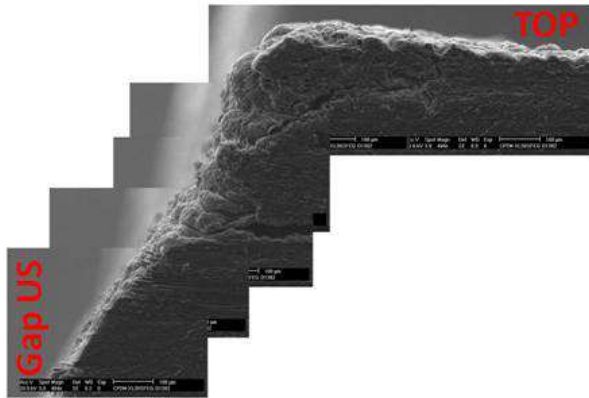


Figure 3.71.a : Image MEB de la tranche du dépôt du gap US de la tuile F10T10

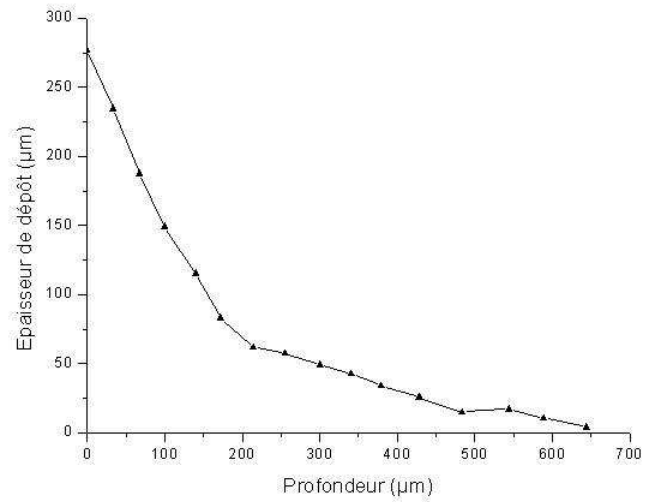


Figure 3.71.b : Profil en épaisseur de dépôt sur le gap US de la tuile F10T10

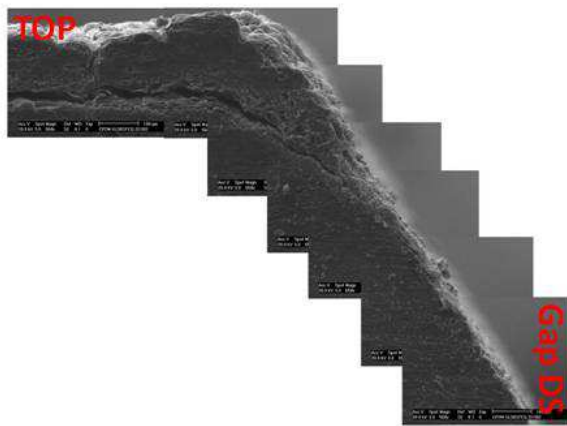


Figure 3.72.a : Image MEB de la tranche du dépôt du gap DS de la tuile F10T10

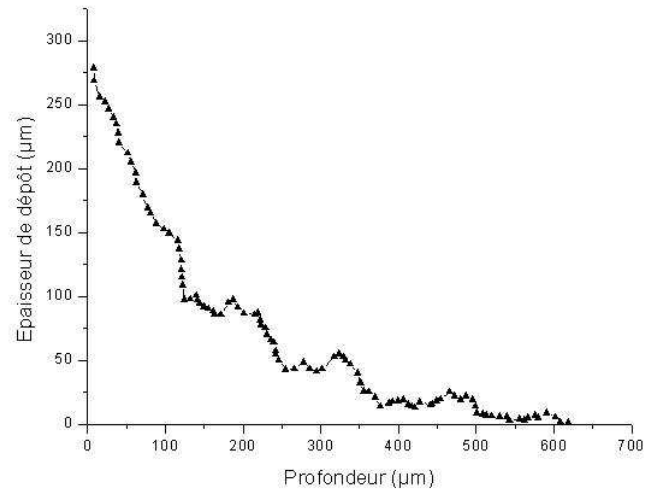


Figure 3.72.b : Profil en épaisseur de dépôt sur le gap DS de la tuile F10T10

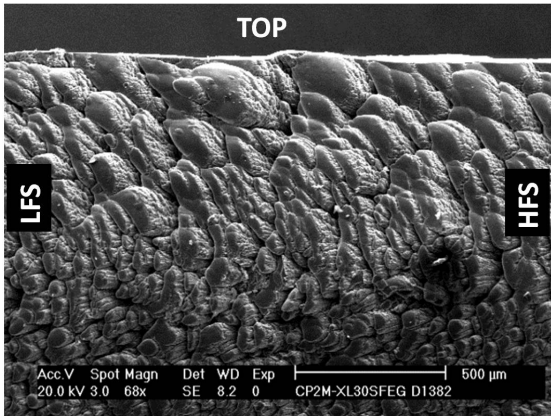


Figure 3.73 : Image MEB du gap US de la tuile F27T10

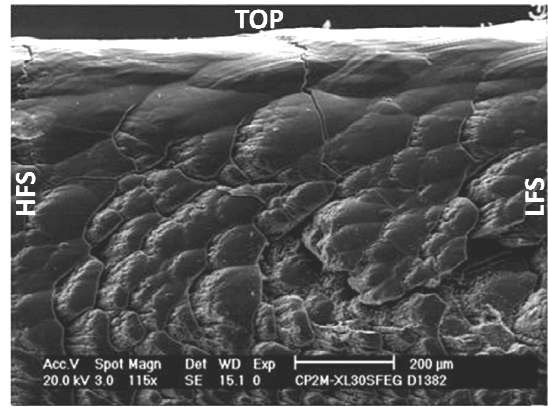


Figure 3.74 : Image MEB du gap DS de la tuile F27T10

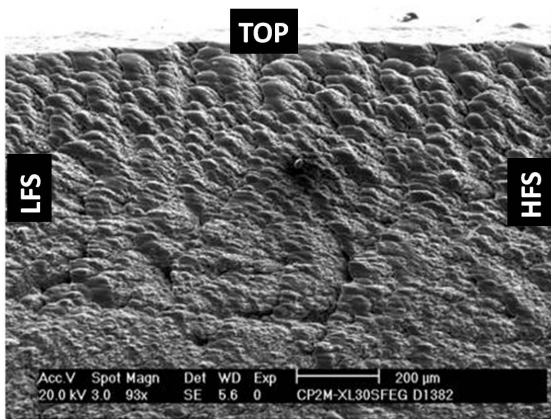


Figure 3.75 : Image MEB du gap US de la tuile F27T14

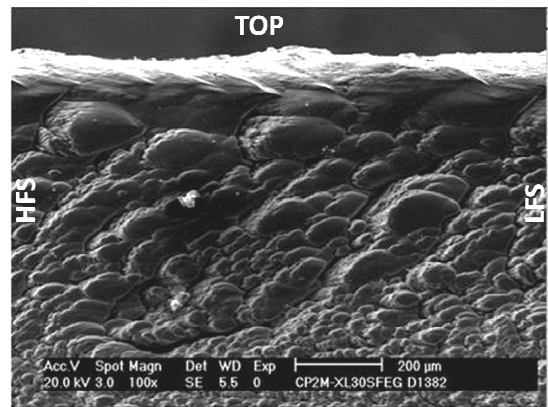


Figure 3.76 : Image MEB du gap DS de la tuile F27T14

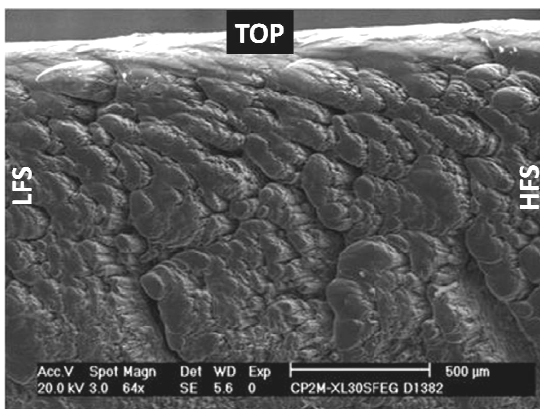


Figure 3.77 : Image MEB du gap US de la tuile F5T3

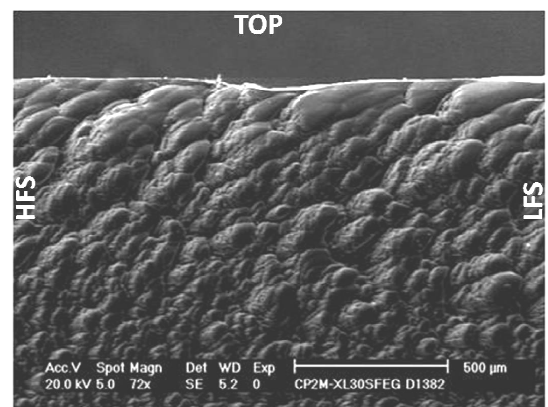


Figure 3.78 : Image MEB du gap DS de la tuile F5T3

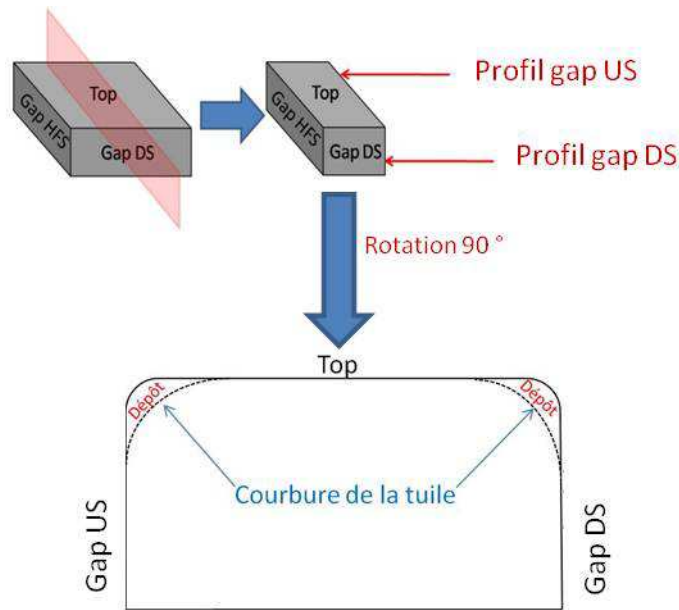


Figure 3.66 : Schéma de la tranche d'une tuile obtenue après découpe de la tuile selon la direction indiquée en rouge (figure en haut à gauche de ce schéma)

A partir de ces profils, on définira une limite de dépôt comme la profondeur de dépôt pour une épaisseur égale à 10 % de l'épaisseur maximale. Pour le gap DS de la tuile F27T10, la limite de dépôt sera donc de 1,1 mm.

De façon analogue, la figure 3.68 montre le gap US de la même tuile et les figures 3.69, 3.70, 3.71 et 3.72 montrent le même type d'analyse pour les tuiles F28T16 (zone érodée) et F10T10 (zone de dépôt fin). Nous pouvons remarquer que l'allure de la décroissance de l'épaisseur de dépôt avec Δ est comparable pour tous les gaps observés ici. Les accidents (bosses ou creux) observés pour les profils des dépôts des gaps US des tuiles F28T16 et F10T10 ne sont pas liés à l'historique du dépôt, mais à des défauts à la surface de la tuile ou à des incidents survenus lors de la découpe.

De plus, nous voyons qu'alors que pour le gap US l'épaisseur du dépôt est régulièrement décroissante (figure 3.68.b), nous pouvons remarquer que pour le gap DS l'épaisseur n'est pas monotone et passe par un maximum dans les 200 premiers microns (figure 3.67.b). Ceci est dû à la présence de dépôt sur le top de la tuile à proximité de l'arête et donne un aspect arrondi à l'arête. Par ailleurs, l'aspect des dépôts présente une différence notable pour les gaps US et DS, topographie rugueuse pour le gap US, topographie lisse pour le gap DS (figures 3.73 et 3.74). On a ainsi une association topographie rugueuse et arête anguleuse, topographie lisse et arête arrondie, pour chacun des bords de la tuile. Cette différence a été observée systématiquement pour les tuiles érodées F27T10, F27T14, F28T15 et F28T16 (figures 3.75 et 3.76 dans le cas de F27T14). De façon remarquable, pour les tuiles F5T3 (figures 3.77 et 3.78) et F6T4 situées dans une zone érodée de l'autre côté du point de tangence, c'est l'inverse qui se produit, l'arête côté US est lisse et l'arête côté DS est anguleuse (figure 3.79) [4].

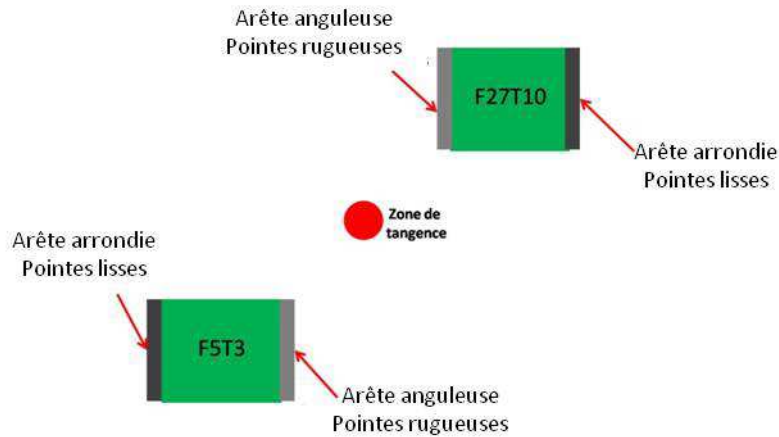


Figure 3.79 : Représentation schématique de la topographie des arêtes des tuiles F27T10 et F5T3, en fonction de leur emplacement en regard de la zone de tangence

3.1.2.3 Lois de croissance des dépôts dans les gaps

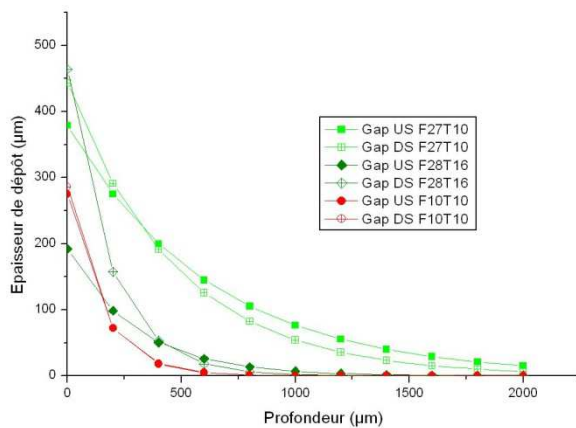


Figure 3.80 : Décroissance de l'épaisseur de dépôt dans le gap en fonction de la profondeur, fits exponentiels pour les gaps US et DS des tuiles F27T10, F28T16 et F10T10

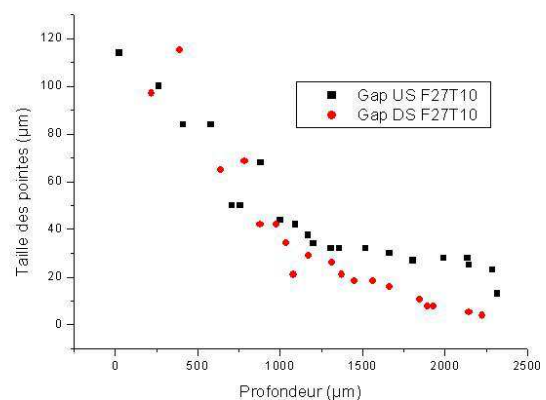


Figure 3.81 : Décroissance de la taille des pointes en fonction de la profondeur, pour les gaps US et DS de la tuile F27T10

Une troisième méthode de mesure d'épaisseur de dépôt a été testée : il s'agit de mettre en relation l'épaisseur du dépôt et la taille des pointes. En effet, nous avons remarqué que la taille des pointes (comme dimension caractéristique, nous prendrons la longueur de la pointe de la base au sommet) diminue quand on s'enfonce dans le gap. De même, l'épaisseur de dépôt diminue avec la profondeur, de façon similaire pour toutes les tuiles observées : tous les profils en épaisseur de dépôt peuvent être fittés par des lois en exponentielle décroissante de type $= Ae^{-\frac{x}{L}}$. La figure 3.80 montre les allures obtenues pour les gaps étudiés. La décroissance de l'épaisseur de dépôt pour deux gaps d'une même est similaire ($L = 620 \mu\text{m}$ ($450 \mu\text{m}$) pour le gap US (DS) de la tuile F27T10, $L = 300 \mu\text{m}$ ($190 \mu\text{m}$) pour le gap US (DS) de la tuile F28T16, et $L = 150 \mu\text{m}$ pour les deux gaps de la tuile F10T10). De façon cohérente

avec ces données, à l'œil, les deux gaps de la tuile F10T10 (tuile à l'ombre du flux) sont très similaires, ne présentant pas d'asymétrie au niveau de l'arête de la tuile. La tuile F28T16 se trouve plus éloignée dans la SOL que la tuile F27T10, et nous avons déjà remarqué que l'épaisseur mesurée en vue de dessus était déjà différente pour ces deux gaps, et que la symétrie en épaisseur maximale généralement observée pour les gaps poloidaux n'était plus valable quand on s'éloigne dans la SOL dans les zones érodées.

La figure 3.81 montre l'évolution de la taille des pointes en fonction de la profondeur, pour les gaps US et DS de la tuile F27T10. Notons que dans ce paragraphe, nous appellerons pointes les structures caractéristiques des dépôts qui sont effectivement des pointes en haut des gaps mais deviennent sans orientation particulière en dessous de quelques centaines de μm . Nous observons, comme dans le cas de la décroissance en fonction de l'épaisseur, une similitude pour ces deux gaps. Nous utilisons alors la loi de décroissance en épaisseur de dépôt pour calculer l'épaisseur de dépôt aux profondeurs auxquelles nous avons mesurées la taille des pointes, et la figure 3.82 montre le tracé de la taille des pointes en fonction de l'épaisseur de dépôt, pour les deux gaps (échelle logarithmique). Les deux nuages de points semblent pouvoir être fittés par un modèle linéaire, ce qui indique une loi de puissance entre taille des pointes et épaisseur de dépôt. La droite en tirets de la figure 3.82 représente une relation linéaire dont les points semblent d'écarter pour les épaisseurs les plus grandes. L'ensemble de points situés à de faibles épaisseurs de dépôt (de 10 à 30 μm , soit une profondeur $\geq 2000 \mu\text{m}$), notamment pour le gap US est très dispersé, ceci pouvant être lié à des erreurs de mesures. Si nous pouvions déduire une loi générale de ce type pour tous les gaps, nous pourrions alors utiliser de façon systématique la taille des pointes pour déterminer l'épaisseur de dépôt. Cependant, les mesures nécessaires à l'établissement d'une telle loi sont imprécises, et souvent difficiles à mettre en œuvre, et font partie d'un travail qui devra être poursuivi et développé.

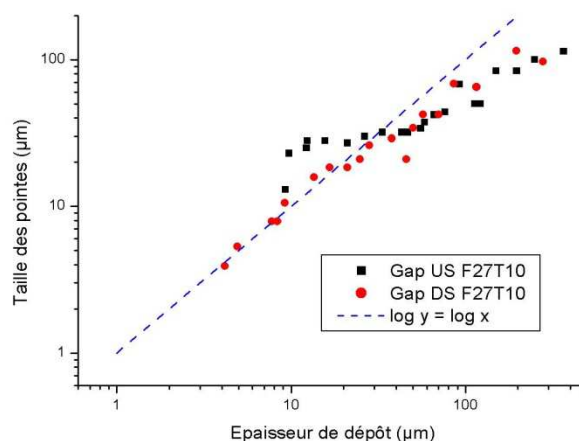


Figure 3.82 : Evolution de la taille des pointes en fonction de l'épaisseur de dépôt, pour les gaps US et DS de la tuile F27T10

3.1.2.4 Mesure de l'épaisseur érodée

Les découpes réalisées dans le cadre de la deuxième méthode de mesure d'épaisseur permettent également, dans le cas de tuiles de la zone d'érosion, d'accéder à une mesure de

l'érosion du top de la tuile. En effet, nous savons que les bords poloïdaux des tuiles du LPT sont par construction incurvés, avec un rayon de courbure de 2 mm (voir chapitre 2). La figure 3.82 montre la tranche d'une telle tuile, où l'on voit cette courbure d'un bord poloïdal, confirmant la valeur de 2 mm. Or, si nous essayons de retrouver sur la tranche d'une tuile de la zone érodée comme la tuile F27T10 la courbure originelle de 2 mm, nous concluons à érosion du top de la tuile de l'ordre de 750 μm (figure 3.83).

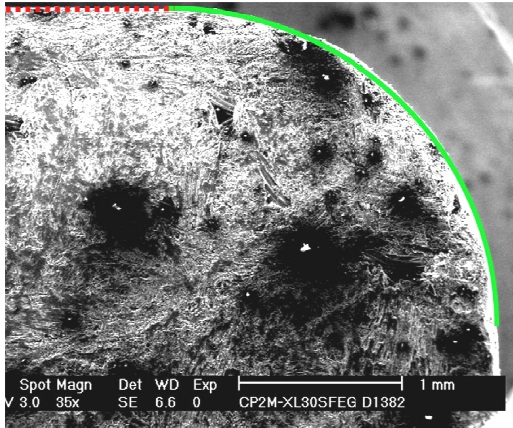


Figure 3.82 : Image MEB de la tranche d'une tuile neuve du LPT montrant (en vert) la courbure de l'arête poloïdale

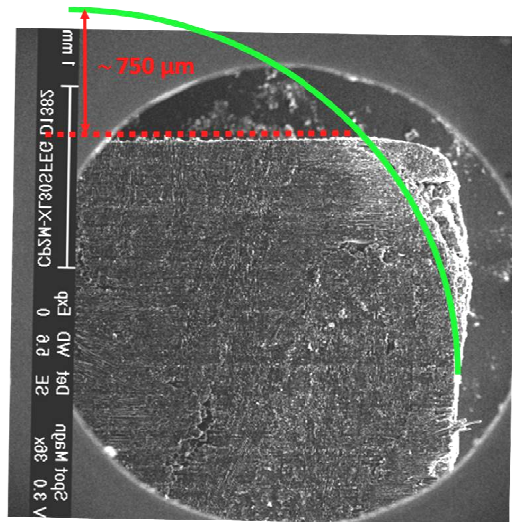


Figure 3.83 : Même légende que pour la figure 3.82 pour la tuile irradiée F27T10

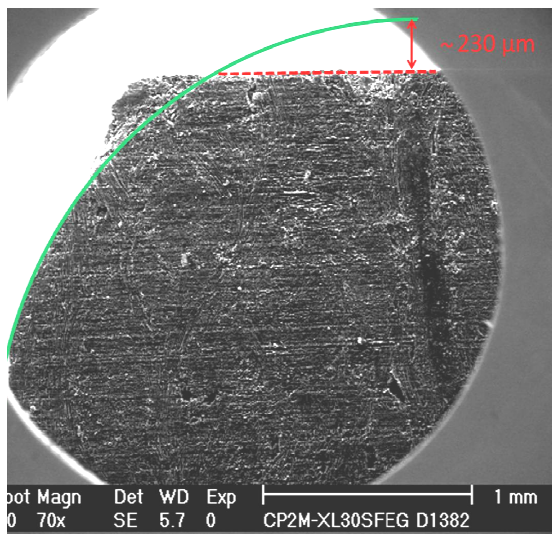


Figure 3.84 : Même légende que pour la figure 3.82 pour la tuile irradiée F27T14

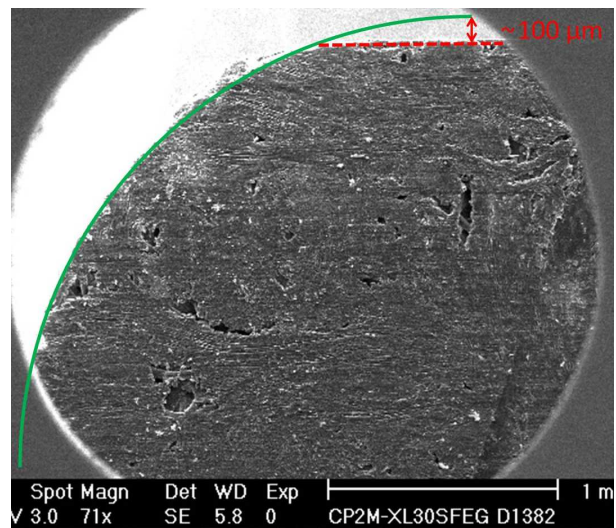


Figure 3.85 : Même légende que pour la figure 3.82 pour la tuile irradiée F28T16

Les figures 3.84 et 3.85 montrent le même type de mesure d'érosion, effectuée pour les tuiles érodées F27T14 et F28T16, avec des érosions respectives de 230 μm et 100 μm . L'érosion des tuiles a donc tendance à diminuer lorsque l'on se déplace de HFS vers LFS au sein de la zone d'érosion considérée. Ceci est cohérent avec un flux de particules (source de l'érosion) moins intense lorsqu'on s'éloigne dans la SOL (que l'on se déplace vers LFS). Nous verrons

dans le chapitre suivant que ces mesures sont également cohérentes avec les mesures en microscopie confocale effectuées au CEA.

3.2 Gaps toroïdaux

3.2.1 Observations générales

Les gaps toroïdaux présentent, tout comme les gaps poloïdaux, des dépôts épais, avec des formes de pointes, et localisés essentiellement dans le premier millimètre. Par contre, ces dépôts sont toujours peu adhérents comme le montre la figure 3.86 pour la tuile F5T3 où nous voyons de larges zones pour lesquelles des dépôts se sont détachés. La figure 3.87 montre, près du top, la présence de larges zones pouvant atteindre plusieurs centaines de μm^2 recouvertes de dépôts métalliques (taches blanches, Fe, Cr, Ni). Ces zones de dépôts métalliques se retrouvent régulièrement tout au long de l'arête poloïdale.

La figure 3.88 montre la forme de pointes des dépôts dans le cas de la tuile F5T3. Ces pointes sont de longueur de l'ordre de la cinquantaine de μm . De façon générale, leur taille est plus petite que celle des pointes des gaps poloïdaux. Comme dans le cas des gaps poloïdaux, cette topographie de pointes n'est visible que près du top (quelques centaines de microns). Les pointes ont une structure dendritique à leur base mais elles présentent généralement un aspect plus lissé sur la majeure partie de leur surface. Elles sont, pour la quasi-totalité des tuiles observées, dirigées vers le top comme c'est le cas de la figure 3.88. Cependant, comme nous le voyons sur la figure 3.89 nous avons aussi pu observer sur les gaps toroïdaux HFS de trois tuiles (F27T14, F28T15, et F28T16) des pointes dirigées vers le côté DS.

Quand on se déplace vers le bas du gap, la topographie en forme de pointes disparaît au profit d'une topographie granuleuse. Les grains sont de taille micrométrique, et se répartissent aléatoirement sur la surface du CFC (figure 3.90). Pour des profondeurs plus importantes, il n'y a plus de dépôt : la structure du CFC est clairement visible, et les macroporosités ne contiennent pas de dépôt. La limite de dépôt se situe à une profondeur de 1 mm pour la tuile F5T3. Enfin, au bas du gap, nous repérons, comme pour le cas des gaps poloïdaux, les traces laissées par la soudure de la tuile à l'aiguille, avec les cônes creusés et les dépôts et infiltrations métalliques de cuivre et de titane (figure 3.91).

3.2.2 Mesures d'épaisseur et profondeur de dépôt

La faible adhérence des dépôts dans les gaps toroïdaux ne nous a pas permis de réaliser des profils en épaisseur du dépôt : en effet, les dépôts se détachent facilement de la tuile lors de la découpe. Nous avons cependant mesuré l'épaisseur de dépôt en observant leur section en vue de dessus, et uniquement dans les zones d'érosion : dans les zones de dépôt, le dépôt est mince et l'allure des arêtes n'est pas assez nette pour permettre des mesures précises. Les figures 3.92 et 3.93 montrent des images en MEB / BSE en vue de dessus des dépôts des gaps

HFS et LFS de la tuile F5T3. L'alternance clair/sombre montre clairement un historique de dépôt par couches, avec 2 μm en moyenne entre deux couches claires. Une analyse en EDS a montré que les couches claires contiennent une plus large proportion de particules métalliques (Fe, Cr, Ni). Une différence en épaisseur de dépôt est clairement mesurée : l'épaisseur de dépôt dans le gap LFS (250 μm) est nettement supérieure à l'épaisseur de dépôt dans le gap HFS (75 μm).

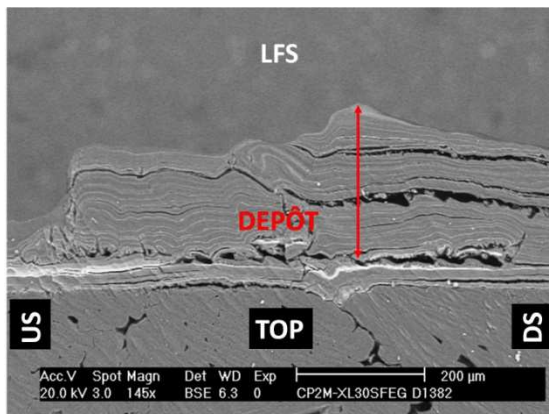


Figure 3.92 : Image MEB, en vue de dessus du dépôt dans le gap LFS de la tuile F5T3

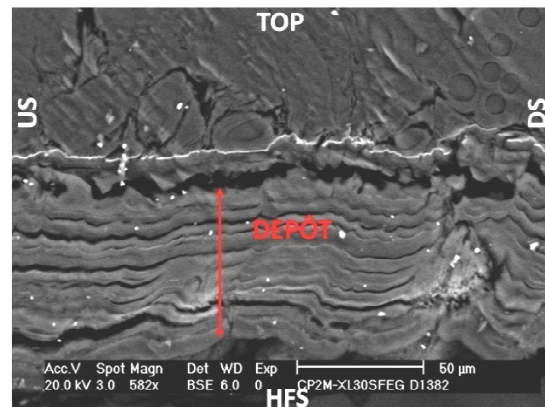


Figure 3.93 : Image MEB, en vue de dessus du dépôt dans le gap HFS de la tuile F5T3

Le tableau 3.2 résume les mesures effectuées pour l'épaisseur et la profondeur des dépôts. Comme pour les gaps poloïdaux, les mesures effectuées sur les tuiles F27T10, F27T14, F28T15 et F28T16 nous permet de voir que l'épaisseur des dépôts diminue quand on se déplace de HFS vers LFS. Pour toutes les tuiles érodées, l'asymétrie HFS/LFS est observée : l'épaisseur de dépôt dans le gap LFS est toujours supérieure à l'épaisseur de dépôt dans le gap HFS. L'observation des gaps toroïdaux pour les tuiles des zones de dépôt fin montre que la topographie de pointes, près du top, est quasi-absente (sauf pour les 200 premiers micromètres dans le gap LFS de la tuile F28T20) : les dépôts présents sur le top viennent recouvrir les arêtes toroïdales (rendant difficile une mesure d'épaisseur de dépôt en vue de dessus), puis au dessous de ce dépôt, la topographie de dépôt granulé débute immédiatement : en conséquence, nous ne pouvons pas vraiment affecter d'épaisseur à ces dépôts.

Il semble également qu'il n'y ait pas de dépôt dans le gap LFS de la tuile F28T5, mais il est possible que celui-ci soit entièrement tombé, au vu de la faible adhérence des dépôts dans cette zone. L'asymétrie de dépôt HFS/LFS semble vraie pour toutes les zones exposées : zones érodées, zones de dépôt fin sous flux.

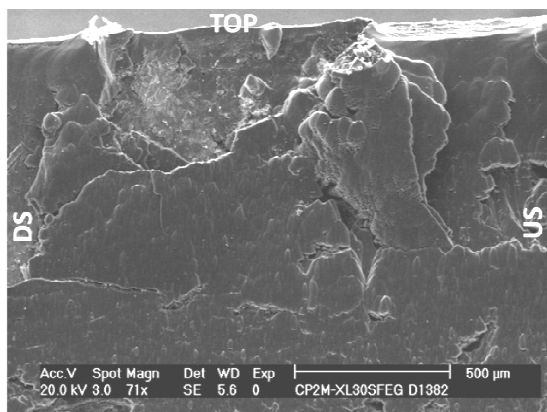


Figure 3.86 : Image MEB du dépôt dans le gap LFS de la tuile F5T3

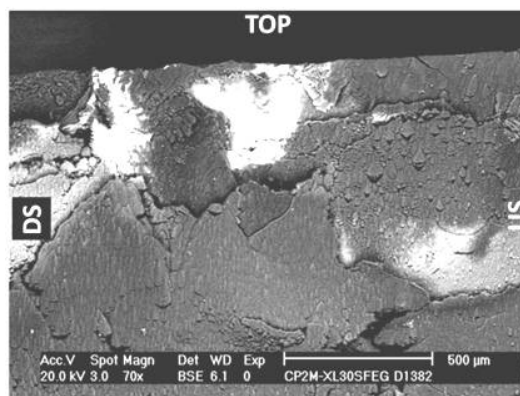


Figure 3.87 : Image MEB / BSE du dépôt dans le gap LFS de la tuile F5T3

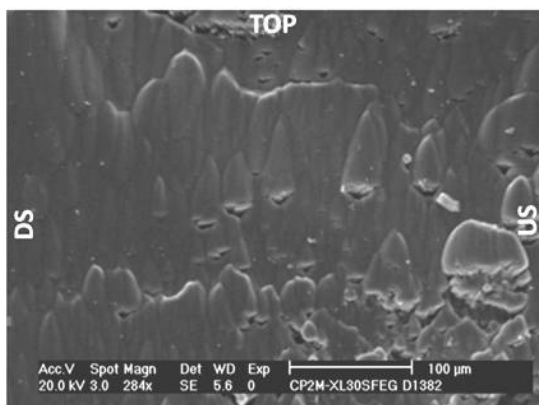


Figure 3.88 : Image MEB du dépôt dans le gap LFS de la tuile F5T3, montrant la présence de dépôt en forme de pointes près du top

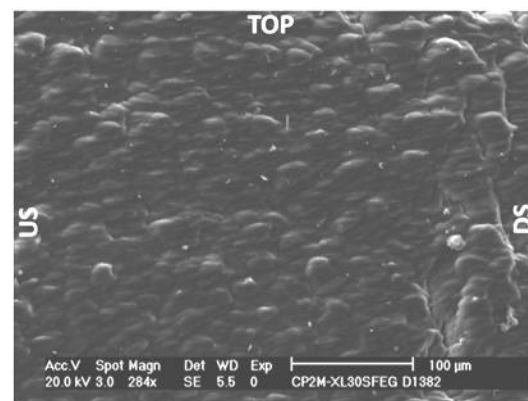


Figure 3.89 : Image MEB du dépôt dans le gap LFS de la tuile F27T14, montrant la présence de dépôt en forme de pointes près du top

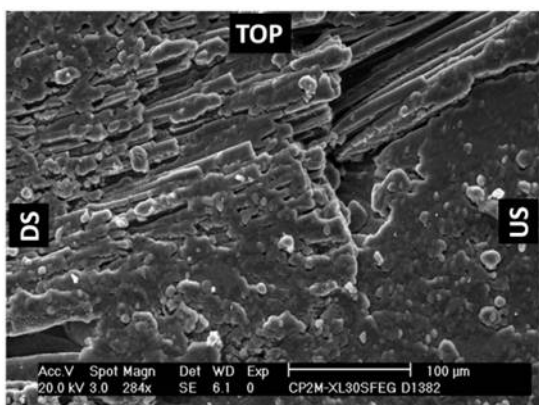


Figure 3.90 : Image MEB du dépôt dans le gap LFS de la tuile F27T14, montrant la présence de dépôt sous forme de grains micrométriques

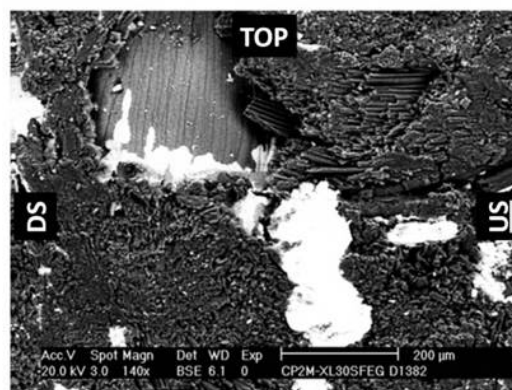


Figure 3.91 : Image MEB du dépôt dans le gap LFS de la tuile F5T3, montrant les traces de la soudure AMC[®] en bas du gap

Tuiles	Epaisseur gap HFS (µm)	Epaisseur gap LFS (µm)	Profondeur gap HFS (mm)	Profondeur gap LFS (mm)
F27T10	100	400	1,0	1,0
F27T14	80	300	1,0	1,0
F28T15	80	200	1,0	1,0
F28T16	60	250	1,0	1,0
F1T4	60	400	-	-
F5T3	75	250	1,2	1,2
F6T4	100	340	-	-
F10T10	0	0	0,05	0,05
F17T7	0	0	0	0
F28T20	0	0	0,4	0,4
F27T5	-	-	-	-
F28T5	100	0	1,0	1,0

Tableau 3.2 : Epaisseur et profondeur de dépôt pour les gaps toroïdaux observés

3.2.3 Microstructure

La microstructure des dépôts a été analysée par MET sur des lames minces découpées en utilisant le procédé FIB. La figure 3.94 montre une observation en MET d'une lame issue du gap toroïdal LFS de la tuile F27T10. Comme dans le cas des gaps poloïdaux, la microstructure des dépôts dans les gaps toroïdaux montre une alternance de couches claires et sombres, suggérant un dépôt par couches à l'échelle nanométrique. Ont été observées plusieurs fois des structures régulières telles que celle formée par les 8 couches sombres de la figure 3.90, d'une « période » d'environ 20 nm. L'aspect sombre des couches est dû à la microstructure graphitique du carbone, et celle-ci est associée ici à la présence d'inclusions métalliques, sous forme de particules nanométriques (Fe, Cr, Ni). Les couches claires correspondent à du carbone amorphe. La figure 3.95 est une image haute résolution de la figure 3.86, effectuée à la frontière entre une couche sombre et une couche claire. La partie supérieure de cette image montre la microstructure du carbone dans une couche sombre, avec de petits domaines graphitiques (empilement de 5-10 plans aromatiques) désordonnés. La partie inférieure de l'image montre la microstructure d'une couche claire constituée de carbone amorphe.

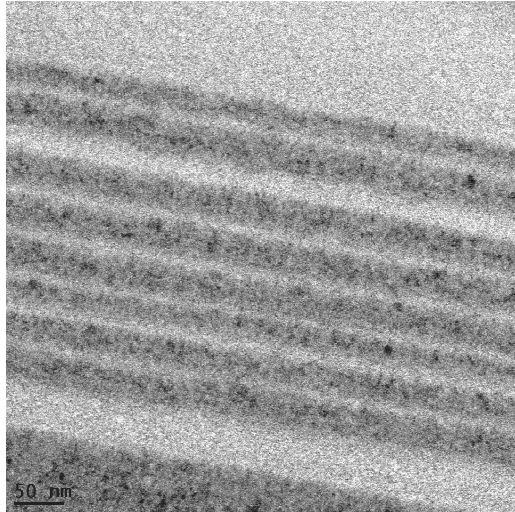


Figure 3.94 : Image MET d'une lame mince prélevée dans le dépôt du gap LFS de la tuile F27T10

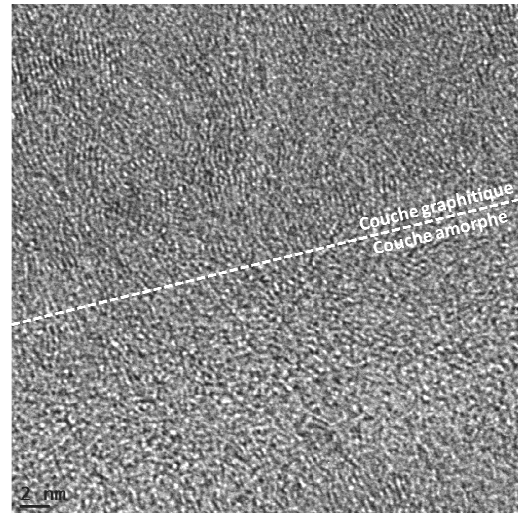


Figure 3.95 : Même légende de 3.94, image HR à la frontière entre une couche claire et une couche sombre

Nous avons exposé ici les analyses en microscopie (MEB et MET) effectuées sur les tuiles issues de DITS. Ces analyses ont permis d'étudier la topographie et la microstructure des dépôts présents sur les surfaces des tuiles, tops et gaps, aussi bien dans les zones érodées que de dépôt. De façon remarquable, alors que les tops reflètent les conditions dominantes d'érosion ou de dépôt de chacune des zones, les gaps présentent pour les deux zones des dépôts épais. Ceci suggère l'existence d'un processus de croissance commun, indépendant de la compétition entre érosion et dépôt.

Afin de compléter ces analyses, d'autres analyses ont également été effectuées au laboratoire comme par exemple la microspectrométrie Raman ou l'AFM. Par ailleurs, des poudres grattées sur le LPT ont également analysées par densimétrie. Ces résultats n'ont pas été présentés ici, mais seront exposés dans le chapitre suivant afin de compléter les discussions sur les données de MEB et MET.

Bibliographie

- [1] C. Pardanaud, G. Giacometti, C. Martin, R. Ruffe et al., *Raman study of CFC tiles extracted from the toroidal pump limiter of Tore Supra*, J. Nucl. Mater 415, S254-S257 (2011)
- [2] C. Martin, B. Pégourié, R. Ruffe et al., *Structural analysis of the eroded CFC tiles of Tore Supra: insights on ion transport and erosion parameters*, Phys. Scr. T145, 014024 (2011)
- [3] C. Martin, C. Pardanaud, R. Ruffe, C. Brosset, B. Pégourié, E. Tsitrone, P. Roubin, *Structural and spectroscopic analyses of plasma facing components extracted from the Tore Supra tokamak*, 17th International Colloquium on Plasma Processes, Marseille, 2009
- [4] R. Ruffe, C. Martin, G. Giacometti, P. Languille, Y. Marandet, C. Pardanaud, P. Roubin, *Post-mortem analyses of the Tore Supra toroidal limiter: experimental evidence of ion transport in a magnetized sheath*, 38th EPS conference on Plasma Physics, Strasbourg, 2011
- [5] C. Pardanaud, C. Martin, R. Ruffe, P. Roubin, C. Brosset, B. Pégourié, E. Tsitrone, T. Dittmar, W. Jacob, T. Schwarz-Selinger, *post-mortem Raman study of CFC extracted from the Tore Supra toroidal pump limiter after the DITS campaign*, 19th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, San Diego, 2010

Chapitre 4

Exploitation des résultats et discussion

Dans de ce chapitre, nous allons discuter les résultats présentés au cours du chapitre précédent selon trois grands axes. En premier lieu, nous allons nous intéresser au bilan de particules dans TS : bilan carbone et bilan deutérium. De tels bilans peuvent être obtenus à partir des analyses post-mortem que nous avons effectuées (MEB, TEM, AFM, densimétrie, Raman). Nous allons présenter la méthode utilisée afin d'extraire les bilans de particules de nos résultats expérimentaux, puis nous comparerons les résultats obtenus avec ceux issus d'autres analyses (principalement la microscopie confocale et la TDS) dans le cadre de la campagne DITS.

Dans un second temps, nous allons discuter nos résultats dans le cadre du transport de particules au sein de TS. En effet, les dépôts et l'érosion que l'on a pu observer en MEB et MET peuvent être reliés aux phénomènes de transport et nous pourrions obtenir des informations quand à la direction des flux de particules dans TS ainsi que leurs intensités relatives.

Enfin, pour terminer, nous nous intéresserons à la croissance des dépôts carbonés, et plus particulièrement les nanoparticules graphitiques sphériques que nous avons repérées dans certains dépôts sur les faces latérales des tuiles du LPT.

1 Bilan de carbone et de deutérium

Les systèmes d'injection et de pompage des gaz dans les tokamaks ont permis d'effectuer des estimations in-situ de la quantité de deutérium piégé dans l'enceinte. Ces analyses ont soulevé la problématique cruciale de la rétention de combustible dans les parois et les dépôts, qui va être déterminante pour les futurs tokamaks comme ITER, lorsque le tritium sera effectivement employé pour générer la réaction de fusion D + T.

Le taux de deutérium piégé obtenu par les analyses in-situ n'était cohérent avec le taux qui avait pu être estimé à partir d'analyses post-mortem effectuées sur les CFP et seulement 10 % du deutérium manquant était retrouvé dans les dépôts : les analyses in-situ de TS avaient permis d'établir un taux de rétention de deutérium supérieur à 30 % du gaz injecté, alors que ce taux de rétention avait été évalué à 3 – 4 % à partir des analyses post-mortem [1]. L'hypothèse d'une diffusion importante en profondeur dans les CFP avait été avancée pour expliquer ce manque. La différence peut aussi venir du fait que le dégazage à long terme des parois du tokamak est un phénomène qui n'a pas été pris en compte dans les études précédentes [2]. Le projet DITS (2007-2011), dédié spécifiquement à cette problématique, a permis de réconcilier les bilans ex-situ et in-situ. Les analyses in-situ ont été effectuées tout au long de la phase de chargement des parois en deutérium, au cours d'un scénario robuste de décharges plasma, ce qui permet une meilleure précision pour le bilan in-situ. D'autre part, un grand nombre de tuiles ont été extraites du LPT et analysées, limitant les erreurs commises lors d'extrapolations à partir d'un nombre trop réduit de tuiles. Un grattage des dépôts a également été effectué à la fin de la campagne, afin de mesurer le volume de dépôts.

Nous avons réalisé un bilan ex-situ de carbone et de deutérium pour le LPT à partir d'une cartographie de la topographie du LPT extrapolée d'analyses MEB des tuiles que nous avons eues à notre disposition. Afin d'effectuer ce bilan de particules, un compromis est nécessaire entre la précision du résultat, le nombre limité de tuiles, et la lourdeur des manipulations nécessaires (en particulier les découpes) pour des mesures exhaustives. Nous avons mesuré le volume de dépôt ou le volume érodé à partir de mesures d'épaisseur sur quelques tuiles (12) et nous avons extrapolé ces mesures de volume à l'intégralité du LPT, en tenant compte des spécificités de chaque zone (zones d'érosion et zones de dépôt) et de transitions entre zones. Ces mesures sont comparées avec des analyses indépendantes de microscopie confocale (volume érodé) et de TDS (quantité de deutérium).

1.1 Procédure

1.1.1 Découpage du LPT en zones

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les tuiles que nous avons analysées dans le cadre de DITS proviennent de plusieurs zones du LPT de TS : zone d'érosion, zone de dépôt épais, zone de dépôt fin. Les zones de dépôt fin peuvent être séparées en zones à l'ombre du plasma (thin deposits, plasma shadowed) et zones exposées au plasma (thin deposits, plasma loaded) [3, 4]. La figure 4.1.a montre une imagerie en infra-rouge du LPT durant une

décharge plasma avec l'indication des différentes zones, et la figure 4.1.b montre les zones à l'ombre du plasma et les zones exposées au plasma, identifiées suite à une modélisation du tracé des lignes de champ effectuée par J. Gunn [4]. Sur cette modélisation sont distinguées deux zones appelées côté électronique (zone en rouge) et côté ionique (zone en vert). Cette différenciation est basée sur le sens du courant plasma dans TS, qui circule dans le même sens que le champ magnétique.

Les tuiles de la zone érodée sont exposées au plasma, elles ne présentent pas de dépôt en surface (tuiles pointées en vert sur la figure 4.2) et le refroidissement par le circuit d'eau du LPT (boucle à 120 °C) y est efficace. La température est de l'ordre de 100-200 °C (figure 4.1.a). Nous pouvons noter que la température dans les gaps est supérieure à celle du top de la tuile et avoisine pour certaines tuiles 400 °C. Les zones de dépôt fin, y compris les zones exposées au plasma, ont une température de l'ordre de 120 °C et sont donc bien refroidies par le circuit d'eau. Seuls les gaps des zones exposées au plasma montent en température. Sur la figure 4.2, nous pouvons observer l'hétérogénéité d'aspect des tuiles de ces zones de dépôt fin : les tuiles des zones ombrées (repérées par des triangles bleus sur la figure 4.2) présentent un aspect sombre, et celles des zones exposées au plasma (triangles blancs sur la figure 4.2) présentent plutôt un aspect grisé. Il reste le cas de la zone triangulaire du côté LFS de la zone de dépôt fin à l'ombre du plasma : les tuiles de cette zone présentent en effet une couleur grise à rapprocher de celle des tuiles de dépôt fin exposées au plasma, alors qu'elles sont en zone ombrée. Enfin, les tuiles de dépôt épais, bien qu'en zone ombrée, possèdent des dépôts faiblement attachés qui sont donc mal refroidis, et la température y est élevée (au moins 500 °C), à la fois sur le top et dans les gaps.

Cette séparation du LPT en 4 types de zone constitue une première approximation pour le calcul de volume de dépôt, cependant afin d'obtenir une plus grande précision, nous avons défini des zones supplémentaires, qui sont en fait les frontières entre ces 4 zones. Ce découpage est représenté sur la figure 4.2 : les points verts marquent les tuiles érodées, les carrés rouges les tuiles de dépôt épais, les triangles bleus les tuiles de dépôt fin à l'ombre du flux, les triangles blancs les tuiles de dépôt fin sous le flux, les croix jaunes les tuiles frontière. Les tuiles frontière possèdent des caractéristiques visuelles incluant celles des deux zones frontalières (par exemple, partie de la tuile érodée et partie couverte de dépôt rugueux de couleur gris sombre, pour une tuile frontière zone érodée/zone de dépôt épais). Aux frontières entre les zones, si une tuile semble posséder les caractéristiques visuelles propres à une zone sur 50 % de sa surface ou davantage, elle est affectée à la zone en question, sinon, elle sera comptée parmi les tuiles frontière. Cette classification, basée sur des observations visuelles, comporte une dose de subjectivité, cependant, les affectations prêtant le plus à débat concernent principalement quelques tuiles frontière et leur affectation dans l'une ou l'autre zone ne jouera au final que peu dans les calculs de volume de carbone (quelques % d'erreur).

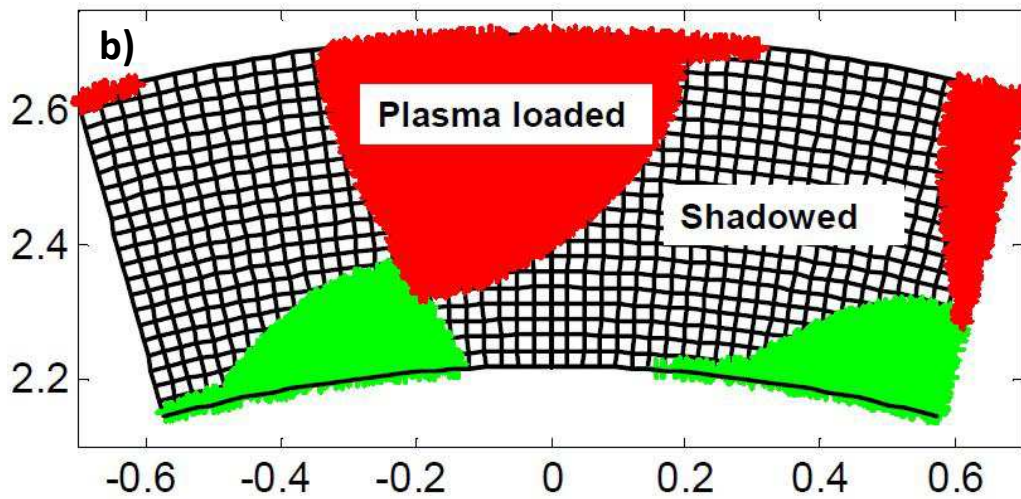
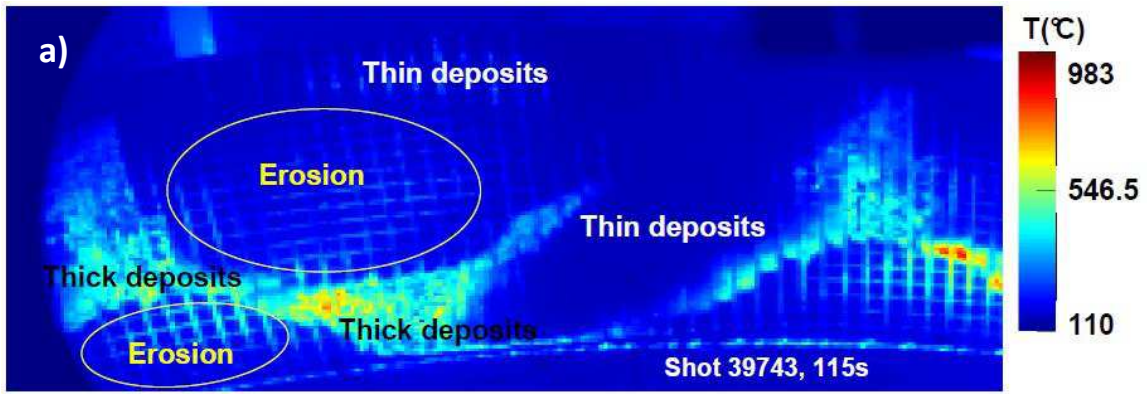


Figure 4.1 : (a) Imagerie infra-rouge d'une section du LPT durant la campagne DITS avec indication des différentes zones, (b) différenciation entre zone ombrée et zone exposée. Les couleurs verte et rouge différencient le côté ionique et le côté électronique, respectivement [4].

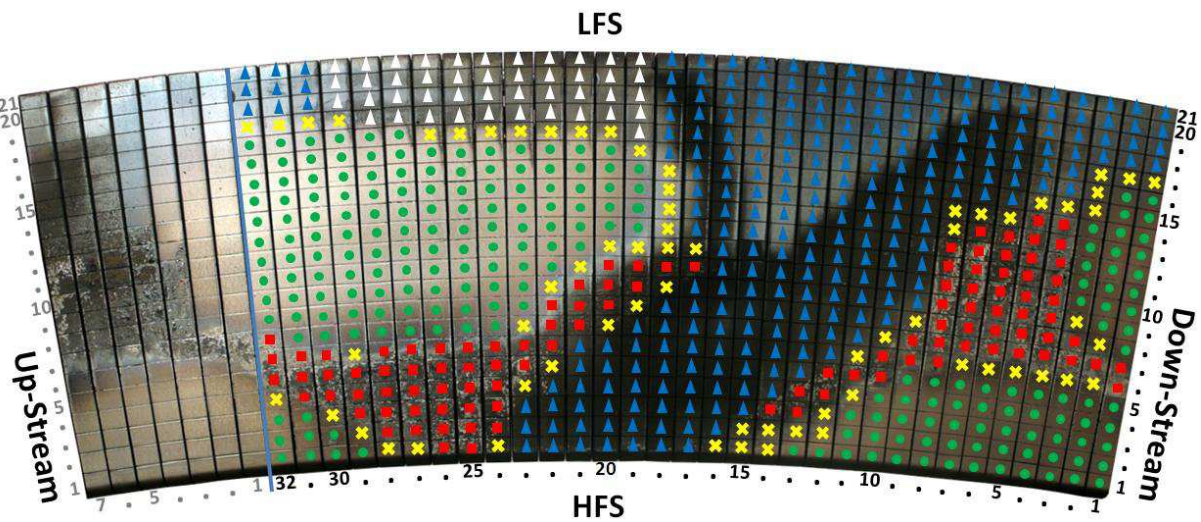


Figure 4.2 : Image du secteur du LPT étudié dans le cadre de DITS. Les points de couleur désignent l'affectation de chaque tuile à une zone du LPT.

Au final, nous partageons alors les tuiles en 7 groupes. En usant de la périodicité de 20° du LPT, nous pouvons ainsi dénombrer l'ensemble des tuiles :

- Zone érodée :	3798
- Zone de dépôt épais :	1908
- Zone de dépôt fin à l'ombre du plasma :	4392
- Zone de dépôt fin exposée au plasma :	792
- Frontière entre zone érodée et zone de dépôt épais :	504
- Frontière entre zone érodée et zone de dépôt fin :	360
- Frontière entre zone de dépôt fin et zone de dépôt épais :	342

Soit 12 096 tuiles au total, chiffre correspondant au total du nombre de tuiles sur le LPT de TS (576 aiguilles comprenant chacune 21 tuiles).

1.1.2 Estimation des volumes de dépôt

Méthode

Le calcul du volume de dépôt présent sur une tuile comporte des valeurs mesurées et des valeurs calculées. La méthode de calcul est différente pour les dépôts présents sur le top des tuiles et ceux présents dans les gaps.

En ce qui concerne le top des tuiles, nous allons considérer que les dépôts sont homogènes en épaisseur à l'échelle d'une tuile, et leur volume V_{dep} sera calculé facilement à l'aide de la surface de la tuile et de l'épaisseur de dépôt. Cependant, de par la géométrie torique, la surface des tuiles varie selon l'emplacement de la tuile sur l'aiguille (les tuiles sont trapézoïdales). Leurs arêtes poloïdales font toujours 2,2 cm de longueur alors que la longueur des arêtes toroïdales est variable. Connaissant le nombre total d'aiguilles pour les 360° du LPT, nous en déduisons qu'une aiguille représente un secteur de 0,625°. Sachant que le bord côté LFS du LPT est à une distance de 2,6 m du centre du tore, nous pouvons alors calculer les dimensions des arêtes HFS et LFS de chaque tuile d'une aiguille. Nous avons ainsi calculé pour chaque zone la longueur moyenne (L_{moy}) des arêtes d'une tuile de cette zone, ainsi qu'une surface moyenne. Cependant, notons à titre d'exemple qu'utiliser dans les calculs la surface de la tuile F27T10 en tant que surface pour toutes les tuiles LPT (car cette tuile se trouve au milieu d'une aiguille) conduit à une erreur inférieure à 2 % pour le volume total de dépôt. Si cette surface est notée, pour une tuile, S_{moy} , et l'épaisseur du dépôt notée E_{dep} , alors $V_{\text{dep}} = S_{\text{moy}} * E_{\text{dep}}$. L'erreur commise pour un volume basé sur ce calcul est due à la mesure expérimentale de l'épaisseur de dépôt et est estimée à ± 20 %.

En ce qui concerne les gaps, il existe plusieurs méthodes pour arriver au volume de dépôt. La plus précise est d'utiliser un profil en épaisseur de dépôt mesuré par la méthode détaillée dans le paragraphe 3.1.2 du chapitre 3, dont un exemple est reproduit figure 4.3.a, et de l'intégrer et de multiplier par la longueur de l'arête du gap ($L_{\text{gap}} = 2,2$ cm pour les gaps poloïdaux et $L_{\text{gap}} = L_{\text{moy}}$ pour les gaps toroïdaux). Nous n'avons en pratique que peu de profils à cause des difficultés expérimentales inhérentes à cette mesure. Par exemple, on ne peut pas

faire de découpe et utiliser une telle méthode pour les gaps toroïdaux ou les tuiles de dépôt épais qui sont trop peu adhérents.

Nous avons donc choisi, pour les tuiles pour lesquelles nous ne disposons pas de profil, d'utiliser une méthode qui consiste à assimiler la forme des dépôts dans un gap à un prisme comme schématisé sur la figure 4.3.b et à utiliser deux données : épaisseur de dépôt (mesurée en vue de dessus) E_{dep} et profondeur de dépôt P_{dep} . Le volume V_{dep} de dépôt dans le gap se calcule alors de manière simple : $V_{dep} = (E_{dep} * P_{dep} * L_{gap}) / 2$. L'erreur commise dans le calcul de V_{dep} dépend des mesures de E_{dep} et P_{dep} , et sera estimée à $\pm 20\%$.

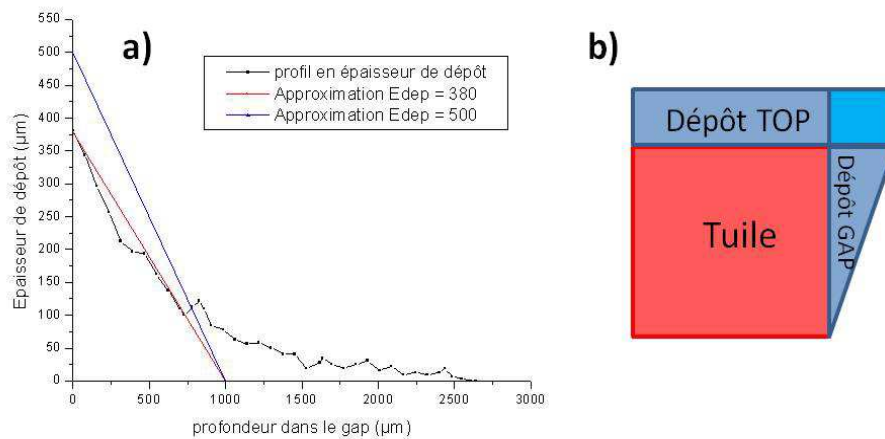


Figure 4.3 : (a) profil en épaisseur de dépôt pour le gap US de la tuile F27T10. La droite rouge (resp. bleue) montre le profil en épaisseur approximé, avec une épaisseur maximale de dépôt égale à celle donnée par le profil (resp. à celle mesurée en vue de dessus) et une profondeur de dépôt de 1 mm, (b) schéma d'une tuile (en rouge) montrant la forme approximée du dépôt (en bleu) et le « coin de dépôt » (en bleu clair)

Afin de valider cette approximation, pour les dépôts dans les gaps dont nous avons tracé le profil en épaisseur, nous avons calculé à la fois le volume de dépôt déduit du profil (valeur « exacte ») et le volume obtenu en assimilant la forme du dépôt à un prisme et en prenant pour P_{dep} la valeur obtenue dans le chapitre 3. Il y a deux possibilités pour estimer E_{dep} , l'épaisseur maximum mesurée par le profil (en rouge sur la figure 4.3.a) et l'épaisseur vue du dessus (cf chapitre 3, en bleu sur la figure 4.3.a). Dans le premier cas, cela conduit à sous-estimer le volume de dépôt d'environ 15 % en raison de la limite approximative de P_{dep} . Dans le deuxième cas, cela a conduit, dans le cas de la tuile F27T10, à surestimer le volume de dépôt de 15 % environ. Ceci est dû à la surestimation de E_{dep} de 25 % environ lors des mesures MEB, probablement en raison d'erreurs liées à la profondeur de champ. Néanmoins, des mesures sur d'autres tuiles ont conduit à des sous-estimations. Nous utiliserons tout de même les mesures vue du dessus de E_{dep} car elles sont beaucoup plus nombreuses et au final contribuent à plus de précision que les mesures déduites des profils.

Dans le cas des tuiles de dépôt, il convient d'ajouter le « coin de dépôt » (figure 4.3.b), non pris en compte dans les approximations précédentes. L'estimation de l'épaisseur

correspondant à ce coin est très imprécise mais le total de ces volumes de dépôt de coins correspond à environ 3 % du volume de dépôt total dans les gaps.

Au final, pour les gaps poloïdaux des tuiles des zones érodées et de dépôt fin ombrées, nous utiliserons l'intégration des profils et pour les gaps poloïdaux des autres tuiles, ainsi que pour tous les gaps toroïdaux, nous utiliserons l'approximation prisme + coin.

Valeurs

Il s'agit maintenant d'affecter aux tuiles des différentes zones du LPT, les valeurs nécessaires au calcul du volume de dépôt sur le top et dans les gaps.

Pour les tuiles des zones érodées, nous prenons pour les tops une épaisseur de dépôt de 30 nm (issue des observations en MET de lames fines extraites de la surface de ces tuiles, cf chapitre 3 paragraphe 2.1). Notons que cette contribution est négligeable ($0,06 \text{ cm}^3$), et du reste cette couche de carbone amorphe provient éventuellement d'une amorphisation du CFC et ne devrait alors pas être incluse dans le décompte du carbone déposé (cf paragraphe 2.1.3). Nous avons pu observer (chapitre 3, paragraphe 3.2) que l'épaisseur de dépôt dans les gaps est variable pour les tuiles érodées, selon leur position dans la zone. Nous avons donc calculé des volumes de dépôt par intégration des profils pour les deux cas extrêmes que nous avons observés (F27T10 et F28T16) et extrait un volume moyen pour les gaps US et DS. Pour les gaps toroïdaux, nous avons pris une épaisseur et une profondeur de dépôt moyenne (entre F27T10 et F28T16) et calculé un volume moyen.

Pour les tuiles de dépôt épais, nous sommes partis d'une mesure de $400 \mu\text{m}$ d'épaisseur de dépôt sur le top (tuile F27T5, dépôt épais) et d'une mesure de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur de dépôt sur le top de la tuile F10T10 (tuile de dépôt fin, mais très proche d'une zone de dépôt épais). Nous avons affecté des épaisseurs de dépôt sur le top de $400 \mu\text{m}$ aux tuiles de centre de zone de dépôt épais (tuiles de centre 1), puis de $300 \mu\text{m}$ pour les tuiles plus éloignées du centre de la zone (tuiles de centre 2), puis $200 \mu\text{m}$ (tuiles de centre 3) et enfin $100 \mu\text{m}$ pour les tuiles frontalières avec d'autres zones (tuiles de bord de zone), voir tableau 4.1. Pour les tuiles frontalières entre deux zones, nous avons attribué une valeur moyenne.

Pour les gaps poloïdaux de ces tuiles, nous n'avons pas pu obtenir de mesures en épaisseur en vue de dessus. Cependant, la profondeur de dépôt ainsi que la taille des pointes (ces gaps présentant des dépôts en forme de pointes) sont similaires à la profondeur de dépôt et la taille des pointes observées pour la tuile F27T10 (la plus proche des tuiles de dépôt épais F27T5 et F28T5 observées), et nous affecterons donc la même valeur que pour la tuile F27T10 pour E_{dep} ($500 \mu\text{m}$). Pour les gaps toroïdaux, la valeur de E_{dep} pour le gap HFS de la tuile F28T5 est de $100 \mu\text{m}$, mais par contre les dépôts dans le gap LFS se sont détachés. Nous pouvons supposer qu'un dépôt était néanmoins présent dans ce gap et, sachant que l'asymétrie de dépôt HFS/LFS est à priori observée pour toutes les zones, et que dans le cas de F27T10

nous avons $E_{\text{dep}} \text{ LFS} \sim 4 E_{\text{dep}} \text{ HFS}$, nous affecterons une épaisseur de 400 μm pour le gap LFS. Nous prendrons des valeurs identiques pour toutes les tuiles de dépôt épais.

Pour les tuiles de dépôt fin, deux grandes zones sont identifiées (à l'ombre du plasma et exposée au plasma) mais en MEB, nous avons distingué, pour les zones à l'ombre, les tuiles au centre de la zone et les tuiles de bordure, proches des dépôts épais (chapitre 3, paragraphe 2.3).

Pour une tuile de centre de zone à l'ombre du plasma (F17T7), la détermination de l'épaisseur de dépôt présent sur le top s'est fait par 3 méthodes qui ont donné des résultats cohérents :

- Mesure de la taille des pointes sur le dépôt de surface : ces pointes sont de dimension de l'ordre de 20 μm , ce qui peut correspondre à l'ordre de grandeur de l'épaisseur du dépôt en surface
- Mesure de l'épaisseur par observation d'une section de la tuile : sur le quart de tuile dont nous disposons, nous avons observé une section de la tuile et avons pu faire une mesure d'épaisseur de dépôt en surface. Cette mesure, de par le peu de netteté de l'arête observée (recouverte de dépôt), est approximative, mais elle a conduit à une estimation à 20 μm également.
- Enfin, l'observation en MET d'une lame mince extraite de la surface de cette tuile a donné une épaisseur de dépôt de 2,6 μm dus à la campagne DITS (chapitre 3, paragraphe 2.3). Or, si l'on suppose une vitesse de croissance de dépôt constante, en considérant que 18 000 s de plasma (campagne DITS) ont créé 2,6 μm de dépôt, sur les 140 000 s de plasma qui sont à l'origine de la totalité du dépôt (intégralité de CIEL) nous obtenons une valeur de 20 μm .

Nous attribuons donc 20 μm d'épaisseur pour le dépôt présent sur le top de F17T7 et nous avons utilisé cette valeur pour toutes les tuiles de cette zone.

En ce qui concerne les tuiles de bord de zone ombrée, la découpe de la tuile F10T10 nous permet de mesurer de manière directe une épaisseur de 100 μm pour le dépôt en surface.

Enfin, pour les tuiles de zones exposées, la mesure de l'épaisseur de dépôt par une observation de section de la tuile F28T20, ainsi que la mesure de la taille des pointes en surface de cette tuile, donne une valeur de 20 μm . Toutes les tuiles de la zone exposée seront considérées comme ayant 20 μm d'épaisseur de dépôt en surface.

Pour tous les gaps des tuiles de toutes les zones, la méthode par approximation sera employée, excepté pour les gaps poloïdaux des tuiles de bord de zone ombrée pour lesquelles nous utiliserons le profil obtenu pour la tuile F10T10.

De même que pour la zone de dépôt épais, nous affecterons des valeurs moyennes aux tuiles frontière.

L'ensemble des valeurs utilisées pour la cartographie et le calcul des volumes de carbone est résumé dans le tableau 4.1.

Zone	Nombre tuiles	Smoy cm2	E _{dep} Top µm	Gap US			Gap DS			Gap HFS			Gap LFS						
				Edep µm	Pdep mm	profil	Edep µm	Pdep mm	profil	Edep µm	Pdep mm	Lmoy cm	Edep µm	Pdep mm	Lmoy cm				
Erosion	3798	5,54	0,03																
Dépôt épais C1	162	5,38	400	500	1	profil	500	1	100	1	2,34	400	1	2,38	400	1	2,42		
Dépôt épais C2	270	5,38	300	500	1	profil	500	1	100	1	2,38	400	1	2,38	400	1	2,42		
Dépôt épais C3	630	5,38	200	500	1	profil	500	1	100	1	2,38	400	1	2,38	400	1	2,42		
Dépôt épais bord	846	5,38	100	500	1	profil	500	1	100	1	2,38	400	1	2,38	400	1	2,42		
Dépôt fin C zone ombrée	4032	5,7	20	20	0,3		20	0,3	0	0	2,53	0	0	2,53	0	0	2,56		
Dépôt fin B zone ombrée	360	5,7	100	200	0,5		200	0,5	20	0,5	2,53	200	0,5	2,53	200	0,5	2,56		
Dépôt fin zone sous flux	792	6,07	20	50	1		200	1	0	0,4	2,74	0	0,4	2,74	0	0,4	2,76		
Frontière érosion/épais	504	5,54	50	500	1		500	1	100	1	2,34	400	1	2,34	400	1	2,37		
Frontière érosion/fin	360	5,54	0,3	360	0,3		20	0,5	0	0	2,53	0	0	2,53	0	0	2,56		
Frontière épais/fin	342	5,7	100	200	0,8		200	0,75	20	0,75	2,53	200	0,75	2,53	200	0,75	2,56		

Tableau 4.1 : Nombre de tuiles, surface et tailles moyennes de gaps toroïdaux, et épaisseur de dépôt sur le top et dans les gaps pour toutes les zones du LPT

1.1.3 Mesures de l'érosion

Dans le chapitre 3, paragraphe 3.1, nous avons vu que la découpe de tuiles érodées et l'observation en MEB de l'arête des gaps, permettait de remonter à l'érosion de la tuile en terme de profondeur érodée. Nous disposons de 4 mesures d'érosion : la tuile F27T10 avec une érosion de l'ordre de 750 μm , les tuiles F27T14 et F28T15 avec une érosion de l'ordre de 230 μm , et la tuile F28T16 avec une érosion de l'ordre de 100 μm . Nous avons imposé une épaisseur à 0 pour les tuiles bordant les zones érodées et nous avons extrapolé linéairement pour le reste des tuiles. Cette extrapolation fournit une cartographie de l'érosion, tuile par tuile. Le volume de carbone érodé a été calculé à partir de ces épaisseurs et en prenant la surface exacte de chaque tuile. On obtient ainsi un volume de carbone érodé de 400 cm^3 .

Des analyses en microscopie confocale ont été effectuées sur toutes les aiguilles de ce secteur du LPT, après grattage des dépôts et avec 9 aiguilles neuves (aiguilles n°1, 4, 5, 6, 10, 17, 26, 27, 28) qui pouvaient servir de référence, ces aiguilles n'ayant pas subi de campagnes plasma. L'analyse des aiguilles neuves est représentée figure 4.4 et a permis de tracer des lignes de base, présentant une allure parabolique : le profil en hauteur d'une aiguille neuve n'est donc pas une droite, et nous supposons que la surface de l'aiguille est légèrement courbée (flèche de l'ordre de 100 μm). Cette première partie des analyses fournit un profil en hauteur pour l'ensemble d'un LPT « neuf » (figure 4.5). Par la suite, lors de l'analyse des données pour les aiguilles ayant subi l'intégralité de CIEL, on tient compte de cette ligne de base (figure 4.6) afin, par soustraction, d'obtenir les profondeurs érodées. On obtient un volume total érodé de l'ordre de 370 cm^3 en tenant compte du découpage des zones effectué pour l'analyse des mesures MEB (et qui limite alors les zones que l'on considère comme érodées), et de 500 cm^3 si l'on ne prend pas ce découpage en compte (calcul totalement issu des mesures en confocale) [5]

1.1.4 Cartographie

Les figures 4.7 et 4.8 montrent la cartographie globale de la surface du secteur du LPT, en $Z-Z_0$ (Z_0 représentant une hauteur de référence, sans érosion ni dépôt sur la tuile). $Z-Z_0$ correspond aux épaisseurs de dépôt des tops des tuiles (tableau 4.1) pour les zones de dépôt, et aux profondeurs érodées (paragraphe 1.1.3) pour les zones d'érosion.

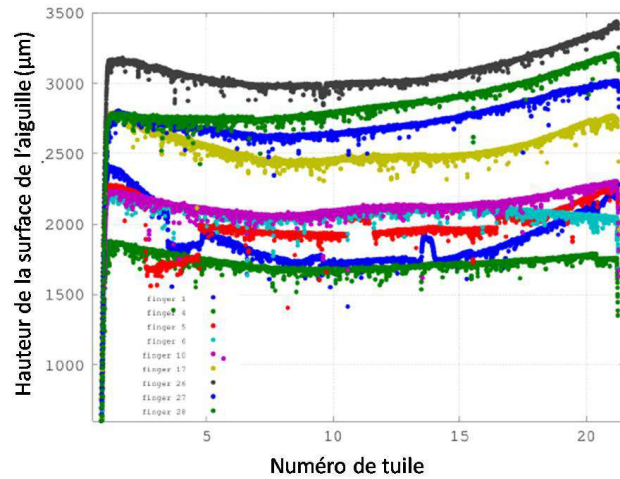


Figure 4.4 : Analyse en microscopie confocale du profil en hauteur des 9 aiguilles neuves du LPT.

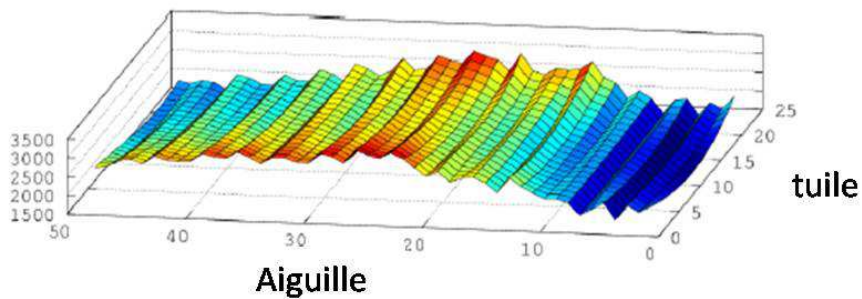


Figure 4.5 : Reconstitution, à partir des mesures en microscopie confocale des profils en hauteur des 9 aiguilles neuves, du profil en hauteur de la surface du LPT « neuf ».

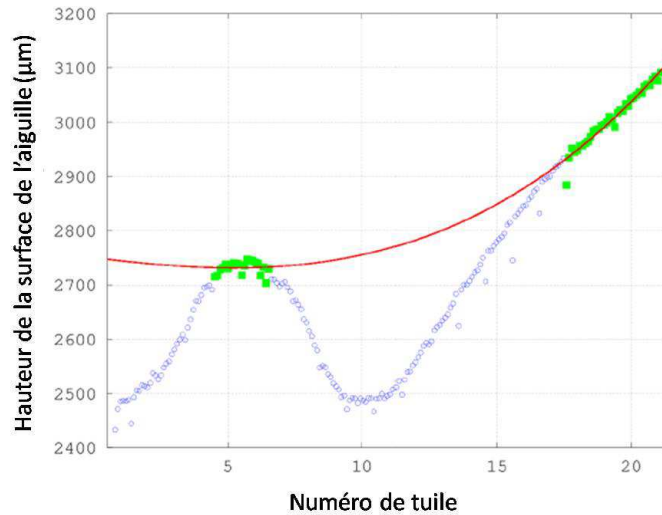


Figure 4.6 : Profil en hauteur d'une aiguille de DITS par microscopie confocale. Les points verts figurent les zones non érodées. La courbe rouge figure le profil de l'aiguille dans son état neuf.

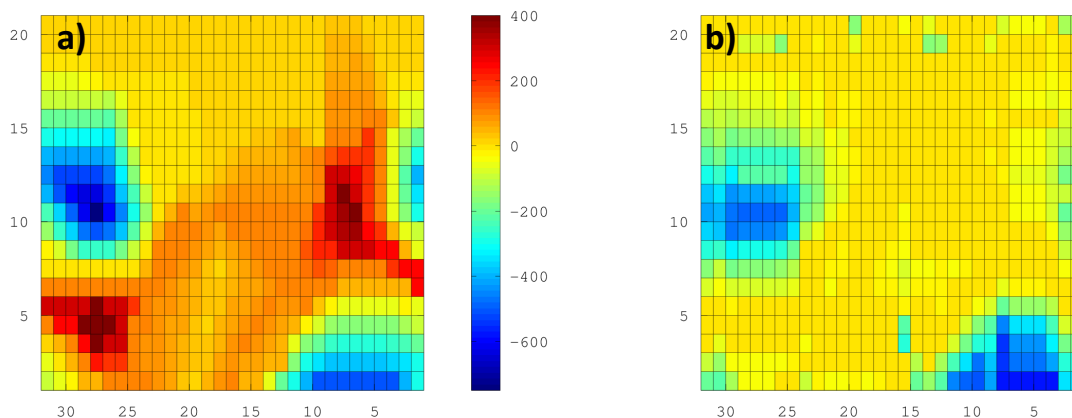


Figure 4.9 : Même légende que figure 4.7, (a) mesures MEB, (b) mesures en microscopie confocale.

Cette cartographie MEB se compare de façon satisfaisante à la cartographie d'érosion obtenue par microscopie confocale figure 4.9, ce qui semble valider le partage des zones du LPT. Les calculs du volume de carbone érodé sont également très proches (400 cm^3 en MEB, 370 cm^3 en microscopie confocale) si l'on tient compte de ce partage. Par contre si l'on n'en tient pas compte, on obtient une valeur nettement supérieure, 500 cm^3 en microscopie confocale). Ceci peut venir des imprécisions liées à l'extrapolation des mesures MEB (en particulier zone bleue des aiguilles 4 à 10), mais aussi de la prise en compte de zones « érodées » par la microscopie confocale qui se situent dans des zones de dépôt mais pour des tuiles sans doute légèrement abaissées. Lors du bilan de carbone, on considèrera un volume de carbone érodé de l'ordre de 500 cm^3 .

1.2 Bilan de carbone dans TS

Par la méthode détaillée dans le paragraphe précédent, nous avons donc pu estimer le volume de carbone déposé sur l'ensemble du LPT : environ 301 cm^3 sur les tops et 84 cm^3 dans les gaps, soit un volume total de 385 cm^3 . Si nous détaillons les résultats obtenus pour les 3 zones du LPT, zone d'érosion, zone de dépôt épais, zone de dépôt fin (en affectant les dépôts présents sur les tuiles frontières pour moitié à chaque zone frontalière), nous obtenons la répartition indiquée dans le tableau 4.2.

Zone	Dépôt tops (cm^3)	Dépôt gaps (cm^3)
Erosion	7 (2 %)	41 (11 %)
Dépôt épais	208 (54 %)	38 (10 %)
Dépôt fin	86 (22 %)	5 (1 %)

Tableau 4.2 : Volume de dépôt dans les gaps et sur les tops pour les 3 zones du LPT

Les dépôts en surface des tuiles de dépôt épais comptent pour plus de la moitié du volume total, alors que les gaps participent à environ 22 % : la structure en tuiles du LPT entraîne un dépôt non négligeable dans les interstices entre les tuiles. En extrapolant à partir des épaisseurs minimales et des profondeurs minimales de dépôt et en prenant les minimums dus

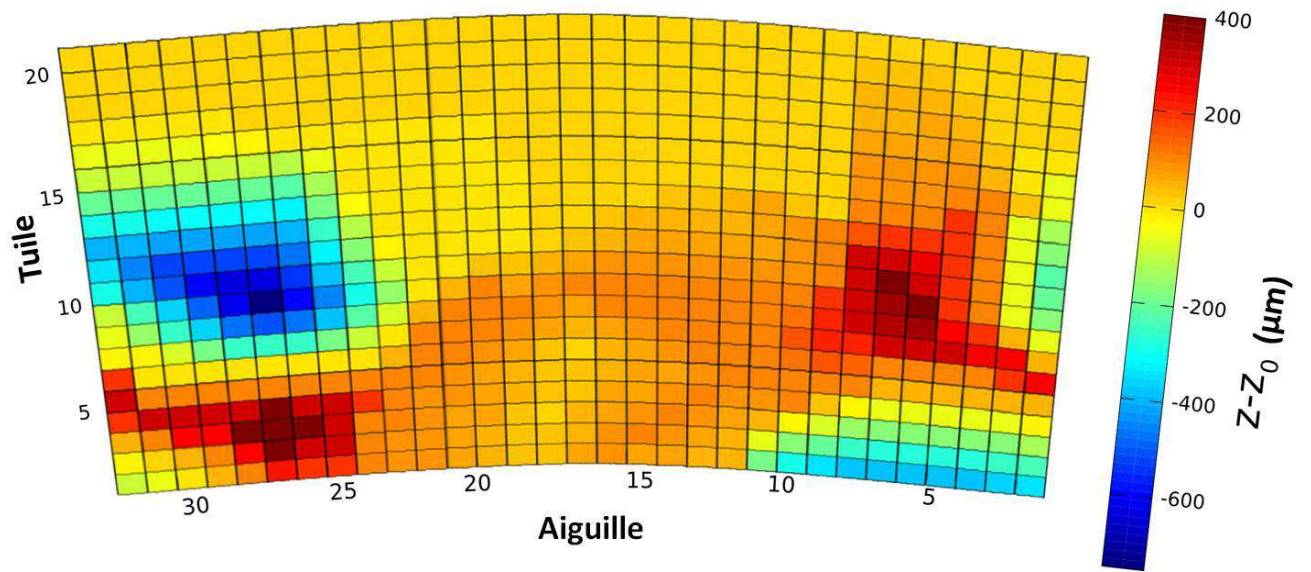


Figure 4.7 : Cartographie du secteur du LPT étudié pour DITS. $Z-Z_0$ représente les épaisseurs de dépôt (positives) et d'érosion (négatives) mesurées par MEB.

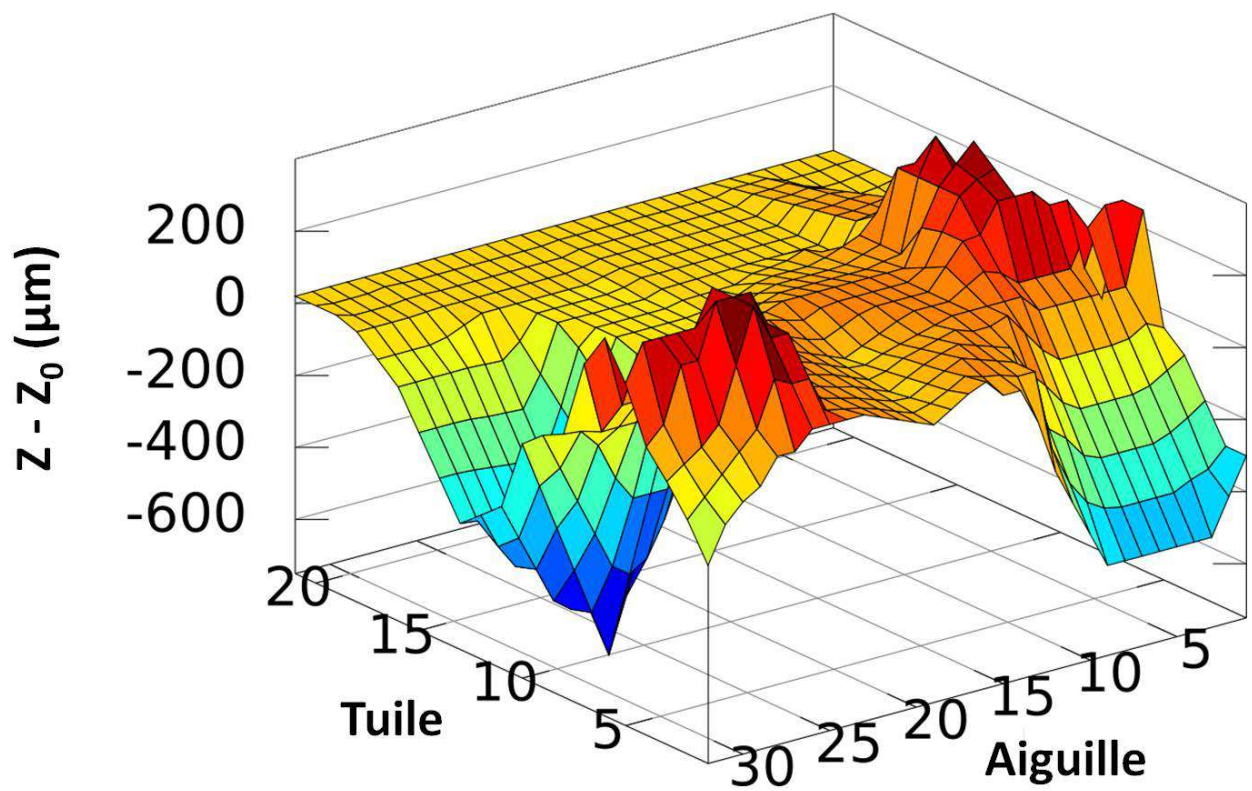


Figure 4.8 : Même légende que 4.7 : vue tridimensionnelle.

aux erreurs de mesure, nous obtenons un volume total de carbone déposé de 240 cm^3 . Si au contraire, nous prenons des épaisseurs maximales par zone (en affectant par exemple une épaisseur de $400 \text{ }\mu\text{m}$ de dépôt en surface de l'intégralité des tuiles de dépôt épais), nous obtenons au total un volume d'environ 720 cm^3 de carbone, soit quasiment le double du chiffre estimé réaliste pour la suite de ce manuscrit.

La connaissance de la densité des dépôts permet de passer de leur volume à leur masse, et il est nécessaire au préalable de prendre en compte la porosité de ces dépôts. Nous nous basons sur les études précédentes effectuées sur les dépôts issus des neutraliseurs [6, 7, 8, 9, 10]. Une porosité des dépôts de l'ordre de 15 % a été obtenue en prenant en compte leur mésoporosité (5 %) et microporosité (10 %) [10]. A ce chiffre, il faut également ajouter un facteur dû à la structure macroscopique des dépôts (dépôts rugueux et mal attachés laissant voir de très grandes anfractuosités). Au total, nous estimons que le volume total de carbone déposé précédemment calculé doit être minoré de 30 % pour prendre en compte le volume de matière seulement.

Afin de connaître la densité des dépôts, nous avons effectué des mesures en pycnométrie à l'hélium sur des poudres grattées sur le LPT. Ces poudres contenant des fibres de CFC en plus du carbone déposé, il a été nécessaire de procéder à plusieurs filtrages successifs permettant d'obtenir une poudre constituée à 90 % de carbone déposé. Les mesures en pycnométrie ont donné, pour une poudre issue d'une zone de dépôt fin, une masse volumique de $2,034 \text{ g cm}^{-3}$, que nous approximerons à 2 g cm^{-3} . Au final, nous estimons que les 385 cm^3 de dépôt correspondent à une masse de carbone de 540 g environ.

Plusieurs campagnes de grattages ont été effectuées dans TS : en 2008, 2009 et 2011. Ces grattages successifs ont permis d'évaluer la masse de dépôt présent sur les CFPs autres que le TPL. Le ratio entre la quantité de dépôt et le CFC présent dans les grattages a été évalué : $m_{\text{dépôt}} / m_{\text{CFC}} = 0,6$. Une masse de dépôt de l'ordre de 400 g a ainsi été estimée pour les autres CFPs.

Concernant l'érosion, les mesures en microscopie confocale donnent une valeur d'environ 940 g de carbone érodé pour le LPT, en tenant compte de la densité géométrique du CFC qui est de l'ordre de $1,8 \text{ g cm}^{-3}$. L'estimation de l'érosion brute donne par ailleurs environ 1600 g de carbone érodé, et, comme le LPT est la source principale d'érosion, ceci indique que le taux de re-dépôt local est de l'ordre de 0,5. Notons de plus qu'il y a un équilibre satisfaisant entre la masse de carbone érodé estimé à 940 g et la masse de carbone déposé estimée à 540 g sur le LPT (mesures MEB) et à 400 g sur les autres CFPs (grattages).

1.3 Bilan de deutérium

1.3.1 Historique des dépôts

Le contenu en deutérium des dépôts a été analysé en NRA dans le cadre de DITS, à l'IPP Garching. La figure 4.10.a montre les profils de concentration atomique en deutérium ($D/(C+D)$) obtenus en fonction de la profondeur dans le dépôt, les mesures effectuées sur un

ensemble de tuiles ayant été rassemblées pour caractériser 3 zones (érosion, dépôt épais, dépôt fin). Dans tous les cas, la concentration en deutérium diminue avec la profondeur dans le dépôt. Cependant, l'analyse en NRA sonde les 35 premiers microns du dépôt seulement : pour les tuiles qui incluent davantage de dépôt, l'intégralité du dépôt n'est pas sondée, alors que pour les tuiles incluant moins de 35 μm d'épaisseur de dépôt, c'est le CFC qui finit par être sondé. Il est apparu nécessaire de normaliser ces profils à l'épaisseur totale de dépôt présente sur chaque tuile, obtenue grâce aux mesures en MEB. La figure 4.10.b montre l'ensemble de ces profils normalisés. Un point commun semble apparaître : la concentration en deutérium passe par un palier pour environ 15 % de l'épaisseur totale, puis décroît rapidement (elle n'est mesurable que pour une profondeur maximale égale à environ 2/3 de l'. Il a été proposé d'attribuer à DITS l'existence de ce palier commun à tous les profils et la figure 4.11 montre une modélisation de ces profils.

Or, cette valeur de 15 % peut être retrouvée par plusieurs autres moyens. En premier lieu, le temps relatif de la campagne DITS, soit 18 000 secondes en regard des 140 000 secondes de l'intégralité de CIEL, soit un rapport de temps de 13 % environ. Une estimation pertinente peut également être faite en comparant les énergies conduites vers les CFP : on obtient $E_{\text{DITS}} / E_{\text{CIEL}} = 10 \%$.

Nous avons également vu dans le chapitre 3, paragraphe 2.3, que la MEB et la TEM pouvaient permettre d'identifier les dépôts dus à DITS grâce à la détection en TEM de la couche de bore marquant le début de DITS (figure 4.12), et la mesure en MEB de l'épaisseur totale de dépôt due à l'intégralité de CIEL. Les dépôts dus à DITS de la tuile de dépôt fin F17T7 (figure 4.12) ont une épaisseur de $2,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$, sur une épaisseur totale d'environ 20 μm , soit un facteur $2,6/20 = 0,13$.

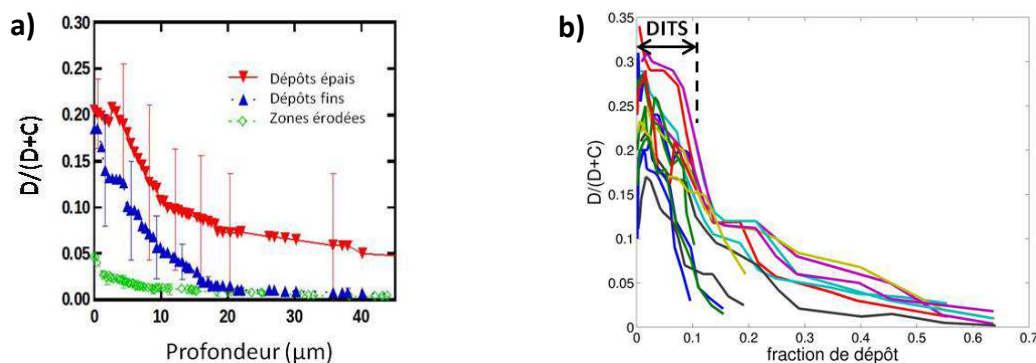


Figure 4.10 : (a) profils NRA de concentration en deutérium en fonction de la profondeur dans le dépôt, moyenne pour les 3 zones du LPT ; (b) profils NRA de concentration en deutérium en fonction de la profondeur dans le dépôt normalisés à la profondeur totale de dépôt [13].

Enfin, l'analyse en microspectrométrie Raman du dépôt à la surface de la tuile F10T10 montre un changement dans la microstructure du carbone deutéré (rapport m/I_G) à une profondeur de 20 μm dans le dépôt, pour une épaisseur totale de 120 μm (figure 4.13), ce qui donne un rapport en profondeur de 0,17 environ.

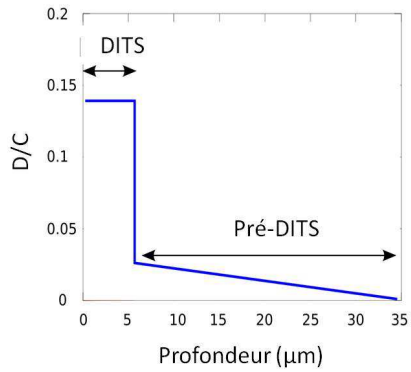


Figure 4.11 : Modélisation d'un profil NRA de concentration en deutérium en fonction de la profondeur dans le dépôt.

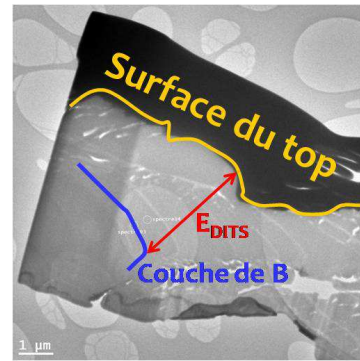


Figure 4.12 : Cliché MET d'une lame découpée à la surface de la tuile F17T7.

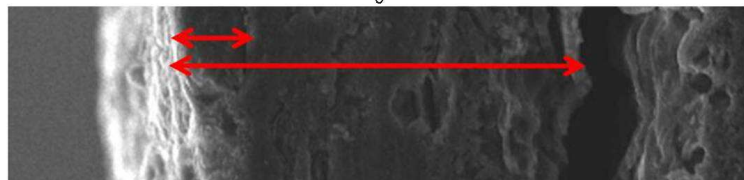
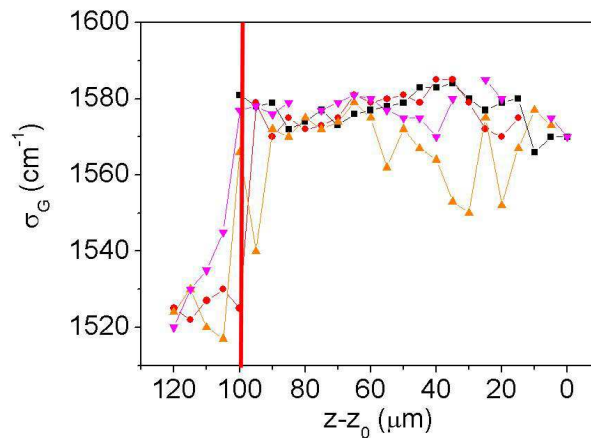


Figure 4.13 : Dépôt du top de la tuile F10T10 : microspectrométrie Raman et rapport m/I_G (chapitre 1 paragraphe 3.1) en fonction de la profondeur de sondage et image MEB correspondante

La cohérence de ces différents résultats (TEM, Raman et rapport de temps ou d'énergie) permet de consolider l'attribution à DITS des 15 premiers % de dépôt et de montrer par la NRA que le deutérium n'est pas piégé en profondeur. Il faut tenir compte de cela dans le calcul de la masse de deutérium piégé. On peut de plus soupçonner qu'il y a une désorption du deutérium au cours du temps qui expliquerait le déficit en profondeur.

1.3.2 Calcul de la masse de deutérium piégé

La détermination du pourcentage de deutérium piégé peut aussi se faire par une analyse en microspectrométrie Raman, comme expliqué dans le chapitre 1, paragraphe 3.1. Des mesures ont été effectuées au laboratoire, en plusieurs points de tuiles provenant des différentes zones du LPT, et donnent des pourcentages atomiques de deutérium contenu dans les dépôts cités dans le tableau 4.3 [11]. Le pourcentage moyen est de l'ordre de 20 %, ce qui est en bon accord avec la valeur maximum mesurée en NRA. Ce pourcentage de deutérium piégé peut avoisiner 0 % pour certaines zones des tuiles de dépôt épais, ce qui peut s'expliquer par la haute température à laquelle ces dépôts, qui sont mal attachés et donc mal refroidis, sont portés. Le deutérium désorbe plus facilement dans les tuiles de cette zone. Pour nos calculs, nous prendrons un pourcentage atomique moyen uniforme pour toutes les zones du LPT de 20 % [12].

Zone	% D (tops)	% D (gaps)
Erosion	0 - 23	17 - 27
Dépôt épais	14 - 24	17 - 28
Dépôt fin	13 - 22	16 - 20

Tableau 4.3 : Pourcentage atomique de deutérium inclus dans les dépôts, sur le top et dans les gaps, pour les tuiles des 3 zones du LPT (mesurés en microspectrométrie Raman)

Partant des 540 g de dépôt obtenus précédemment à partir des mesures en MEB, nous obtenons, en prenant ces 20 % de concentration atomique en deutérium sur les 15 % de dépôts dus à DITS, une masse de 2,26 g de deutérium piégé sur le LPT. Nous multiplions arbitrairement par un facteur 2 pour tenir compte de la queue en profondeur des dépôts (correspondant approximativement au rapport entre l'aire intégrée pour la fraction de deutérium due à DITS et l'aire totale, sur la figure 4.11) et au final nous pouvons approximer n_D à 4,5 g sur le LPT.

1.3.3 Comparaison avec les résultats issus des analyses TDS et NRA

Les mesures TDS, associées aux mesures NRA, ont permis de remonter à la quantité totale de deutérium piégé : environ 10 g dans TS, dont 6,2 g pour le LPT et 2,1 g pour les autres CFP carbonés (bumpers, limiteurs protecteurs d'antennes), la masse manquante étant piégée dans les minces couches de co-dépôt présentes sur les murs métalliques de l'enceinte [13]. Nos estimations déduites de mesures MEB/Raman, 4,5 g, sont en accord satisfaisant avec la valeur de 6,2 g trouvée en TDS/NRA. Une partie de cet écart de 1,7 g peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas pris en compte les dépôts présents dans les porosités des tuiles érodées, dont la contribution a été estimée à entre 10 % et 15 % de la masse totale de deutérium piégé. Au total, une masse proche de 50 g de deutérium piégé, issue du bilan de particules in-situ, a été estimée et la différence a été attribuée au dégazage à long terme se situant durant les périodes hors décharges.

Ces mesures ont été faites sur des tuiles provenant de toutes les zones du LPT, et ont permis de tracer également un diagramme en secteurs présentant la contribution relative des

différentes zones à la rétention de deutérium. Comme nous considérons que la masse de deutérium piégé dans les dépôts est proportionnelle au volume total de dépôt présent sur ces mêmes tuiles, nous pouvons comparer le diagramme en secteur issu des mesures en TDS à celui issu des mesures en MEB. La figure 4.14 montre cette comparaison.

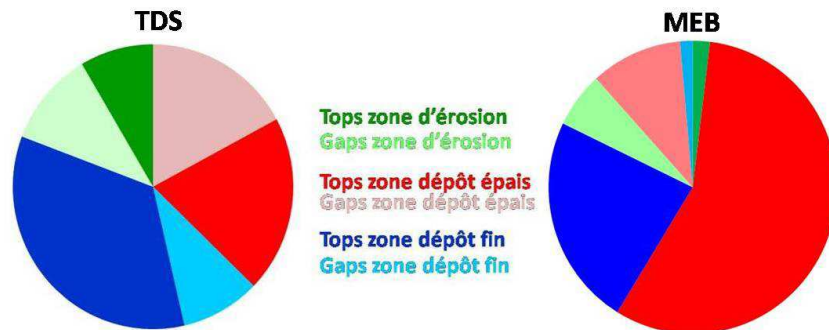


Figure 4.14 : Comparaison des contributions relatives des zones du LPT à la rétention de deutérium, pour les analyses effectuées en TDS (à gauche) et en MEB (à droite).

La comparaison de ces deux diagrammes montre que l'analyse en MEB a fortement surestimé la contribution des tops des tuiles des zones de dépôt épais, et fortement sous-estimé la contribution des tops des tuiles des zones érodées. Ceci s'explique par le fait que lors de l'exploitation des analyses MEB, nous n'avons pas tenu compte des dépôts présents dans les porosités des tuiles érodées. Réciproquement, en TDS, le fait que les dépôts soient faiblement attachés à la surface et puissent manquer lors de l'analyse n'a pas été pris en compte. La contribution relative des gaps à la rétention (22 %) est plus faible que celle déterminée par TDS (environ 35 %), ce qui peut s'expliquer, ainsi que les autres différences moins frappantes dans les contributions relatives des zones (tops des tuiles de dépôt fin, gaps des tuiles érodées, de dépôt fin et de dépôt épais) par les approximations que nous avons réalisées lors de l'attribution d'épaisseurs et de profondeurs de dépôt. Cela peut aussi provenir de la méthode de découpe pour les mesures en TDS dans les gaps et de la difficulté expérimentale de faire des mesures uniquement sur les gaps à l'exclusion des dépôts présents à la limite entre tops et gaps. Au final, cette comparaison est satisfaisante et permet de consolider l'ensemble des résultats.

2 Topographie et flux de particules

2.1 Analyse de l'érosion

2.1.1 Formation du ripple

Etudes expérimentales

Dans le chapitre 3 paragraphe 2.1.5, nous avons vu que la topographie caractéristique du top des tuiles érodée incluait la présence d'un réseau de stries parallèles orientées similairement sur toute la surface de la tuile (direction oblique, avec un angle d'environ 40° avec la direction toroïdale). Les analyses en MEB (par EDS) et en AFM ont clairement

montré que cette striation n'était pas due à un contraste chimique mais à une ondulation de la surface et ont permis de mesurer la profondeur et la périodicité de ces stries ont pu être déterminées (période moyenne d'environ 10 μm , amplitude moyenne de l'ordre de 600 nm)

Il a été précédemment montré [14, 15, 16, 17] que le bombardement d'une surface par un faisceau d'ions pouvait créer une striation (« *ripple* ») en surface. La dépendance de la période de cette striation en fonction de plusieurs paramètres comme l'énergie des ions incidents ou la température de surface a été analysée dans de nombreux travaux expérimentaux.

S'agissant de l'angle d'incidence du faisceau ionique, des expériences de bombardement [18, 19, 20] d'une surface de GaAs par un faisceau d'ions O_2^+ d'énergie de 10,5 keV ont montré que l'occurrence du phénomène de ripple ne se produit que pour des angles d'incidence inclus entre 30° et 60° . Sur d'autres surfaces, comme Si, cette fenêtre d'angles d'incidence peut varier entre 32° et 58° [21]. D'autres études expérimentales ont montré que pour le bombardement de surfaces de Cu [22], de SiO_2 [23], Si [24], ou graphite [25], l'orientation du ripple en regard de la direction du faisceau incident dépendait de l'angle d'incidence. Ce phénomène est systématique pour des surfaces de graphite ou de diamant [26, 27]. Pour des incidences rasantes, la direction des stries est parallèle au faisceau d'ions incidents, et ce quelque soit l'orientation de l'échantillon. Quand on se rapproche d'une incidence normale, la direction des stries devient perpendiculaire à celle du faisceau d'ions incidents. L'angle d'incidence pour lequel cette permutation de direction des stries se produit est appelé *angle critique*. Pour du HOPG bombardé par des ions Xe d'énergie allant de 2 à 50 keV, l'angle critique est par exemple de 30° (mesuré par rapport à la surface) [27]

La température de surface a également une influence sur le ripple. Pour une surface de SiO_2 bombardé par des ions Ar à des énergies allant de 0,5 à 2 keV, il a été montré que pour une température de l'échantillon supérieure à 400°C , la longueur d'onde du ripple variait en fonction de la température selon une loi de type Arrhenius, mais qu'en revanche il n'y avait pas de dépendance à la température pour des températures inférieures [28]. Cette observation a été corroborée par une série d'expériences de bombardement d'une surface de cuivre par des ions xénon à 800 eV [16] : une longueur d'onde d'environ $1,6 \mu\text{m}$ est observée pour ce bombardement, avec une surface chauffée à 500 K, puis décroît rapidement (exponentielle décroissante) pour atteindre une valeur de $0,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ à une température de 400 K.

L'influence du flux d'ions et de l'énergie des ions ont été observées. L'amplitude des stries, pour une surface de SiO_2 bombardée par des ions Xe à 1 keV, varie par exemple linéairement avec la fluence [29, 30]. Pour certaines expériences effectuées à basse énergie (< keV), la période des stries ne dépend pas du flux. Pour des énergies supérieures au keV, la période des stries varie proportionnellement à l'énergie des ions (elle augmente quand l'énergie des ions incidents augmente) [18, 19, 20].

Enfin, dans tous les cas, il a été constaté que l'amplitude des stries croît exponentiellement dans les premiers instants du bombardement ionique, mais qu'un régime stationnaire est rapidement atteint, menant à la conclusion que le phénomène de ripple est indépendant du temps [31, 32]. La variété des substrats employés pour étudier le phénomène a

également montré que son apparition est indépendante des défauts de surface (à l'échelle microscopique) et de la chimie de surface. La période des stries observées lors de ces expériences est généralement de l'ordre du dixième de μm , pour des énergies d'ions incidents descendant rarement sous le keV [17].

Etudes théoriques

L'interaction entre une surface et un faisceau d'ions incidents a fait l'objet de plusieurs modélisations. Toutes ces modélisations partent du postulat d'un système hors équilibre avec concurrence entre des relaxations de surface à l'interface ions-surface dues à la tension de surface, et des phénomènes modifiant la physique de cette surface (croissance, érosion, déplacement de particules...).

Kardar, Parsisi et Zhang [33] ont dérivé l'équation suivante (équation KPZ), donnant l'évolution de la hauteur h de surface en fonction du temps :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta$$

- le premier terme quantifie les relaxations de surface à l'interface ions-surface dues à la tension de surface. Le coefficient ν est une constante
- le second terme, non linéaire, modélise un phénomène modifiant la hauteur de surface, mais non défini physiquement (il peut s'agir d'érosion ou de croissance)
- un troisième terme η défini comme le *bruit*, qui reflète des fluctuations aléatoires du processus de croissance.

Ce modèle permet de décrire l'évolution de la rugosité de surface sous un bombardement d'ions, mais il ne fait pas croître un ripple périodique. Une caractéristique intéressante est qu'il modélise un comportement asymptotique de cette augmentation de rugosité. Cependant, les échelles de temps qui permettraient d'observer expérimentalement un tel comportement ne sont pas exploitables en laboratoire. Le modèle de Kuramoto-Sivashinsky [34] est proche du modèle KPZ et décrit le même comportement pour des échelles de temps longues. En appliquant ce modèle pour un système à une dimension et pour des échelles de temps suffisamment courtes, on peut modéliser la croissance d'un ripple instable [35]. Mais les résultats issus des simulations informatiques pour des systèmes bidimensionnels divergent fortement et empêchent toute conclusion définitive quand à la pertinence de ce modèle pour décrire le ripple.

Le modèle postérieur de Bradley et Harper (BH), contrairement au modèle KPZ, permet d'expliquer l'occurrence du ripple [36]. Il se base sur le modèle d'érosion physique posé par Sigmund [37, 38] pour décrire le comportement de la surface. Cette théorie de l'érosion physique, en reliant le coefficient d'érosion Y_S à l'énergie déposée sur la surface par les ions incidents, a permis de montrer que Y_S varie avec l'aspect concave ou convexe de la surface : une surface de géométrie convexe (vallées) est érodée plus rapidement qu'une surface de géométrie concave (bosses). Pour décrire l'évolution de l'état de surface, Bradley et Harper

ont utilisé le modèle de Sigmund ainsi que le phénomène de diffusion de surface, thermiquement activé, qui va avoir tendance à lisser la surface. C'est la compétition entre ces deux phénomènes en parallèle qui va créer un système oscillant périodique qui se traduit par un ripple de surface. L'évolution de la hauteur h de surface en fonction du temps est alors définie par l'équation :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v(\theta) + v_x(\theta)\partial_x^2 h + v_y(\theta)\partial_y^2 h - K\nabla^4 h$$

- le premier terme est la vitesse d'érosion de la surface, fonction de l'angle d'incidence θ du flux d'ions
- le deuxième et le troisième terme sont liés à l'effet du bombardement d'ions sur la surface, v_x et v_y étant les tensions effectives de surface dans les deux directions du plan de la surface
- le quatrième terme est relatif à la diffusion thermique en surface. Le coefficient K est le « taux de relaxation dû à la diffusion », et il inclut l'énergie libre de surface par unité d'aire, la constante de diffusion en surface, le volume atomique, le nombre de molécules par unité de surface, la température de surface, et l'énergie d'activation pour la diffusion.

Le calcul de la longueur d'onde du ripple, dérivé de l'équation de BH, donne :

$$l_c = 2\pi \sqrt{\frac{2K}{|v|}}$$

avec $|v|$ la valeur absolue du plus grand coefficient v_x ou v_y (ces deux coefficients sont négatifs).

Le modèle BH permet de prédire la variation de l'orientation des stries en fonction de l'angle d'incidence, de façon cohérente avec ce qui a été observé expérimentalement. Cependant, deux caractéristiques de ce modèle sont incompatibles avec les faits expérimentaux :

- ce modèle est linéaire, et prédit une augmentation exponentielle de l'amplitude des stries avec le temps, ce qui n'a pas été observé
- en ne considérant qu'un mécanisme thermiquement activé pour décrire le lissage de la surface, il ne peut pas expliquer l'observation de ripple à basse température.

Des simulations numériques [39, 40] ont été réalisées afin de décrire la formation de ripple à l'échelle microscopique. Ces simulations ont démontré la dépendance linéaire de la longueur d'onde du ripple à la pénétration des ions incidents dans le matériau (donc à leur énergie), et confirmé que le ripple est un phénomène lié en premier lieu aux caractéristiques des ions incidents et décorrélié de la présence de défauts de surface ou de phénomènes de chimie de surface. Cependant, ces modèles permettent la croissance de ripple pour une température de 0 °C, ce qui n'a jamais été observé.

Le modèle dérivé par Makeev, Cuerno et Barabási (MCB) permet de prendre en compte les phénomènes ayant lieu à basse température [17]. Il se base sur les mêmes hypothèses que le modèle BH (modèle d'érosion de Sigmund, diffusion thermique en surface), et permet lui aussi d'expliquer la dépendance de la direction du ripple à l'angle d'incidence des ions, mais ajoute notamment des termes modélisant le déplacement d'atomes en surface créée par l'impact des ions incidents. A basse température, ce sont ces termes qui contrebalancent les termes quantifiant l'érosion physique et de pénétration des ions, et qui permettent de faire croître un ripple. En utilisant ce modèle pour différents cas de figure (haute et basse température, surface isotrope ou anisotrope), Makeev, Cuerno et Barabási ont montré qu'à basse température :

- le fait que la surface soit isotrope ou anisotrope n'influence pas sur les paramètres du ripple (amplitude, longueur d'onde, dépendance à l'angle d'incidence des ions),
- la longueur d'onde du ripple est indépendante du flux d'ions incidents,
- la longueur d'onde du ripple dépend linéairement de la profondeur de pénétration a des ions : $l_c \sim a$.

Dans le cas de TS, nous avons observé pour la première fois la formation d'un ripple sous exposition d'un plasma. En regard des études menées en laboratoire avec des faisceaux d'ions, les conditions expérimentales sont particulières : température de surface de 500 K, flux d'ions important de l'ordre de $10^{21} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ avec une énergie des ions de l'ordre de la centaine d'eV, présence d'une érosion chimique qui se rajoute au sputtering physique. Nous nous trouvons donc, pour le modèle MCB, plutôt dans le cas « basse température ». La périodicité des stries que nous avons observées est d'en moyenne 10 μm mais peut varier de plus ou moins 4 μm sur une même tuile, et nous n'observons pas de variation significative de la période des stries entre les tuiles F27T10 et F28T16, alors que la tuile F28T16 est située plus loin dans la SOL et reçoit donc un flux d'ions inférieur (le flux ionique varie d'un ordre de grandeur environ entre les deux tuiles : $\sim 10^{21} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour F27T10, $\sim 10^{20} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour F28T16). Ainsi malgré une variation du flux nous n'observons pas de variation de la périodicité, ce qui paraît cohérent avec les conclusions de MCB.

Cependant, les expériences d'Habenicht et al [14], donnent, pour le bombardement d'une surface de graphite par des ions Xe à 5 keV ($a = 3,2 \text{ nm}$), un ripple de période 70 nm. Si $l_c \sim a$, alors pour le cas de TS (bombardement d'une surface graphitique, par des ions D, avec $a \approx 12 \text{ nm}$ pour une énergie de 400 eV sur la tuile F27T10), nous devrions trouver une période de ripple de l'ordre de 300 nm. Si nous menons le calcul précis de l_c d'après les équations MCB (faisant intervenir densité atomique de la cible, énergie de liaison des atomes en surface, flux d'ions incident et énergie des ions, angle d'incidence, largeurs de la cascade de collision et profondeur d'implantation), nous trouvons également une valeur proche de 300 nm. Or, les stries observées ont une période d'environ 10 μm . Les observations effectuées sur TS semblent difficilement se corréliser avec les études théoriques (MCB, BH) :

- si nous prenons le modèle MCB à basse température (pas de variation de période du ripple avec le flux, $l_c \sim a$, diffusion en surface causée par l'impact des ions), alors la période des stries observées sur TS ne peut pas être calculée par ce modèle.

Cependant, le fait que l'on n'observe pas de variation de la période du ripple est cohérent avec les conclusions de MCB dans le cas « basse température »

- Dans le cas « haute température », l'ordre de grandeur de la période peut être cohérent avec une loi d'Arrhenius tirée du modèle BH : un ripple de période 70 nm ayant été observé à une température de surface de 300 K [14], un ripple de période 10 μm pour une température de surface de 500 K peut être plausible vu que la variation de période du ripple en fonction de $1/kT$ suit une loi de type exponentielle décroissante. Par contre, la variation de la période avec le flux ($l_c \propto 1/F^{1/2}$) donnée par ce modèle est problématique pour expliquer une période beaucoup plus grande que celle observée, puisque le flux dans TS est nettement plus important que pour les expériences effectuées dans [14].

D'autres phénomènes doivent donc certainement être pris en compte pour appréhender théoriquement la formation du ripple : présence du champ magnétique, présence d'un plasma et effets synergétiques des atomes sur l'érosion et la diffusion, présence de l'érosion chimique qui peut être non négligeable dans le cas de DITS, présence de la structure fibre/matrice qui peuvent induire des phénomènes de relaxations à l'échelle de cette texture. En l'état actuel de nos réflexions, les paramètres les plus pertinents à prendre en compte ne sont pas encore très clairs mais vraisemblablement la structure magnétique conduit à des phénomènes spécifiques de transport local qui doivent être pris en compte.

2.1.2 Erosion Différentielle

Sur les surfaces érodées, outre la formation d'un « ripple » discuté précédemment nous avons mis en évidence que la topographie le long d'une vallée est en dent de scie (figure 3.27) [41]. Ce phénomène est de moindre amplitude que le « ripple » mais il est très bien résolu en AFM et de plus reproductible sur plusieurs tuiles (F27T10, F28T14 ou F27T14 et F5T3). Il faut noter que des profils « inversés » ont été mesurés sur deux tuiles situées de part et d'autre du point de tangence (F27T10 et F5T3). Les différentes pentes du profil (figure 3.27) sont clairement associées soit à la matrice soit aux fibres, c'est un effet d'ombrage dû au fait que les ions érodent avec une incidence plus ou moins rasante des carbones différents. Cette érosion différentielle est susceptible de nous informer sur le sens du flux ionique si nous connaissons laquelle de la matrice ou de la fibre est la plus érodée.

Des images AFM mesurées sur des sections de fibre ont suggéré que c'est la fibre qui présente un coefficient d'érosion plus important que la matrice car la fibre est plus « enfoncée » que la matrice qui l'entoure (figure 3.9 et figure 4.15.a). Des analyses en cartographie Raman réalisée sur une surface de N11 vierge ont montré que la microstructure du graphite de la fibre et de la matrice se différencient aisément (figures 4.15.b et 4.16). La fibre présente une bande D beaucoup plus intense relativement à la bande G signifiant qu'elle présente plus de défauts avec des domaines aromatiques plus petits. En effet, bien que tout deux graphitiques, les carbones de la fibre ex-PAN et de la matrice pyrolytique présentent des microstructures différentes probablement liées à des processus de synthèse différents. Nous

pensons que l'érosion différentielle fibre/matrice peut être expliquée par la présence de défauts en proportion différente.

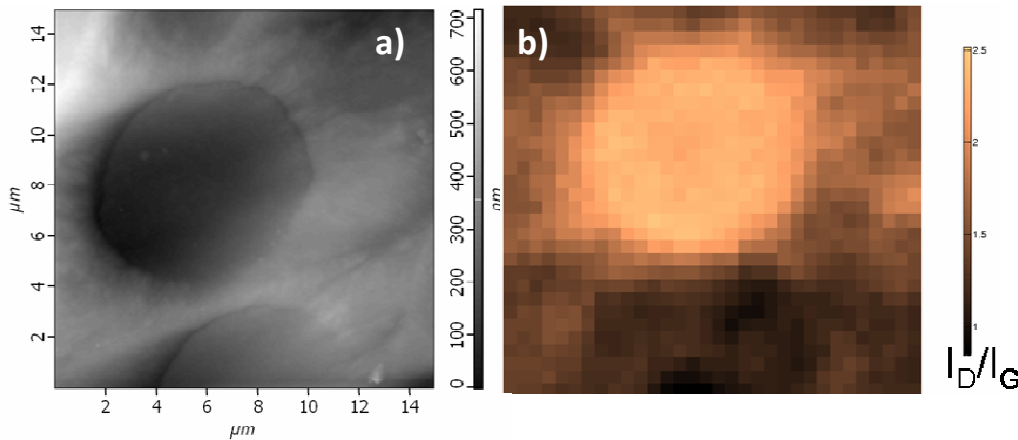


Figure 4.15 : (a) Image en AFM de la surface de la tuile F27T10, (b) cartographie en Raman (donnant le rapport I_D/I_G) de même zone de surface que (a)

Des expériences ont été menées au laboratoire dans le but de mieux caractériser cette érosion différentielle, elles consistent à exposer une surface de N11 à un plasma d'hydrogène (Equipe plasma surface de PIIM) puis à estimer à partir d'analyses AFM de la surface érodée le taux d'érosion différentielle. Les premiers résultats ont confirmé que les fibres s'érodaient plus facilement que la matrice.

Sachant que cette érosion différentielle montre que la matrice est plus « dure », nous pouvons orienter les flux comme indiqué dans la figure 3.27. L'observation des profils inversés de part et d'autre du point de tangence montre que la composante toroïdale de la vitesse des ions change de sens ce qui est cohérent avec le transport des ions qui impactent le LPT de part et d'autre de la zone de tangence (voir paragraphe 2.2).

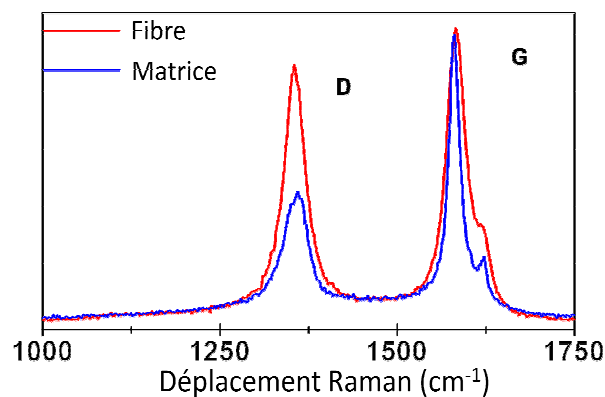


Figure 4.16 : Spectres Raman typiques obtenus pour une fibre (en bleu) et la matrice (en rouge) du N11

2.1.3 Amorphisation de surface

Une autre caractéristique de toutes les tuiles érodées est la présence d'une couche de 30 ± 10 nm de carbone amorphe sur toute la surface de la tuile (fibres et matrice sont recouvertes identiquement) identifiée par MET. L'analyse en microspectrométrie Raman effectuée sur la surface des tuiles érodées confirme l'existence de cette mince couche de carbone amorphe par la mesure d'un spectre qui présente une forte composante amorphe et une composante graphitique du N11 sondé à travers le a-C (figure 4.17) [11]. Notons que la partie anguleuse du spectre révélant la présence de la composante graphitique est, de façon cohérente, plus importante pour une mesure au dessus d'une fibre que pour une mesure au dessus de la matrice (voir paragraphe 2.1.2 et figure 4.17). Par ailleurs, l'analyse détaillée de la signature Raman des dépôts carbonés présents à la surface des tuiles de dépôt comparée à celle de la surface des tuiles érodées montre que les premiers sont beaucoup plus hétérogènes, ce qui laisse penser qu'il ne s'agit pas du même type de carbone amorphe. Dans le cas des tuiles érodées, le caractère amorphe peut provenir d'une amorphisation liée au bombardement alors que dans le cas des tuiles de dépôt, le caractère amorphe serait lié au processus de formation des dépôts.

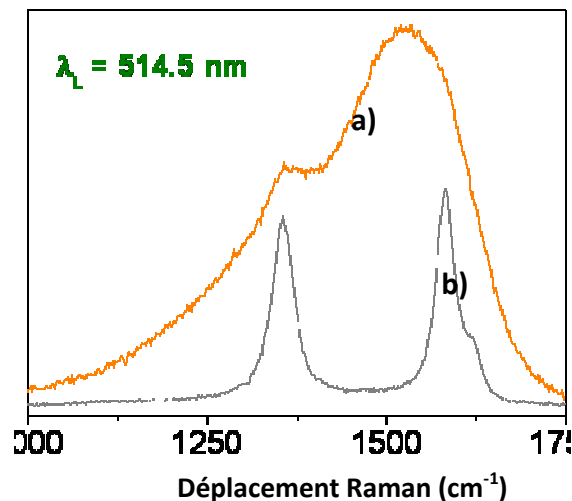


Figure 4.17 : Spectre Raman (a) de la surface d'une tuile érodée et (b) du N11 (fibre) [11]

Cependant ni la MET ni le Raman ne permettent de statuer sur l'origine de cette couche, dépôt de carbone amorphe ou amorphisation du CFC. Pour répondre à cette question, des simulations numériques ont été effectuées à partir du code SRIM, capable de calculer des profondeurs l'implantation de différents atomes dans différents matériaux, pour des énergies d'ions incident variables. La figure 4.18 montre le résultat d'une simulation effectuée avec SRIM : bombardement de carbone par des atomes de deutérium, pour des énergies incidentes variables.

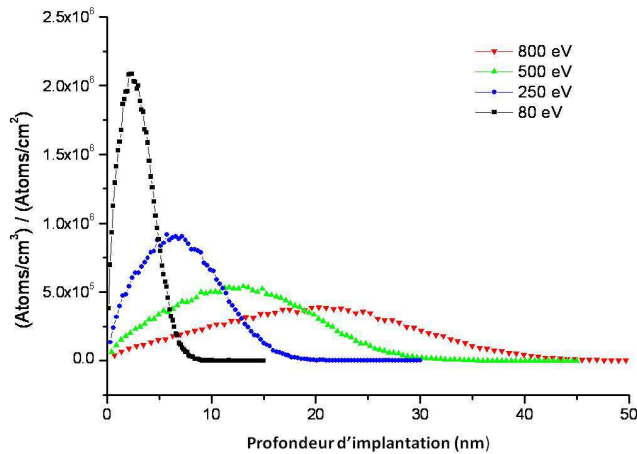


Figure 4.18 : Simulation SRIM d'un bombardement de deutérium sur du carbone pour plusieurs énergies incidentes

Une profondeur d'implantation de 30 nm peut être atteinte avec des ions incidents d'énergie avoisinant 500 eV. Or à la surface des zones érodées de TS, pour une température électronique T_e , l'énergie des ions est estimée à $2T_e$ et, en raison de l'accélération par la gaine, ils ont alors une énergie d'impact de l'ordre de $7T_e$ ($E_i = 3T_e + 2T_i$). Ceci conduit à une énergie de l'ordre de 140 eV pour $T_e = 20$ eV. En fait, d'une part la température électronique est souvent supérieure à 20 eV, d'autre part le facteur de proportionnalité pour l'énergie des ions n'est pas très bien connu et est souvent estimé à plus que 2. Par conséquent, cette valeur de 140 eV sous-estime certainement la valeur des énergies ioniques incidentes. De plus, il existe des particules plus énergétiques qui impactent aussi la surface, telles que les neutres d'échange de charge (quelques keV). La profondeur de 30 ± 10 nm mesurés dans le CFC est donc compatible avec les conditions de TS. La couche de carbone amorphe en surface des zones érodées résulterait donc essentiellement d'une amorphisation du CFC sous l'effet du bombardement ionique, et non du re-dépôt local de carbone amorphe.

2.2 Flux d'ions et gaine magnétisée

Rappel des résultats

Nous avons vu précédemment que des tuiles du LPT présentaient souvent une surface marquée régulièrement. Ces marques sont des indices de la direction des flux d'ions incidents. Ce sont les striations parallèles formant un angle θ compris entre 30° et 50° par rapport à la direction toroïdale observées dans le cas des tuiles érodées ou bien les pointes alignées vers le côté LFS dans le cas des tuiles de dépôt épais. De façon remarquable, dans le cas d'une tuile se situant dans une zone limite entre dépôt fin et érosion (F28T20, Chap. 3.2.3), les deux phénomènes, striation et pointes, ont été observés simultanément, les pointes étant cette fois orientées parallèlement aux striations (toujours obliques), confirmant qu'ils sont les indices d'une même origine : le flux des ions. Dans le paragraphe 2.1.1, nous avons vu que pour des incidences rasantes, des bombardements d'une surface par des ions pouvaient en effet provoquer une ondulation de la surface dans la direction parallèle au flux projeté. De plus, les

mesures AFM des profils le long d'une vallée de ces stries ont montré des effets d'ombrage liés à l'érosion différentielle des fibres qui permettent de remonter au sens du flux d'ions (vers le côté US pour la tuile F27T10, vers le côté DS pour la tuile F5T3). L'asymétrie arrondi/anguleux des profils des bords des tuiles exposées/à l'ombre est aussi clairement une indication du sens du bombardement par les ions (chapitre 3, paragraphe 3.1.2, figure 3.79). Rappelons enfin que nous avons observé une symétrie par rapport à l'axe poloïdal de l'orientation des stries de part et d'autre du point de tangence. Ces observations sont résumées sur la figure 4.19.

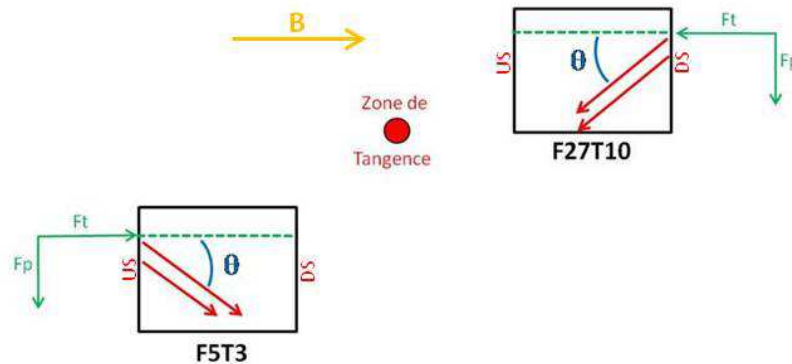


Figure 4.19 : Schéma de la position des tuiles F27T10 et de la tuile F37T3 (identique à F5T3) par rapport à la zone de tangence. La direction des stries est notée ainsi que l'angle θ par rapport à la direction toroïdale. Les composantes toroïdale (F_t) et poloïdale (F_p) du flux sont représentées.

Champ magnétique

En supposant que le champ magnétique est toroïdalement uniforme, les lignes de champ magnétique dans TS s'enroulent autour de surfaces toroïdales, les caractéristiques plasma étant telles que l'hélicité est faible (le rapport des composantes poloïdale et toroïdale du champ est de 0,06). Le champ est donc quasiment purement toroïdal et sur le LPT, sa composante verticale est telle que l'angle d'incidence α ne dépasse pas $3,5^\circ$ [42] et vaut $1,4^\circ$ sur la tuile F27T10. De même l'angle dans le plan par rapport à la direction toroïdale est très faible et ne dépasse pas quelques degrés. La DSMF est alors la première surface toroïdale en contact avec le limiteur, la ligne de contact étant tangente suivant la direction toroïdale. Les surfaces dans la SOL au-delà de la DSMF ont des lignes de contact non tangentes avec la surface du LPT. Le nombre discret de bobines magnétiques (ripple du champ magnétique) fait que ces surfaces toroïdales sont déformées et que la DSMF présente plusieurs lignes de tangence ayant aussi une composante poloïdale. Le point de contact indiqué en rouge dans le chapitre 3 se trouve sur une de ces lignes de tangence, qui sépare deux zones d'érosion. De façon générale, la complexité de l'empreinte du plasma sur le LPT (zone d'érosion, zones de dépôts épais, de dépôt fin) est un reflet de la structure magnétique. En particulier, comme il a été mentionné, sa périodicité est celle du champ magnétique toroïdal.

Les modèles prévoient que les ions se déplacent dans la SOL le long des lignes de champ, et arrivent dans la gaine selon le critère de Bohm (cf suite), c'est-à-dire avec une vitesse égale

à la vitesse de propagation du son. Cette vitesse est dans un sens et dans l'autre de part et d'autre d'une ligne de tangence. Plus précisément, elle est dirigée vers le côté DS pour la zone érodée de la tuile F27T10 et vers le côté US pour la zone érodée de la tuile F5T3. Ceci est en bon accord avec nos déductions sur le sens du flux (figure 4.19).

Composante poloïdale

L'observation des striations obliques indique qu'à cette composante toroïdale de la vitesse des ions, qui change de signe en passant une zone de tangence, s'ajoute une composante poloïdale d'intensité comparable, qui ne change pas de signe en passant la zone de tangence. Qualitativement, la composante poloïdale affectant le mouvement des ions peut avoir plusieurs origines, comme le mouvement de giration des particules autour des lignes de champ (mouvement cyclotronique), ou des dérives électromagnétiques du type $\vec{E} \times \vec{B}$. En ce qui concerne le mouvement de giration, le sens de B ne changeant pas, son sens ne change pas non plus au passage de la zone de tangence. Celui-ci est cohérent avec une composante poloïdale orientée vers le côté HFS quand les particules sont dans la partie basse de leur trajectoire cyclotronique, c'est-à-dire quand elles impactent le LPT. L'effet des dérives de volume telles que les dérives liées au gradient du champ magnétique ou à sa courbure a été envisagé mais l'ordre de grandeur est beaucoup trop faible pour expliquer le phénomène observé [43]. Une autre cause de dérive peut être liée au champ électrique de la gaine.

Gaine magnétisée [44]

Le phénomène de gaine est dû au fait que la vitesse des électrons est supérieure à celle des ions et que l'équilibre des flux à la surface impose de charger celle-ci négativement. Un champ électrique perpendiculaire à la surface E_{\perp} et dirigé vers la surface existe donc au voisinage de la surface et dans la gaine. Ce champ correspond à une dérive poloïdale de type $\vec{E} \times \vec{B}$ qui est donc dirigée vers HFS. La gaine a typiquement une épaisseur de l'ordre de la longueur de Debye λ_D . Celle-ci est de l'ordre de 25 μm pour $T_e = 20 \text{ eV}$ et $n_e = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, qui sont les paramètres calculés pour le LPT pour la campagne DITS [45]. Elle est précédée d'une zone quasi-neutre (pré-gaine) où règne un faible champ électrique et où la vitesse des ions s'ajuste pour être égale à la vitesse du son à l'entrée de la gaine (critère de Bohm). Dans le cas d'un champ magnétique oblique, le critère de Bohm s'applique pour la vitesse parallèle aux lignes de champs (critère de Bohm parallèle). La longueur de la gaine est considérablement plus grande que la longueur de Debye, et doit être renormalisée en tenant compte de l'incidence du champ α (en $(\sin \alpha)^{-1/2}$). R. Chodura a montré qu'il existait une zone intermédiaire (pré-gaine magnétique) dans laquelle la vitesse des ions, de sonique parallèle en fin de pré-gaine, devenait sonique perpendiculaire à l'entrée de la gaine. La longueur de la pré-gaine est de l'ordre de grandeur du rayon de Larmor calculé pour la vitesse des ions à la température T_e , soit l'ordre de 270 μm pour 20 eV. Dans cette pré-gaine, le mouvement des ions se décrit avec la dérive $\vec{E} \times \vec{B}$ due au champ E_{\perp} de la surface dans la

direction poloïdale et une dérive dite de polarisation due à la variation du champ E_{\perp} que voit la particule en fonction du temps dans la direction perpendiculaire à la surface. La longueur typique pour une variation du champ électrique, $E_{\perp}/\nabla E_{\perp}$, est typiquement de l'ordre de grandeur du rayon de Larmor. Ceci conduit à définir un paramètre de magnétisation, noté ζ , avec $\zeta = \rho_L / \lambda_D$. Si ζ est petit ($\zeta \ll 1$), le mouvement cyclotronique n'est pas perturbé par le champ E_{\perp} et le mouvement des ions restent le long des lignes de champ. Le critère de Bohm normal n'est pas satisfait. C'est le cas d'une gaine dite fortement magnétisée. A l'inverse, dans le cas d'une gaine faiblement magnétisée ($\zeta \geq 1$), les particules subissent la dérive de polarisation, et leur trajectoire est sensiblement déviée. Le flux perpendiculaire est majoritairement dû à la dérive de polarisation.

Dans le but d'étudier l'influence de la gaine sur la trajectoire des ions incidents à proximité des surfaces des sondes dans les tokamaks, un code PIC a été développé qui implémente les équations du mouvement d'une particule dans un champ électromagnétique, avec un potentiel défini par l'équation de Poisson [44]. L'angle d'incidence (angle d'impact) de même que l'angle θ de déviation dans le plan peut être calculé par le code PIC en fonction de ζ (figure 4.20.a et b). Dans le cas de Tore Supra, la valeur de ζ est supérieure à 1 et nous sommes donc dans le cas d'une gaine faiblement magnétisée. Pour la tuile F27T10, on obtient $\zeta \sim 11$: l'angle d'impact α est calculé à environ 17° (effet de la dérive de polarisation) et l'angle de déviation dans le plan θ (effet de la dérive $\vec{E} \times \vec{B}$) à environ 45° . Cette dernière valeur est en bon accord avec l'angle observé des stries avec la direction toroïdale. Cette composante poloïdale a la direction de $\vec{E}_{\perp} \times \vec{B}$ et ne change donc pas de signe au passage de la zone de tangence. Nos observations sont donc en bon accord avec ces calculs PIC. Notons qu'elles constituent la première mise en évidence expérimentale directe de l'effet d'une gaine magnétisée sur la direction des ions.

Enfin, au voisinage de la zone de tangence, la vitesse poloïdale des ions s'annule et ceci pourrait expliquer la direction purement poloïdale des pointes sur les tuiles situées dans la zone de dépôts épais.

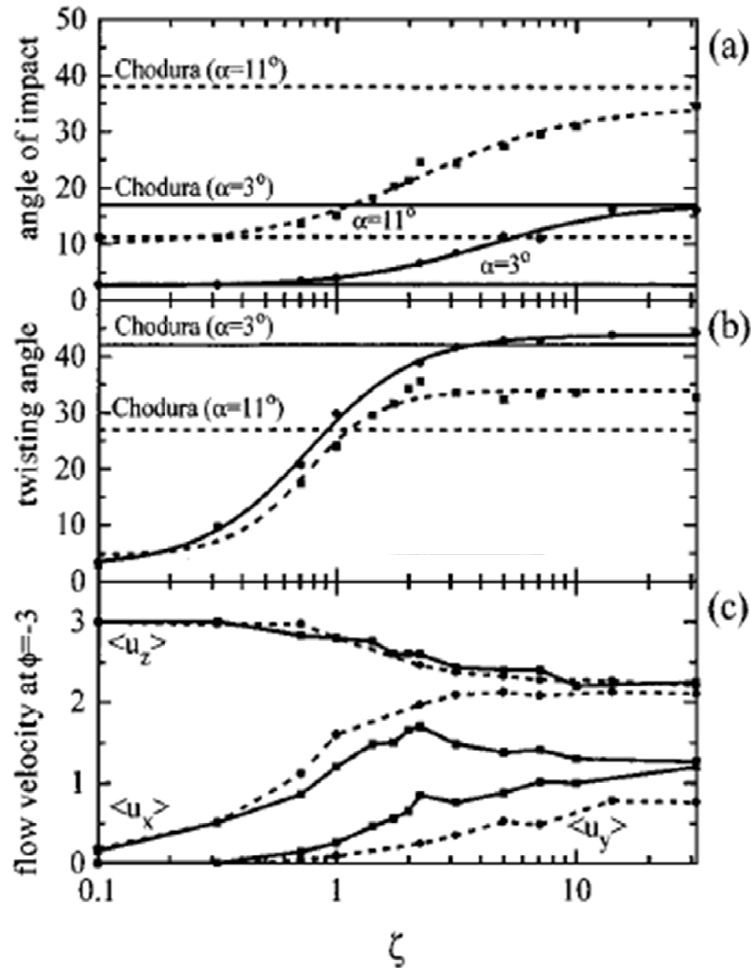


Figure 4.20 : Variations (a) de l'angle d'incidence des ions sur la surface, (b) de l'angle de déviation θ , et (c) de la vitesse du flux d'ions normalisée à la vitesse sonique des ions, en fonction du paramètre de magnétisation, pour des angles d'incidence à l'entrée de la gaine de 3° (trait plein) et 11° (trait pointillé). Pour cette figure, la direction z est celle du champ magnétique et la direction x est la direction poloïdale [44].

2.3 Flux d'ions dans les gaps

Rappel des résultats

Nous avons vu dans le chapitre 3, paragraphe 3, que les phénomènes de dépôt dominant dans tous les gaps, avec des topographies similaires pour toutes les tuiles. Le dépôt dans les gaps a été également mis en évidence et analysé en détail dans des études effectuées sur le tokamak TEXTOR [46, 47, 48, 49]. Les dépôts sont observés jusqu'à une profondeur typiquement de 1 mm. Dans les gaps poloïdaux, des pointes dirigées principalement vers LFS et légèrement inclinées vers le haut sont observées sur une profondeur de l'ordre de 0,5 mm. Dans les gaps toroïdaux la structure des pointes est moins bien définie, leur direction étant le plus souvent verticale, et elles sont observées sur une profondeur de l'ordre de 0,8 mm. Toutes

les épaisseurs de dépôt diminuent quand on va de HFS vers LFS, avec une nette asymétrie LFS/HFS de l'épaisseur des dépôts pour les gaps toroïdaux. Une asymétrie semblable est beaucoup moins claire dans le cas des gaps poloïdaux. Le dépôt est donc probablement gouverné par des processus qui dépendent beaucoup de la direction du gap relativement à celle du champ magnétique et des flux d'ions.

Gaps poloïdaux

La figure 4.21 est un schéma montrant une ligne de champ rasante (angle d'incidence rasante) et sa pénétration dans un gap poloïdal. Une estimation géométrique simple (largeur du gap : 2 mm, rayon de courbure des tuiles : 2 mm) nous permet de déduire une profondeur maximale de pénétration de la ligne de l'ordre de 0,3 mm dans le gap. Un modèle d'ions suivant simplement les lignes de champ ne peut donc pas expliquer un dépôt de particules à 1 mm de profondeur dans le gap. On peut invoquer deux phénomènes :

- La giration des particules autour des lignes de champ. Les rayons de giration (rayon de Larmor) sont pour des ions deutérium, 0,6 mm, et carbone, de C^+ à C^{6+} , 0,3 à 1,5 mm.
- Les effets de dérive locaux qui peuvent influencer sur les trajectoires dans les gaps.

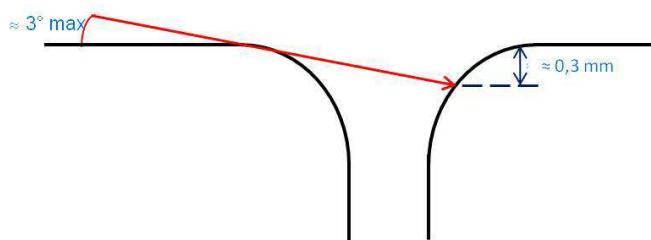


Figure 4.21 : Schéma montrant l'incidence des lignes de champ à la surface des tuiles du LPT et leur pénétration dans un gap

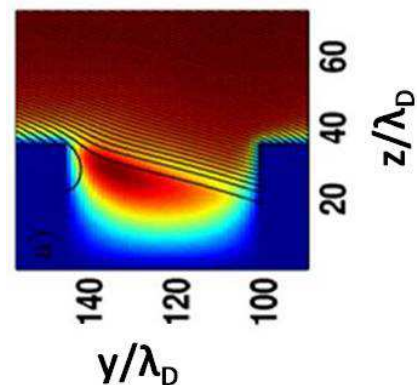


Figure 4.22 : Simulation PIC [50] montrant la torsion des lignes de flux à l'entrée d'un gap poloïdal

Un code PIC 2D a été utilisé pour simuler la trajectoire des ions et des électrons dans les gaps [50], qui résoud les équations du mouvement et l'équation de Poisson dans une géométrie bidimensionnelle, sans toutefois tenir compte de la courbure des arêtes des tuiles. Les phénomènes de gaine sont ainsi pris en compte. Dans le cas des gaps poloïdaux, il y a une séparation de charge à l'entrée du gap due à la différence des rayons de Larmor ionique et électronique, les ions sont moins liés aux lignes de champ que les électrons et pénètrent plus profondément dans le gap. De même, la dérive de polarisation (verticale) fait pénétrer les ions dans le gap. Ceci entraîne une déviation des ions vers la face à l'ombre et vers l'extérieur, c'est-à-dire vers le top de la tuile exposée (figure 4.22). Les calculs de la figure 4.22 ont été faits pour un gap de 1 mm, une incidence de 20° , un champ magnétique de 5 T, une température électronique de 10 eV et une densité de $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Ces conditions sont donc

voisines, quoique avec une incidence sensiblement plus grande, de celles des gaps poloïdaux de Tore Supra (respectivement 2 mm, $1 - 3,5^\circ$, 3,4 T, 20 eV, $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$). La figure 4.21 montre que la pénétration des ions est de l'ordre de $20 \times \lambda_D$, soit 0,5 mm, au lieu des 0,34 mm attendus par un simple facteur géométrique (angle de 20° et largeur de 1 mm). La déviation des ions vers le top de la tuile exposée est cohérente avec ce que nous avons pu observer sur les figures 3.67.a et 3.70.a, montrant un dépôt important sur l'arête (arête arrondie). Les simulations indiquent que 30 % du flux est dévié dans le cas de la figure 4.22, ce pourcentage augmentant si l'angle d'incidence diminue.

La direction des pointes sur la surface d'un gap poloïdal donne des informations sur les deux composantes, verticale et poloïdale, des flux. L'exemple de la figure 4.23 montre que la composante verticale est inférieure à la composante poloïdale.

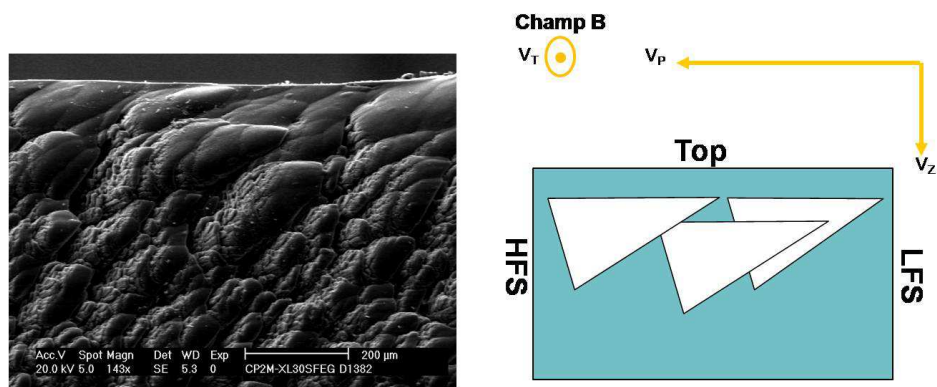


Figure 4.23 : A gauche, image MEB du dépôt dans le gap poloïdal DS de la tuile F5T3. A droite, schéma de ce dépôt montrant les pointes et leur direction, et les composantes toroïdale, poloïdale, et verticale de la vitesse. La direction de B est indiquée.

Gaps toroïdaux

La figure 4.24 montre les résultats du code PIC pour les gaps toroïdaux. Les lignes de flux subissent à l'entrée des gaps toroïdaux un effet très prononcé et « plongent » vers le fond du gap. La dérive poloïdale ($\vec{E} \times \vec{B}$) incurve les ions vers le côté HFS du gap. Ceci explique l'asymétrie d'épaisseur qui est observée, l'épaisseur des dépôts est toujours plus importante côté LFS d'un gap (HFS d'une tuile) que côté HFS d'un gap (LFS d'une tuile) [51]. Les pointes sont majoritairement dirigées vers le top des tuiles, indiquant que la composante verticale de la vitesse est plus importante que la composante toroïdale.

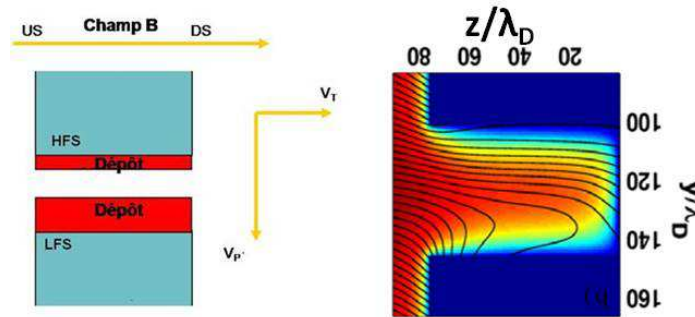


Figure 4.24 : A gauche, un schéma montrant l'asymétrie LFS/HFS des dépôts dans les gaps toroïdaux, ainsi que les composantes toroïdale et poloïdale de la vitesse des ions incidents. A droite, allure des lignes de flux dans un gap toroïdal [50].

Synthèse

En joignant les observations des gaps toroïdaux et poloïdaux, on aboutit pour les gaps à $V_T \ll V_z \ll V_P$ (V_T vitesse toroïdale, V_z vitesse verticale et V_P vitesse poloïdale), ce qui est différent de la déduction que l'on pourrait faire sur le top des tuiles érodées par exemple où les striations à $\sim 45^\circ$ indiquent $V_T \sim V_P$, la composante verticale étant environ deux fois moins importante d'après les calculs PIC (figure 4.20.c), soit $V_z < V_T \sim V_P$. Ceci peut être mis en relation de façon qualitative en regardant figure 4.23 avec le fait que les deux composantes, verticale et poloïdale, sont fortement modifiées dans le gap, laissant supposer que les rapports de vitesse sur la surface peuvent être significativement différents dans les gaps.

Si la simulation numérique montrant la déviation des lignes de flux (figure 4.24) dans les gaps toroïdaux explique l'asymétrie LFS/HFS de l'épaisseur de dépôt au sein de ces gaps [51], il est plus difficile de comprendre la symétrie observée de l'épaisseur de dépôt pour les gaps poloïdaux. En effet, les simulations numériques dans ce cas montrent une déviation très limitée des lignes de flux vers la face du gap non exposée (figure 4.22) [50]. De façon générale, pour expliquer un dépôt à l'abri du flux, on peut invoquer aux effets d'érosion, de dépôts, de re-érosion et de re-dépôt qui font que des particules de carbone érodées directement par les flux incidents vont pouvoir traverser le gap et se déposer "en face", mais aussi que des processus secondaires d'érosion ou de réflexion peuvent avoir lieu, avec finalement des dépôts qui peuvent aller assez profondément dans le gap [46, 47, 48]. Les dépôts sont en effet visibles jusqu'à typiquement 1 mm, alors que les flux d'ions pénètrent sensiblement moins dans le gap. Remarquons que la limite des dépôts orientés (c'est-à-dire présentant clairement une forme de pointe), dont la profondeur est limitée à 0,5 mm pour les gaps poloïdaux, peut être considérée comme la limite des dépôts formés sous l'impact direct des flux d'ions. Pour expliquer les dépôts du côté ombré des gaps poloïdaux, c'est sans doute la prise en compte de la courbure qui pourrait modifier profondément les effets de séparation de charge à l'entrée du gap. Les 0,5 mm sur lequel sont vues les pointes sont en effet complètement dans la partie courbée des arêtes (rayon de courbure de 2 mm).

De façon qualitative aussi, l'effet des flux se manifeste par la diminution de l'épaisseur des dépôts qui est observée quand on va de HFS vers LFS sur la zone érodée, c'est-à-dire quand on s'éloigne dans la SOL et donc que les flux diminuent.

3 Phénomènes d'érosion et de croissance

Les analyses en MEB nous ont permis de faire des mesures d'érosion des tuiles et d'en tirer des taux d'érosion (connaissant la durée totale de plasma). Un taux d'érosion de $5,6 \pm 0,4 \text{ nm s}^{-1}$ a ainsi été déterminé pour la tuile F27T10. Puis, en prenant en compte la structure graphitique du CFC ($11,2 \text{ C m}^{-2}$ par nm en profondeur) ainsi que sa porosité (estimé à 20 %), un flux d'atomes de carbone érodés peut être calculé : pour la tuile F27T10, ce flux est de $5 \cdot 10^{20} \text{ C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [41]. Si le flux moyen de deutérium incident pour la campagne CIEL est pris à $13,5 \cdot 10^{21} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, cela donne, en tenant compte du re-dépôt local ($\approx 50\%$), un rendement de pulvérisation $Y_S = 9 \%$ [41]. Ce rendement de pulvérisation du CFC sous un bombardement de deutérium avait été estimé à 1,5 – 2 % dans des études précédentes [52]. Un tel écart avec la valeur que nous avons estimée peut s'expliquer par l'existence de l'érosion chimique (la température de la surface de la tuile F27T10 est d'environ 500 K, l'érosion chimique joue donc un rôle important), la contribution du bombardement d'atomes neutres, l'auto-érosion par les ions carbone, et l'angle d'incidence du flux de deutérium qui est rasant pour F27T10, Y_S ayant tendance à augmenter quand on se rapproche de l'incidence rasante [41].

Des valeurs de taux de croissance peuvent également être déduites des mesures d'épaisseur de dépôt en MEB, ainsi par exemple à la surface d'une zone de dépôt épais, le taux de croissance n'est pas uniforme et peut varier de 0,7 à 3 nm s^{-1} . Ces valeurs sont comparables mais nettement inférieures à la valeur de 20 nm s^{-1} qui avait été trouvée pour les neutraliseurs [53].

Les phénomènes de croissance hétérogène donnant lieu à la formation de dépôt en forme de pointes ont été analysés dans les travaux de M. Richou [5]. La présence d'une rugosité hétérogène avec une base de pointes très rugueuse montre qu'il y a probablement coexistence de deux processus de croissance :

- une croissance dendritique limitée par la diffusion (modèle DLA),
- une croissance colonnaire non limitée par la diffusion.

Le premier type de croissance peut s'expliquer en supposant une vitesse de croissance de la surface variable selon que la surface est plus ou moins accessible à un gaz nourricier. Dans le cas de TS, le flux nourricier a effectivement une direction d'arrivée privilégiée et a donc moins accès à certaines zones comme la base des pointes par exemple où l'on retrouve ces structures dendritiques et fractales (figure 4.25).

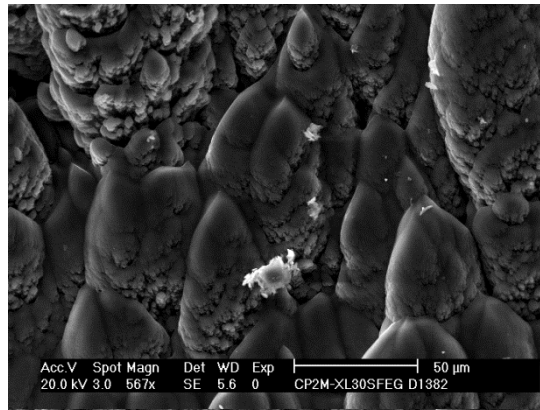


Figure 4.25 : Image MEB des pointes sur les dépôts à la surface de la tuile F10T10

La croissance des dépôts dans les gaps se fait par couches, aussi bien à l'échelle micrométrique qu'à l'échelle nanométrique (voir chapitre 3, paragraphes 3.1.1 et 3.2.3). La figure 4.26 correspond au dépôt dans un gap de la tuile F27T10 : l'image MEB montre que la distance typique entre deux couches brillantes (couches métalliques) est d'environ 2 µm alors que l'image MET montre une alternance clair/sombre (carbone amorphe/carbone graphitique) de l'ordre de 30 nm. Nous pouvons alors nous interroger sur le fait de savoir si cette alternance de couches correspond à l'alternance entre décharge plasma et temps de latence.

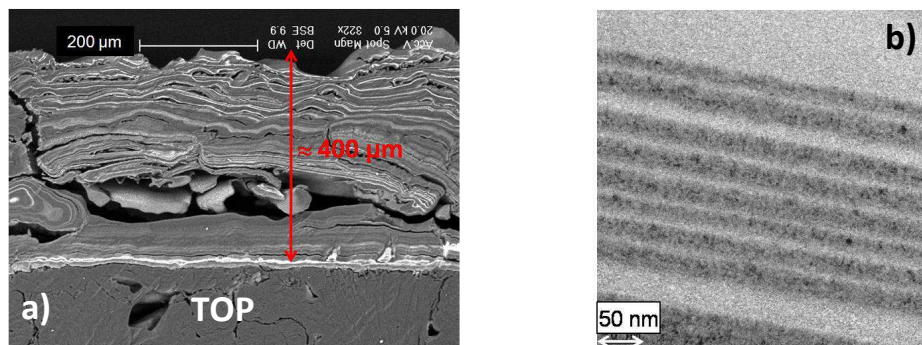


Figure 4.26 : Gap LFS de la tuile F27T10 (a) image MEB du top montrant le dépôt dans le gap (b) image MET d'une lame mince extraite de ce dépôt.

Ce dépôt d'environ 400 µm d'épaisseur a été créé durant 140000 s de plasma, ce qui nous donne un taux de croissance d'environ 3 nm s^{-1} . Durant la campagne DITS, la durée typique d'une décharge était de 2 min, période qui pourrait donc créer un dépôt de 360 nm d'épaisseur environ. Or la durée moyenne des décharges pendant les campagnes précédant DITS, était le plus souvent inférieure à la minute. 10 secondes de décharges correspondraient à 30 nm et pourraient correspondre à la présence d'une alternance telle que celle de la figure 4.26.b. Par ailleurs, depuis CIEL ont été répertoriées environ 450 disruptions (60 pour DITS [2]) qui peuvent correspondre à des événements conduisant aux dépôts de couches métalliques bien localisées et correspondre aux couches brillantes de la figure 4.26.a.

Il faut aussi rappeler que nous avons mis en évidence la présence de nanoparticules graphitiques sphériques dans les dépôts au sein des gaps (cf figures 3.61, 3.62, 3.63). Dans les travaux de M. Richou [5], la présence de telles nanoparticules a également été mise en

évidence dans les dépôts présents sur les neutraliseurs de TS. En appliquant le code DUSTT aux conditions de TS (figure 4.27 et [54]), il a été montré que les conditions en termes de température et de flux permettaient en effet l'existence de ce type de particules. Le mécanisme envisagé était la formation de ces nanoparticules dans les zones froides (près des bumpers), puis leur transport (sans destruction par le bombardement des ions) vers les neutraliseurs. Le code DUSTT [55] utilisé pour ces résultats permet l'analyse à la fois des conditions d'équilibre et de la dynamique des poussières au sein d'un plasma, mais on se focalise ici sur l'équilibre [54]. Le code implémente tous les transferts d'énergie à la fois cinétique et potentielle, qui peuvent se produire lors de l'interaction d'une poussière avec un plasma : absorption d'ions (agrégation, croissance) et d'électrons, radiation thermique, émission thermoionique d'électrons et émission d'électrons secondaires. L'ablation des poussières a été modélisée en prenant en compte les phénomènes d'érosion physique et d'érosion chimique par les ions, la vaporisation suite à l'élévation de la température, la sublimation due aux irradiations reçues par la poussière.

Dans le cas du LPT, des dépôts analogues ont été observés dans les gaps des zones érodées (zones soumises à de forts flux) et dans les gaps des zones de dépôt épais (zones à l'ombre du plasma). Ceci indique que la croissance n'est pas dominée par les flux d'ions conduits par le plasma, mais plutôt par la présence de carbone, quelque soit la manière dont il arrive. A l'entrée des gaps, la température et la densité électroniques peuvent être estimées à $T_e \approx 20$ eV, $n_e \approx 2.10^{12}$ cm⁻³ [56]. Cependant, les valeurs dans les gaps sont sans doute inférieures et on peut penser que les conditions dans les gaps permettent la croissance et la survie des nanoparticules (figure 4.27). Notons de plus que les nanoparticules n'ont pas été observées sur les tops des tuiles. Ceci confirme qu'elles ne sont vraisemblablement pas transportées par le plasma mais plutôt formées sur place. Cette formation est possible seulement au sein des gaps car les conditions des tops ne permettent ni leur croissance ni leur survie (figure 4.27).

La source de carbone dans les gaps provient du bombardement direct des tuiles en haut du gap, ou du carbone transporté depuis des zones voisines. L'existence d'un dépôt en profondeur des deux côtés du gap (même s'il est parfois asymétrique) montre qu'il y a des processus de « rebond » et de transport entre les deux parois. Nous supposons qu'il existe dans ces gaps un micro-plasma ou plasma résiduel permettant notamment la croissance de nanoparticules graphitiques [51]. La nucléation de particules peut se faire à partir de neutres et, à partir d'une certaine taille, leur confinement et leur croissance peuvent être expliqués par la charge négative en surface des nanoparticules [55, 57, 58] associée à la charge négative des parois (effet de gaine).

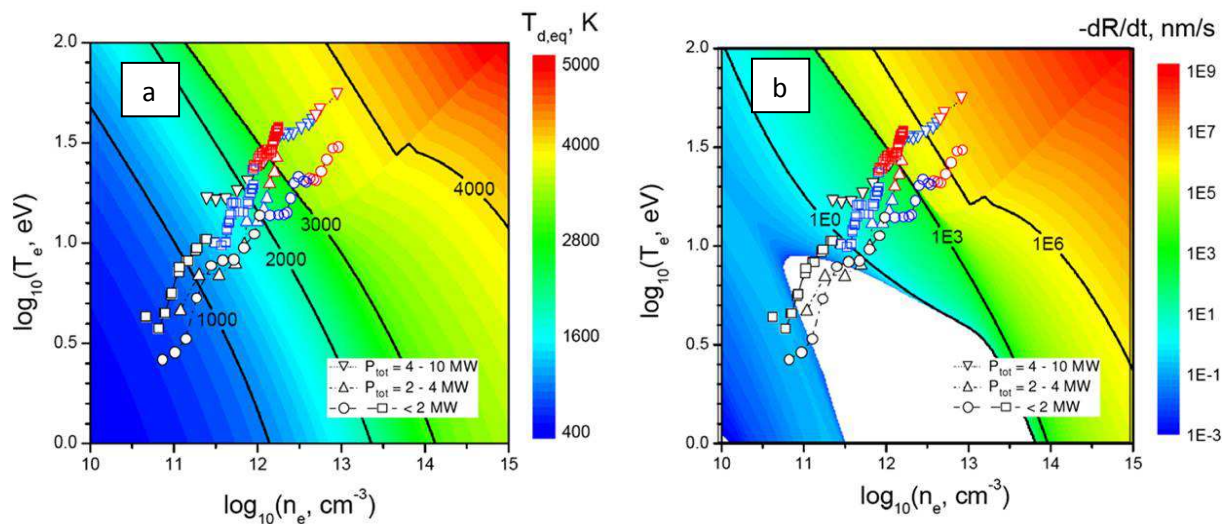


Figure 4.27 : Température des poussières (a) et taux de destruction (b) en fonction des paramètres plasma T_e , n_e . Les symboles indiquent les valeurs de ces paramètres pour les composants de TS et pour différentes puissances injectées, bumpers (noir), neutraliseurs (bleu), et LPT (rouge). La zone blanche délimite une zone où la croissance de nanoparticules est possible [54].

Bibliographie

- [1] T. Loarer et al., *Gas balance and fuel retention in fusion devices*, Nucl. Fus 47, 1112-1120 (2007)
- [2] B. Pégourié et al., *Overview of the deuterium inventory campaign in Tore Supra : Operational conditions and particle balance*, J. Nucl. Mater. 390-391, 550-555 (2009)
- [3] R. Mitteau et al., *Evaluation of the growth of carbonaceous deposit in steady state Tore Supra using infrared thermography*, Nucl. Fusion 46 (3), S49-S55 (2006)
- [4] E. Tsitrone et al., *Deuterium inventory in Tore Supra : reconciling particle balance and post-mortem analysis*, Nucl. Fusion 49 (7), 075011 (2009)
- [5] Travail effectué par P. Languille
- [6] M. Richou, *Etude multi-échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et Textor*, Université de Provence, Marseille, Thèse (2007).
- [7] M. Richou, C. Martin, P. Delhaes et al., *Physico-chemical characteristics of carbon deposits collected in TEXTOR and Tore Supra tokamaks*, Carbon 45 issue 14, 2723-2731 (2007)
- [8] M. Richou, C. Martin, R. Denoyel et al., *Microporosity of carbon deposits collected in the Tore Supra tokamak probed by nitrogen and carbon dioxide adsorption*, Carbon 47 issue 1, 109-116 (2009)
- [9] C. Martin, M. Richou, C. Brosset et al., *Porous carbon deposits in controlled fusion reactor : adsorption properties and structural characterization*, Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids, Aix-en-Provence, 2005
- [10] C. Martin, M. Richou, W. Saikaily et al., *Multi-scale study of the porosity of carbon deposits collected in Tore Supra*, J. Nucl. Mater. 363, 1251-1255 (2007)
- [11] C. Pardanaud, G. Giacometti, C. Martin et al., *Raman study of CFC tiles extracted from the toroidal pump limiter of Tore Supra*, J. Nucl. Mater 415, S254-S257 (2011)
- [12] Travail effectué par C. Pardanaud
- [13] B. Pégourié et al., 16th ITPA DivSOL meeting, FZJ, 2012
- [14] S. Habenicht et al., *Ion beam erosion of graphite surface studied by STM: Ripple, self-affine roughening and near-surface damage accumulation*, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 161-163, 958-962 (2000)
- [15] I. Koponen, M. Hautala, O.P. Sievänen, *Simulation of ripple formation on ion-bombarded solid surfaces*, Phys. Rev. Lett. 78, 2612 (1997)
- [16] W.L. Chan, E. Chason, *Making waves: Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering*, J. Appl. Physics 101, 121301 (2007)

- [17] M.A. Makeev, R. Cuerno, A.A. Barabasi, *Morphology on ion-sputtered surfaces*, Nucl. Instr and Methods 197, 185-227 (2002)
- [18] G. Carter, V. Vishnyakov, *Roughening and ripple instabilities on ion-bombarded Si*, Phys. Rev. B 54, 17647 (1996)
- [19] E. Chason et al., *Roughening instability and evolution of the Ge(001) surface during ion sputtering*, Phys. Rev. Lett 72, 3040 (1994)
- [20] T.M. Mayer, E. Chason, A.J. Howard, *Roughening instability and ion-induced viscous relaxation of SiO₂ surfaces*, J. Appl. Phys. 76, 1633 (1994)
- [21] K. Wittmaak, *infrared spectroscopy of a silicon surface bombarded by nitrogen ions*, J. Vac. Sci. Technol. A 8, 2246 (1990)
- [22] W.L. Chan, N. Pavenayotin, E. Chason, *Kinetics of ion-induced ripple formation on Cu(001) surfaces*, Phys. Rev. B 69, 245413 (2004)
- [23] A. Toma, F.B. de Mongeot et al., *Ion beam erosion of amorphous materials: evolution of surface morphology*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 230, 551 (2005)
- [24] B. Ziberi, F. Frost, Th. Höche, B. Rauschenbach, *Ripple pattern formation on silicon surfaces by low-energy ion-beam erosion: experiment and theory*, Phys. Rev. B 72, 235310 (2005)
- [25] S. Habenicht, W. Bolse, K.P. Lieb, *Nanometer ripple formation and self-affine roughening of ion-beam-eroded graphite surfaces*, Phys. Rev. B 60, R2200 (1999)
- [26] A. Datta, Yuh-Renn Wu, Y.L. Wang, *Real-time observation of ripple structure formation on a diamond surface under focused ion-beam bombardment*, Phys. Rev. B 63, 125407 (2001)
- [27] S. Habenicht et al., *Ion beam erosion of graphite surfaces studied by STM: Ripples, self-affine roughening and near-surface damage accumulation*, Nucl. Instr. And Methods Phys. Res. B 161-163, 958-962 (2000)
- [28] C.C Umbach et al., Bull. Am. Phys. Soc 44 (1), 706 (1999)
- [29] E. Chason et al., *Roughening instability and evolution of the Ge(001) surface during ion sputtering*, Phys. Rev. Lett 72, 3040 (1994)
- [30] T.M Mayer, E. Chason, A.J. Howard, *Roughening instability and ion induced viscous relaxation of SiO₂ surfaces*, J. Appl. Phys 76, 1633 (1994)
- [31] J.J. Vajo, R.E. Doty, E-H. Cirlin, *Influence of O₂⁺ energy, flux, and fluence on the formation and growth of sputtering-induced ripple topography on silicon*, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 2709 (1996)

- [32] E. Chason et al., Nucl. Inst and Mehtod B 178, *Dynamics of Pattern Formation During Low Energy Ion Bombardment of Si(001)*, Nucl. Instr. And Method 55 (2001)
- [33] M. Kardar, G. Parisi, Yi-Chang Zhang, *Dynamic scaling of growing interfaces*, Phys. Rev. Lett 56, 889 (1986)
- [34] Y. Kuramoto, T. Tsuzuki, Prog. Theor. Phys. 55, 356 (1977) / G.I. Sivashinsky, Acta Astronaut 6, 569 (1979)
- [35] V.S. L'vov, *Proof of scale invariant solutions in the Kardar-Parisi-Zhang and Kuramoto-Sivashinsky equations in 1+1 dimensions: analytical and numerical results*, Nonlinearity 6, 25 (1993)
- [36] R.M. Bardley, J.M.E Harper, *Theory of ripple topography induced by ion bombardment*, J. Vac. Sci. Technol A 6, 2390 (1988)
- [37] P. Sigmund, *Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*, Phys. Rev 184, 383 (1969)
- [38] P. Sigmund, *A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment*, J. Mat. Sci 8 1545 (1973)
- [39] A.N. Protsenko, *A mechanism of ion bombardment induced ripple topography*, Nucl. Instr. And Methods B 82, 417 (1993)
- [40] A.L. Barabasi, M. Makeev, C-S. Lee, R. Cuerno, *Dynamics of fluctuating interfaces and related phenomena*, 4th CTP workshop on Statistical Physics, Seoul , Korea, World Scientific, Singapore, 1997
- [41] C. Martin et al., *Structural analysis of the eroded CFC tiles of Tore Supra: insights on ion transport and erosion parameters*, Phys. Scr. T145, 014024 (2011)
- [42] Y. Marandet et al., *Spatially resolved charge exchange flux calculations on the toroidal pump limiter of Tore Supra*, J. Nucl. Mater. 390-391, 482-485 (2009)
- [43] B. Pégourié, *Communication privée*
- [44] J.P. Gunn, *The influence of magnetization strength on the sheath: Implications for flush-mounted probes*, Phys. Plasmas 4 (12), 4435 (1997)
- [45] Y. Marandet, *Communication privée*
- [46] A. Litnovsky et al., *Overview of material migration and mixing, fuel retention and cleaning of ITER-like castellated structures in TEXTOR*, J. Nucl. Mater 415, S289-S292 (2011)
- [47] A. Litnovsky et al., *Castellated structures for ITER: Differences of impurity deposition and fuel accumulation in the toroidal and poloidal gaps*, J. Nucl. Mater 386-388, 809-812 (2009)
- [48] A. Litnovsky et al., *Carbon transport, deposition and fuel accumulation*

- in castellated structures exposed in TEXTOR*, J. Nucl. Mater 367-370, 1481-1486 (2007)
- [49] K. Inai, K. Ohya, et al., *Simulation of redeposition of carbon/hydrocarbon on a material surface with castellated structures*, J. Nucl. Mater 390-391, 119-122 (2009)
- [50] R. Dejarnac, J.P. Gunn, *Kinetic calculation of plasma deposition in castellated tile gaps*, J. Nucl. Mater 363-365, 560-564
- [51] R. Ruffe et al., *Plasma growth processes inside gaps of the castellated limiter of the Tore Supra tokamak*, doi: 10.1051/epjap/2011110171
- [52] J. Roth et al., *Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER*, J. Nucl. Mater 390-391, 1-9 (2009)
- [53] E. Delchambre, *Origine de la déformation spectrale de la luminescence proche infrarouge des composants en graphite de Tore Supra*, Université de Provence, Marseille, Thèse, 2002
- [54] P. Roubin, B. Pégourié, R. Smirnov et al., *Analysis of carbon deposited layer growth processes in Tore Supra*, J. Nucl. Mater. 390-391, 49-52 (2009)
- [55] A.Y. Pigarov, S.I. Krasheninnikov, *Dust-particle transport in tokamak edge plasmas*, Physics of Plasmas 12, 122508 (2005)
- [56] Y. Marandet, *Communication privée*
- [57] C. Arnas, C. Dominique, P. Roubin et al., *Experimental study of different carbon dust growth mechanisms*, J. Nucl. Mater. 337-339, 69-73 (2005)
- [58] C. Arnas, C. Martin, P. Roubin, et al., *Similarities and differences between dust produced in laboratory plasmas and in the MAST and Tore Supra tokamaks*, Plasma Phys. Control. Fusion 52, 124007 (2010)

Conclusion

1- Bilan

Les caractéristiques de Tore Supra, comme sa capacité à faire des décharges longues avec ses bobines supra-conductrices et la conception des composants face au plasma refroidis activement, ou comme l'ondulation du champ magnétique, font du limiteur pompé toroïdal un véritable laboratoire d'analyse des interactions plasma-paroi. Une analyse dédiée de décharges sur des temps longs et dans des conditions stationnaires a ainsi permis d'élucider les principales caractéristiques de la circulation du carbone et du deutérium. Par ailleurs, la compétition entre l'érosion et le dépôt donne lieu à des typologies complexes qui ont été analysées et exploitées dans ce manuscrit et qui permettent notamment de remonter aux phénomènes de transport des ions près de la surface.

Dans le cadre de la campagne DITS (Deuterium Inventory in Tore Supra), nous avons participé à la phase d'analyse post-mortem des tuiles issues d'un secteur du limiteur pompé toroïdal. Le but de cette campagne était de mettre en accord le bilan de particules effectué in-situ lors des décharges plasma, et le bilan de particules effectué ex-situ par les analyses post-mortem. Nous avons effectué des analyses sur 12 tuiles, en utilisant principalement la microscopie électronique à balayage et en transmission, mais également la microspectrométrie Raman, la microscopie par force atomique et la densimétrie. Nous avons en particulier analysé la topographie et la structure caractéristiques des tuiles issues des différentes zones (érosion, dépôt épais, dépôt fin) et nous avons obtenus trois grands types de résultats :

- des informations très nombreuses sur les flux d'ions ont été déduites de la topographie de la surface des tuiles,
- les phénomènes de croissance, homogène et hétérogène, ont été analysés à partir de la structure à l'échelle nanométrique et micrométrique des dépôts,
- un bilan quantitatif de l'érosion et du dépôt de carbone, et de la rétention de deutérium a été fait pour le limiteur pompé toroïdal.

Signatures des flux d'ions

La direction des flux d'ions a été mise en évidence par les striations obliques ($\approx 40^\circ$), périodiques ($\approx 10 \mu\text{m}$) et peu profondes ($\approx 600 \text{ nm}$), observées sur les tuiles érodées. Elles sont dues à la concurrence de deux phénomènes : l'érosion par les flux de particules, et la diffusion de particules en surface et sont parallèles à la projection de la vitesse des ions sur la surface dans le cas d'une incidence rasante. Ces observations constituent la **première mise en évidence expérimentale directe des effets d'une gaine faiblement magnétisée sur la vitesse des ions** [1]. En effet, la vitesse des ions qui est parallèle au champ magnétique (toroïdale) à l'entrée de la pré-gaine magnétique, se distribue à la sortie sur les trois composantes, toroïdale, poloïdale et verticale. La composante poloïdale a pour origine la dérive due au champ électrique de la gaine (verticale, perpendiculaire à la surface) alors que

la composante verticale a pour origine la dérive de polarisation due au gradient de ce champ électrique perpendiculaire [2].

Pour les zones de dépôts qui présentent de façon systématique une topographie avec des formes de pointes alignées, la direction de ces pointes est une autre indication forte de la direction des flux d'ions qui permet d'avoir des informations non seulement dans le plan du limiteur, mais aussi dans les plans verticaux à l'entrée des gaps. Proche de zones de tangence, la direction des pointes est celle de la dérive électrique due au champ de la gaine.

L'asymétrie de l'épaisseur des dépôts dans les gaps toroïdaux est également une indication de la direction des flux d'ions et plus particulièrement de l'**effet de dérive électrique** due à la gaine, qui "pousse" les particules préférentiellement sur l'un des deux côtés du gap [3, 4].

L'asymétrie de la forme des dépôts présents sur les arêtes courbes des gaps poloïdaux est encore une indication de la direction des flux d'ions, les bords arrondis et lisses étant exposés au flux, alors que les bords anguleux et rugueux sont à l'ombre du flux. En effet, l'érosion par les ions a tendance à lisser les dépôts, et par ailleurs les effets de champs locaux dus à **la séparation de charge et à la dérive de polarisation** à l'entrée du gap ont tendance à "pousser" les particules préférentiellement vers le bord arrondi [3].

Enfin, une dernière observation directe de la direction des ions est fournie par le profil en dent de scie mesuré le long d'une strie. Celui-ci met en évidence l'existence d'une **érosion différentielle entre les fibres et la matrice** (les fibres s'érodant plus facilement, ce qui a été confirmé par des expériences complémentaires en laboratoire), qui conduit à des effets d'ombrage donnant le sens des ions [5].

Erosion et croissance

L'analyse multi-échelle des dépôts révèle des mécanismes de croissance complexes et multiples des dépôts. Les dépôts prélevés sur le dessus des tuiles sont composés de carbone amorphe exclusivement [6], alors que les dépôts prélevés dans les gaps comportent des nanoparticules ou des rubans graphitiques, montrant l'existence de mécanismes de croissance homogène, c'est-à-dire en phase plasma, au sein des gaps. Cette observation suggère **l'existence d'un plasma résiduel dans le gap** [4].

Les gaps sont dominés par les phénomènes de dépôt et ces dépôts semblent peu dépendre des conditions de bombardement en surface. Ils sont en effet comparables pour les zones de dépôt et pour les zones d'érosion. Ceci est une autre indication de l'existence d'un plasma résiduel, formé au sein des gaps en raison du confinement par les parois, quelque soit la source de particules.

Les processus d'érosion et de dépôt sont en compétition pour toutes les surfaces en contact avec le plasma. **Les flux d'ions sont à la fois source d'érosion et source de particules formant les dépôts.** Dans les zones dominées par les dépôts, ceux-ci sont plus ou moins lissés par l'érosion (dessus des tuiles, haut des gaps). Dans les zones dominées par

l'érosion, le re-dépôt local est soumis à une forte érosion, ne laissant qu'une mince couche d'environ 30 nm de carbone amorphe au dessus du composant graphitique d'origine [7].

Les pointes ont généralement un aspect lissé à leur extrémité en visée directe des flux et un aspect plus rugueux à leur base, suggérant l'existence de deux modes de croissance hétérogène, limité ou non limité par la diffusion des particules en surface. Leur taille est manifestement reliée à l'épaisseur du dépôt. Les profils en profondeur de dépôt dans les gaps, à la fois de l'épaisseur des dépôts et de la taille des pointes, doivent permettre de remonter à une **loi de croissance** en fonction du temps permettant d'une part d'affiner la connaissance des processus de croissance, et d'autre part d'avoir une mesure simple et directe de l'épaisseur du dépôt [7].

Le **taux de croissance** a été estimé à 3 nm s^{-1} pour les dépôts les plus épais. Un mode de croissance par couches a été clairement identifié, que ce soit à l'échelle nanométrique (couches de carbone amorphe alternant avec des couches de carbone graphitique), ou à l'échelle micrométrique (couche de dépôts métalliques alternant avec des couches de dépôts carbonés). Ce sont des signatures des événements plasma, toutefois pas très facile à identifier. Il semble néanmoins que les couches nanométriques puissent être reliées aux décharges individuelles et que les couches métalliques puissent être reliées aux disruptions.

Réciproquement, le **rendement d'érosion** a été estimé à 9 % pour les surfaces les plus érodées [5]. Cette valeur est supérieure au taux de l'ordre de 2 % qui est attendu pour un matériau graphitique et met en évidence l'importance des effets tels que l'angle d'incidence (rasant), l'auto-érosion ou l'érosion par les neutres, l'érosion chimique...

Bilan de carbone et de deutérium

Un découpage précis du limiteur en différentes zones a été fait pour estimer, à partir de données géométriques déduites d'images de microscopie électronique issues de quelques tuiles et d'extrapolations de ces données, **les volumes de carbone érodés et déposés sur l'ensemble du limiteur** [8]. Un volume total de dépôt de 385 cm^3 (correspondant à 540 g) et un volume total de 400 cm^3 (correspondant à 720 g) de carbone érodé ont été estimés. Les principales contributions des dépôts sont les dépôts épais situés sur le dessus des tuiles (54 %), les dépôts fins situés sur le dessus des tuiles (22 %), et les gaps (22 %).

Le bilan de deutérium a été fait en prenant en compte un pourcentage atomique (D/D+C) égal à 20 % seulement sur 15 % du dépôt total et cette estimation a conduit à **une masse de 4,5 g de deutérium**. En effet, l'analyse du contenu en deutérium dans les dépôts a montré que le deutérium était concentré vers la surface. Des recoupements entre la décroissance en profondeur du taux de deutérium mesuré par réaction nucléaire sur différents types de tuile, la durée de la campagne DITS comparée à la durée totale de fonctionnement de Tore Supra avec ce limiteur, la signature Raman en profondeur dans les dépôts, l'identification du début de la campagne DITS par la couche de bore et l'épaisseur totale des dépôts a permis de montrer que le deutérium s'échappait du matériau de façon significative sur le long terme et à basse température, dans les périodes d'arrêt, les nuits et les w-ends.

La confrontation de nos résultats avec les études in-situ ou d'autres études ex-situ post-mortem [citer timo] s'est révélée cohérente, et l'ensemble permet de **consolider le bilan de particules** global dans Tore Supra [9].

2 - Perspectives

Deux types de perspectives vont être présentés, d'une part les perspectives qui suivent directement le travail de cette thèse sur les matériaux carbonés de Tore Supra, et les questions qui restent posées, et d'autre part, les perspectives qui s'inscrivent vers les matériaux qui seront utilisés pour ITER.

Il reste un travail important à faire pour comprendre complètement l'origine des différentes empreintes des flux d'ions sur le limiteur pompé toroïdal de Tore Supra qui sont résumées dans le bilan de nos résultats. L'effet de gaine a été invoqué pour expliquer l'orientation des striations observées sur les tuiles érodées à partir de résultats de simulations PIC 1D dédiés à comprendre le comportement de sonde dans le tokamak TdV (Varenes, Canada) [1] et des calculs appliqués plus précisément à la situation du limiteur de Tore Supra durant la campagne DITS doivent être développés. Notons que la direction des stries peut aussi varier sensiblement sur une même tuile, par exemple au passage d'une large porosité, et ce phénomène est aussi à comprendre. Les simulations PIC 2D des flux d'ions deutérium ont permis d'avoir des éléments pour comprendre certaines caractéristiques des dépôts dans les gaps [3], plus précisément à l'entrée des gaps, là où les ions pénètrent et de façon corrélée, où les pointes caractéristiques des dépôts sont visibles. Ce code pourra être repris avec les conditions exactes des gaps de Tore Supra, notamment concernant la courbure des gaps poloïdaux. Un travail développé à Jülich par D. Matveev [10] est de prendre en compte le comportement du carbone, les phénomènes de collage sur les deux parois du gap, de re-érosion ou de rebond, permettant de modéliser les dépôts en profondeur dans les gaps. Nos données sur les profils des dépôts dans les gaps (épaisseur en fonction de la profondeur) servent de point de comparaison au niveau expérimental à ces simulations. Enfin expliquer complètement la direction des pointes présentes sur le dessus des tuiles des zones de dépôt, le plus souvent poloïdales mais parfois obliques dans certaines zones de dépôts fins, nécessite une analyse fine dans des zones difficilement modélisables où la structure magnétique est complexe et les mécanismes de transport mal compris, et une modélisation 3D est alors indispensable.

L'existence d'une ondulation de la surface des tuiles érodées, ainsi que l'érosion différentielle fibre / matrice, sont liées à la dynamique de surface. Nous avons vu dans le chapitre 4 un bref état de l'art sur les études expérimentales portant sur le bombardement ionique de surfaces et sur les principales théories avancées (modèles BH, MCB ...) pour expliquer le phénomène d'ondulation. Cependant, la période de l'ondulation sur les tuiles de Tore Supra est environ 100 fois plus grande que les périodes généralement observées. Les conditions expérimentales de Tore Supra, avec la présence d'un plasma, et des densité, température et flux assez éloignés de ceux des études mentionnées, sont à prendre en compte. De plus, le phénomène à l'origine du lissage de la surface (concurrentant l'érosion physique)

n'a pas été très clairement défini, la basse température du limiteur (~ 200 °C) laisse penser à un phénomène lié au bombardement ionique. Les phénomènes de transport très proche de la surface, en particulier les possibilités de dépôt de particules à proximité des zones où elles ont été érodées (sans recyclage par le plasma), ne sont pas très bien connus et jouent peut-être un rôle important. D'autre part, l'érosion différentielle entre fibre et matrice a été attribuée à la différence de structure de ces deux composants du matériau composite. Elle conduit à l'apparition des profils en dents de scie et à une évolution de la rugosité de surface qui peut être étudiée par des simulations numériques. Celles-ci vont permettre de mieux définir les paramètres qui jouent sur cette rugosité, (angle d'incidence, valeur du flux, valeur de l'énergie des particules...) et de caractériser son évolution temporelle (atteint-on un état stationnaire, et si oui, au bout de combien de temps ?). Deux études simulant ces phénomènes et l'évolution de la rugosité sont en cours, l'une, analytique, au CEA Cadarache par B. Pégourié, et l'autre, et l'autre, purement numérique, au laboratoire PIIM par C. Martin et G. Giacometti.

Pour une machine de la taille d'ITER, la masse limite autorisée de 1 kg de tritium retenu dans la machine sera rapidement atteinte par les phénomènes de co-dépôts carbonés et cette constatation mène à l'abandon du carbone pour un fonctionnement avec du tritium. Il a été décidé d'utiliser le béryllium pour les murs de la chambre de ce tokamak : même si ces composants ne sont pas soumis à des flux importants, ils sont tout de même soumis à une érosion, et il convient donc de choisir des éléments de faible Z pour éviter un rayonnement trop important de ces particules érodées dans le cœur du plasma. Le tungstène sera utilisé pour le divertor, le composant le plus exposé aux flux de particules. Pour les parties les plus exposées du divertor, il reste encore une possibilité d'utiliser le carbone au démarrage de la machine (fonctionnement sans tritium) et le choix entre carbone et tungstène sera acté dans deux ans, en fonction des résultats d'expériences menées actuellement sur d'autres tokamaks (notamment le JET) qui miment la configuration des murs d'ITER, en béryllium et en tungstène. Sur Tore Supra, le projet WEST vise à remplacer le limiteur pompé toroïdal par un divertor en tungstène activement refroidi, offrant ainsi des conditions d'études proches de celle d'ITER en termes de durée de décharge plasma.

L'érosion des éléments de parois (W, C, Be) conduira inévitablement à la formation de matériaux mixtes de type W/C/Be/O/N ... (l'oxygène étant une impureté provenant des traces d'eau toujours présentes dans la chambre de confinement et l'azote étant une impureté injectée intentionnellement pour favoriser le rayonnement au bord de la machine), aux propriétés mal connues. L'étude de ces matériaux mixtes est notamment le but de l'ANR MIXITER (Matériaux mIXtes pour ITER, collaboration entre le laboratoire PIIM, l'IRFM à Cadarache et le laboratoire SPCTS à Limoges) qui vient d'être déposée. Ce projet ANR est la suite de l'ANR CAMITER dont la partie de collaboration entre le PIIM et l'IRFM sur le projet DITS a servi de cadre à cette thèse. Les méthodologies développées dans CAMITER, que ce soit pour mettre en place des synergies dans les études au laboratoire et sur Tore Supra ou pour analyser les matériaux irradiés, seront transférées aux matériaux mixtes à base de tungstène.

Des matériaux mixtes W/C, émulant ceux susceptibles d'être créés dans Tore Supra (ou dans ITER) seront synthétisés à l'aide de réacteurs PECVD ou PLD (Pulsed Laser Deposition) à Limoges. D'autres matériaux mixtes à base de tungstène pourront être obtenus par implantation d'ions O, N, Be. De nombreuses études sont prévues sur ces matériaux mixtes, incluant notamment l'analyse multi-échelle afin de caractériser certains aspects de la dynamique de surface et l'étude du dégazage à long terme, ce dernier phénomène venant donc d'être reconnu comme un paramètre essentiel dans la compréhension des phénomènes de rétention [9].

Bibliographie

- [1] .P. Gunn, *The influence of magnetization strength on the sheath: Implications for flush-mounted probes*, Phys. Plasmas 4 (12), 4435 (1997)
- [2] R. Ruffe, C. Martin, G. Giacometti, P. Languille, Y. Marandet, C. Pardanaud, P. Roubin, *Post-mortem analyses of the Tore Supra toroidal limiter: experimental evidence of ion transport in a magnetized sheath*, 38th EPS conference on Plasma Physics, Strasbourg, 2011
- [3] R. Dejarnac, J.P. Gunn, *Kinetic calculation of plasma deposition in castellated tile gaps*, J. Nucl. Mater 363-365, 560-564 (2007)
- [4] R. Ruffe, C. Martin, C. Pardanaud, G. Giacometti, P. Languille, P. Roubin, and B. Pégourié, *Plasma growth processes inside gaps of the castellated limiter of the Tore Supra tokamak*, doi: 10.1051/epjap/2011110171
- [5] C. Martin, B. Pégourié, R. Ruffe, Y. Marandet, G. Giacometti, C. Pardanaud, P. Languille, S. Panayotis, E. Tsitrone and P. Roubin, *Structural analysis of the eroded CFC tiles of Tore Supra: insights on ion transport and erosion parameters*, Phys. Scr. T145, 014024 (2011)
- [6] C. Pardanaud, G. Giacometti, C. Martin, R. Ruffe, T. Angot, E. Aréou, B. Pégourié, E. Tsitrone, T. Dittmar, C. Hopf, W. Jacob, T. Schwarz-Selinger, P. Roubin, , *Raman study of CFC tiles extracted from the toroidal pump limiter of Tore Supra*, J. Nucl. Mater 415, S254-S257 (2011)
- [7] C. Martin, R. Ruffe, C. Pardanaud, M. Cabié, C. Dominici, T. Dittmar, P. Languille, B. Pégourié, E. Tsitrone, P. Roubin, *Structure of the carbon layers deposited on the toroidal pump limiter of Tore Supra*, J. Nucl. Mater 415, S258-S261 (2011)
- [8] T. Dittmar, P. Roubin, E. Tsitrone, E. Gauthier, A. Hakola, J. Likonen, F. Linez, C. Martin, M. Mayer, C. Pardanaud, J.Y. Pascal, B. Pasquet, B. Pégourié, J. Roth, I. Roure and R. Ruffe, *Deuterium Inventory in Tore Supra : status of post-mortem analyses*, Phys. Scr. T138, 014027 (2009)
- [9] B. Pégourié et al., 16th ITPA DivSOL meeting, FZJ, 2012 [10]
- [10] D. Matveev et al., *Modelling of impurity deposition in gaps of castellated surfaces with the 3D-GAPS code*, Plasma Phys. Control. Fusion 52, 075007 (2010)