



HAL
open science

Effets d'irradiation et comportement des produits de fission dans la zirconne et le spinelle

Aurélie Gentils

► **To cite this version:**

Aurélie Gentils. Effets d'irradiation et comportement des produits de fission dans la zirconne et le spinelle. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT : . tel-00003795

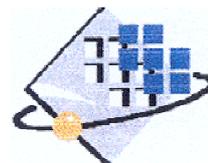
HAL Id: tel-00003795

<https://theses.hal.science/tel-00003795>

Submitted on 20 Nov 2003

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

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



N° d'ordre : 7323

**UNIVERSITÉ PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

Thèse

présentée

pour obtenir

**le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY**

Spécialité : Rayonnements et Environnement

par

Aurélie GENTILS

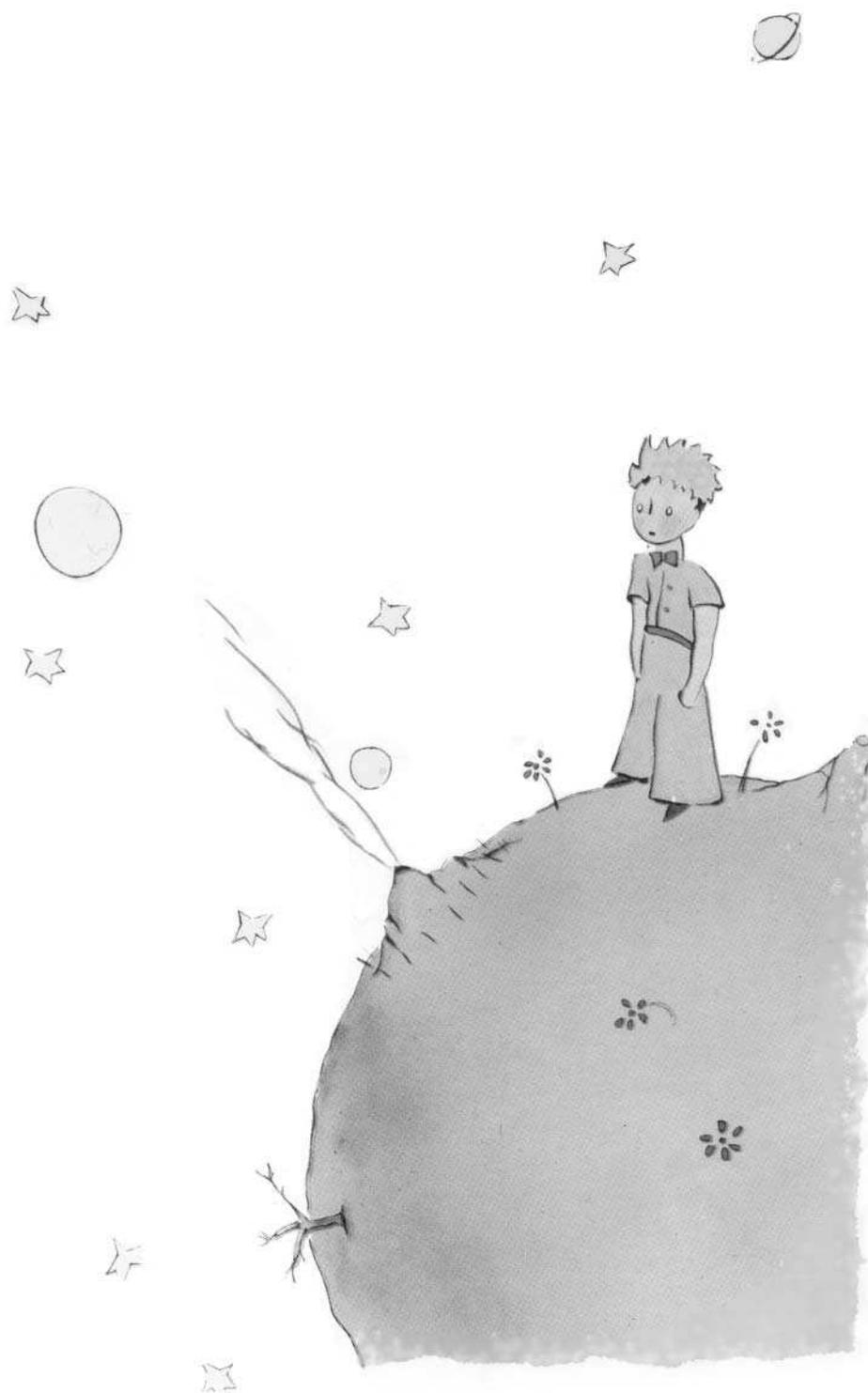
Sujet : Effets d'irradiation et comportement des produits de fission dans la zirconie et le spinelle.

Soutenue le 15 octobre 2003 devant la Commission d'examen :

MM	Michel GENET	Professeur d'Université, IPN, Orsay	Président
	Serge BOUFFARD	Ingénieur CEA, CIRIL, Caen	Rapporteur
	Léo MAZEROLLES	Chargé de Recherche CNRS, CECM, Vitry ^{s/} Seine	Rapporteur
	Michel BEAUVY	Directeur de Recherche CEA, DEN/DEC, Cadarache	
	Guy CHAIGNE	Ingénieur EDF, SEPTEN, Villeurbanne	
	Lionel THOMÉ	Directeur de Recherche CNRS, CSNSM, Orsay	Directeur de thèse

“Adieu, dit le renard. Voici mon secret. Il est très simple : on ne voit bien qu’avec le cœur. L’essentiel est invisible pour les yeux.”

Le Petit Prince, Antoine de Saint-Exupéry.



Avant-propos

Cette thèse n'aurait pas vue le jour sans le soutien financier du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, du Commissariat à l'Energie Atomique et d'Electricité de France. Je les remercie d'avoir financé mon contrat de thèse, les expériences sur les différents accélérateurs, les formations, et les missions aussi bien en France qu'à l'étranger.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Lionel Thomé, mon Directeur de thèse durant ces trois années passées au CSNSM. Il m'a fait découvrir le monde de la recherche, m'a toujours épaulée et fait confiance pendant ces trois années. Je n'oublierai pas toutes les heures de manip passées "en bas", le stress de l'avion, la pluie incessante de Varsovie, le voyage en voiture et les nuits passées à Berlin lorsqu'il neigeait....

Je tiens à remercier énormément Jacek Jagielski, qui, lors de ses séjours au labo ou lors de mes missions à Varsovie, m'a toujours aidée dans mes travaux de recherche. Merci pour toutes les discussions, et les ballades au fin fond de la Pologne... Trzy duze piwa proszę, oni p³aca□

Je souhaite remercier également l'ensemble de l'équipe Physico-Chimie de l'Irradiation du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, les permanents ainsi que les non-permanents : Frédérico, Sanda, Gaël, Lech, Hélène, Laetitia, Jean-Claude. Un grand merci spécifique à Frédérico pour son soutien permanent ainsi que sa disponibilité lors de ces trois années. Je remercie chaleureusement Sanda et Gaël pour tout le temps passé ensemble, pour leur bonne humeur, leurs conseils, discussions, et analyses... Grâce à leur présence (et aux visiteurs étrangers – polonais et roumains), la pièce J201 du bâtiment 108 n'a jamais désempli.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Serge Bouffard et Léo Mazerolles pour avoir accepté de rapporter ce mémoire. Je remercie également l'ensemble des membres du jury de leur participation : un merci tout particulier à Michel Genet d'avoir accepté, au milieu de sa retraite, la présidence de mon jury de thèse. Je tiens à remercier également Guy Chaigne et Michel Beauvy, mes correspondants EDF et CEA pendant ces trois années, sans l'aide desquels mon financement n'aurait existé. Un grand merci à Michel qui, malgré notre éloignement géographique et son emploi du temps très chargé, a toujours suivi avec enthousiasme mon travail.

Pour toute son aide et ses précieux conseils lors de mes expériences de microscopie électronique à transmission, je remercie très vivement Marie-Odile Ruault.

J'adresse de vifs remerciements aux directeurs successifs du laboratoire Hubert Doubre et Hubert Flocard pour m'avoir accueillie, et m'avoir donné leur accord pour les différentes formations et missions, stratégiques pour l'avenir d'un thésard.

Je tiens également à remercier Catherine, Claire et Jacques pour m'avoir permis de réaliser les expériences sur l'accélérateur ARAMIS du laboratoire. De même, je tiens à remercier Sébastien et Odile pour les différentes implantations réalisées sur IRMA (surtout celles de Cs... !), et Odile pour sa patience et sa pédagogie lors de mon apprentissage sur le microscope électronique à transmission. Je remercie Sophie et Léo Mazerolles pour leurs

conseils sur la préparation des lames minces de microscopie. J'aimerais également joindre à ces remerciements toutes les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont aidé pendant les différentes expériences réalisées à l'ISL de Berlin (Siegfried Klaumünzer), au cyclotron de Varsovie (Jerzy Jastrzebski, Tomasz Czosnyka, Jaroslaw Choinski), au GANIL (Abdenacer Benyagoub), à la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe (Hicham Khodja), et à l'INSTN de Saclay (Guy Blaise).

Je n'oublie pas toutes les personnes travaillant au laboratoire, et qui ont, même de loin, contribué à la réussite de mon travail de thèse : Annie, Jean-Luc, Patrick, Claudine, Georges, Cathy, Que celles et ceux qui ne sont pas cités ici ne se sentent pas oubliés pour autant. Ces trois années de thèse m'ont non seulement permis d'enrichir mes connaissances en physique, mais également de découvrir la vie à l'intérieur d'un laboratoire de recherche et le surprenant micro-monde de la recherche.

Je ne serais jamais arrivée au CSNSM sans l'aide de tous mes profs, du lycée de Montereau Fault-Yonne à l'Université Paris-Sud XI ; je tiens à remercier tout particulièrement Jean-Pierre Michaut pour avoir toujours cru en moi, et m'avoir donné l'envie de continuer. Je garde un souvenir mémorable de ses cours intégrés d'atomistique lors de ma première année de DEUG....

Enfin je voudrais remercier pour leur soutien sans limite tous mes ami(e)s du lycée, de la fac, de la cité U et d'ailleurs ... et en particulier Aline et Fred, mais aussi tous mes "collègues" de l'AFREUBO, l'Association (Ph)ilharmonique des Résidents et Etudiants des Ulis, de Bures et d'Orsay, *i.e.* l'harmonie de la fac d'Orsay, dont le but est de faire de la musique la moins mauvaise possible, dans l'ambiance la plus joyeuse possible.... [et ça marche !]. Grâce aux répets et aux concerts si nombreux et variés, j'ai pu m'évader.... Merci d'avoir été aussi nombreux pour animer mon pot de thèse. Pour conclure, je remercie intensément mes parents et toute ma famille pour leur soutien tout au long de mes études. Merci de m'avoir fait confiance.

RÉSUMÉ

Effets d'irradiation et comportement des produits de fission dans la zirconne et le spinelle

Certains oxydes sous forme cristalline, plus particulièrement la zirconne (ZrO_2) et le spinelle ($MgAl_2O_4$), sont des matrices potentielles pour la transmutation du plutonium et des actinides mineurs. Ce travail concerne l'étude des propriétés physico-chimiques de ces matrices, avec un accent particulier sur leur comportement vis-à-vis de l'irradiation et leur capacité à confiner les produits de fission. Les irradiations à basse énergie et l'incorporation d'analogues stables de produits de fission (Cs, I, Xe) dans des monocristaux de ZrO_2 (phase cubique stabilisée avec Y_2O_3) et $MgAl_2O_4$ ont été réalisées avec l'implanteur d'ions du CSNSM-Orsay. Les irradiations à haute énergie ont été effectuées sur divers accélérateurs d'ions lourds (GANIL-Caen, ISL-Berlin, HIL-Varsovie). Les techniques de microanalyse nucléaire (RBS et canalisation) ont été mises en œuvre *in situ* sur l'accélérateur ARAMIS du CSNSM-Orsay pour caractériser le désordre créé par l'irradiation, et pour étudier le relâchement des produits de fission. Des expériences complémentaires de microscopie électronique à transmission ont été réalisées afin de déterminer la nature du désordre créé. Les résultats expérimentaux indiquent que l'irradiation de ZrO_2 et $MgAl_2O_4$ avec des ions lourds de quelques centaines de keV ou de quelques centaines de MeV crée un désordre structural important dans les matrices cristallines. Le désordre total (amorphisation) n'est jamais atteint dans le cas de la zirconne, contrairement au spinelle. Ces résultats montrent également l'influence déterminante de la concentration en produits de fission sur leur relâchement dans les deux matériaux étudiés, avec une forte augmentation du relâchement quand la concentration excède une valeur seuil, ou en présence de défauts produits par une irradiation avec des ions de gaz rares. Une exfoliation du spinelle implanté à forte concentration d'ions Cs est observée après traitement thermique à haute température.

ABSTRACT

Irradiation effects and behaviour of fission products in zirconia and spinel

Crystalline oxides, such as zirconia (ZrO_2) and spinel (MgAl_2O_4), are promising inert matrices for the transmutation of plutonium and minor actinides. This work deals with the study of the physico-chemical properties of these matrices, more specifically their behaviour under irradiation and their capacity to retain fission products. Irradiations at low energy and incorporation of stable analogues of fission products (Cs, I, Xe) into yttria-stabilized zirconia and magnesium-aluminate spinel single crystals were performed by using the ion implanter IRMA (CSNSM-Orsay). Irradiations at high energy were made on several heavy ion accelerators (GANIL-Caen, ISL-Berlin, HIL-Varsovie). The damage induced by irradiation and the release of fission products were monitored by *in situ* Rutherford Backscattering Spectrometry experiments. Transmission electron microscopy was also used in order to determine the nature of the damage induced by irradiation. The results show that irradiation of ZrO_2 and MgAl_2O_4 with heavy ions (\sim hundred keV and \sim hundred MeV) induces a huge structural damage in crystalline matrices. Total disorder (amorphisation) is however never reached in zirconia, contrary to what is observed in the case of spinel. The results also emphasise the essential role played by the concentration of implanted species on their retention capacity. A dramatic release of fission products was observed when the concentration exceeds a threshold of a few atomic percent. Irradiation of implanted samples with medium-energy noble-gas ions leads to an enhancement of the fission product release. The exfoliation of spinel crystals implanted at high concentration of Cs ions is observed after a thermal treatment at high temperature.

Sommaire

Sommaire	1
Introduction	3
Chapitre 1 : Transmutation des déchets nucléaires et simulation des sources d'irradiation	7
1. La transmutation des déchets nucléaires	9
2. Sources d'irradiation et interaction ion-matière	12
Chapitre 2 : Structure et propriétés physico-chimiques de la zirconite et du spinelle	23
1. Structure des matériaux : monocristaux de zirconite et spinelle	24
2. Comportement sous irradiation	29
3. Confinement des produits de fission	35
Chapitre 3 : Techniques et procédures expérimentales	39
1. Techniques expérimentales	40
2. Procédures expérimentales	55
Chapitre 4 : Effets d'irradiation	71
1. Effets d'irradiation à basse énergie	72
2. Effets d'irradiation à haute énergie	106
Chapitre 5 : Rétention des produits de fission	125
1. Détermination de la distribution en profondeur des produits de fission par RBS	126
2. Comportement des produits de fission dans la zirconite	130
3. Comportement des produits de fission dans le spinelle	137
4. Discussion	145
Conclusion	151
Annexes	155
Références bibliographiques	171

Introduction

De l'électricité fut produite pour la première fois en France à partir de l'énergie nucléaire en 1956. Cette prouesse fut réalisée à Marcoule dans un réacteur d'essais du CEA. Aujourd'hui, la France dispose d'un parc de 59 centrales nucléaires, en service ou en cours d'achèvement, couvrant plus des trois-quarts des besoins en électricité. Le problème majeur de l'industrie électro-nucléaire est lié à la gestion des déchets nucléaires. Sur l'ensemble des déchets provenant de l'industrie électronucléaire, 90% sont peu radioactifs. Ils sont stockés en surface et surveillés jusqu'à ce que leur radioactivité soit de l'ordre de grandeur de la radioactivité naturelle. Les 10 % restants, provenant surtout du combustible usé, contiennent des radioéléments à vie longue, tels que les actinides. Ces déchets de haute activité et/ou de longue période posent un problème de gestion à long terme puisqu'ils resteront radioactifs pendant des milliers, voire des millions d'années. La loi du 30 décembre 1991 a défini différents axes de recherche en vue d'établir le mode de gestion le plus sûr de ces déchets. Cette loi prévoit trois axes complémentaires de travail :

- Rechercher des solutions permettant la séparation poussée et l'incinération des radionucléides à vie longue présents dans les déchets,
- Étudier les possibilités de stockage, réversible ou non, en milieu géologique profond, grâce à la réalisation de laboratoires souterrains,
- Améliorer le conditionnement et l'entreposage à long terme, en surface, des déchets de haute activité et à vie longue.

Un rapport global d'évaluation de ces recherches devra être remis au Parlement en 2006.

Ce travail de thèse s'insère dans l'axe 1 de cette loi, qui concerne la séparation poussée de certains radioéléments (actinides) contenus dans les combustibles usés et leur réintroduction en réacteur pour les transmuter. Cette voie permettrait de stocker les déchets en réduisant les conséquences radiologiques. Ces travaux sont coordonnés au niveau national par des Groupements de Recherche tels que le programme NOMADE (NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DÉCHETS).

Le problème majeur de l'axe 1 est le choix de matériaux destinés à incorporer les éléments à transmuter lors de leur passage en réacteur. Ces matériaux, appelés "matrices inertes", doivent en effet répondre à différents critères pour le bon fonctionnement et la sûreté du réacteur : une faible section efficace de capture des neutrons, une grande résistance à l'irradiation, une température de fusion élevée, une bonne conductibilité thermique, et la capacité de confiner les éléments radioactifs incorporés (notamment des actinides, mais aussi des produits de fission tels le césium ou l'iode provenant de leur décroissance radioactive). Ces matrices ne doivent pas non plus engendrer de déchets radiotoxiques à vie longue lors de leur passage en réacteur. Devant ce cahier des charges exhaustif, et d'après des études préliminaires, les matériaux qui présentent les meilleurs atouts pour une sélection définitive semblent être les céramiques oxydes, et plus particulièrement la magnésite MgO et la zirconite cubique stabilisée (Zr,Y)O₂ pour leur faible endommagement sous irradiation, le spinelle MgAl₂O₄ pour sa bonne tenue aux neutrons, sa conductivité thermique élevée et son inertie chimique, ainsi que les pyrochlores An₂Zr₂O₇ pour leur grande capacité d'incorporation des actinides. Ces matériaux sont en outre susceptibles d'être utilisés en tant que composites

(combinaisons entre plusieurs oxydes). De tels matériaux ont été proposés dans le cadre du groupement européen de recherche EFFTRA, qui suggère par exemple d'incorporer des solutions solides d'actinides et de zircone stabilisée dans une matrice de spinelle.

Les céramiques susceptibles d'être utilisées pour l'incinération des actinides sont des matériaux synthétisés par frittage. Cependant, les propriétés physico-chimiques des matériaux frittés dépendent fortement de la taille des grains et des joints de grains. Une étude des mécanismes physiques conduisant aux résultats observés expérimentalement est difficile dans ce type de matériau car il est souvent impossible de séparer les effets intrinsèques intragranulaires des effets dus à la présence de joints de grain. Un exemple typique de cette difficulté est fourni par les études de diffusion. Dans cette thèse, l'étude fondamentale des propriétés physico-chimiques a donc été réalisée dans le cadre d'une approche à caractère paramétrique sur un système simplifié : des *monocristaux* de spinelle et de zircone stabilisée à l'yttrium.

Les études réalisées dans le cadre de cette thèse portent plus particulièrement sur la résistance à l'irradiation des matériaux sélectionnés et leur capacité de confinement des produits de fission. Les sources d'irradiation présentes dans le cycle du combustible nucléaire sont les neutrons, les fragments issus de la fission, les particules α et les noyaux de recul provenant de la désintégration α , et les rayonnements β et γ . Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'endommagement créé par les fragments de fission et les noyaux de recul en simulant l'effet de ces particules par des irradiations externes à l'aide de faisceaux d'ions. Des monocristaux de zircone et de spinelle ont ainsi été irradiés avec des ions de gaz rares d'énergie comprise entre quelques centaines de keV (typique des noyaux de recul) et quelques centaines de MeV (typique des fragments de fission), fournis respectivement par l'implanteur d'ions IRMA du CSNSM à Orsay et par des accélérateurs de haute énergie (GANIL à Caen, ISL à Berlin, cyclotron de Varsovie). De nombreuses expériences antérieures ont en effet montré que les effets d'irradiation dépendaient très fortement de l'énergie des ions incidents puisqu'ils résultent d'interactions nucléaires élastiques à basse énergie et d'interactions électroniques inélastiques à haute énergie. La température à laquelle les irradiations sont réalisées joue également un rôle crucial pour la nature et la quantité de défauts créés. Bien que la température de fonctionnement d'un réacteur soit relativement élevée (de l'ordre de 1000°C), nous avons choisi de travailler à température ambiante dans le but d'étudier les mécanismes fondamentaux d'interaction afin de limiter les phénomènes de recuit de défauts.

Les paramètres qui influencent le confinement des produits de fission dans une matrice nucléaire sont essentiellement leur concentration nominale et la température à laquelle est portée la matrice. Des effets dus à l'irradiation du matériau peuvent également influencer la diffusion des espèces étrangères et donc leur relâchement. Les expériences réalisées pour l'étude de la rétention des produits de fission ont consisté à implanter des cristaux de zircone et de spinelle avec des analogues stables de produits de fission volatils (Cs et I) de quelques centaines de keV, à l'aide de l'implanteur d'ions basse énergie IRMA, puis à recuire sous vide ou recuire sous irradiation ces matériaux avec des ions de gaz rares de quelques centaines de keV, caractéristiques des noyaux de recul. La quantité de produits de fission restant à l'intérieur du matériau, leur distribution en profondeur, la localisation de ces atomes dans le réseau cristallin et les phases formées sous l'influence des recuits hors ou sous irradiation sont ensuite déterminées. Dans le cas du spinelle, l'intégrité de la matrice dans certaines conditions de recuit a également été examinée.

Les modifications structurales et chimiques des échantillons irradiés ou implantés ont été caractérisées par des techniques de microanalyse nucléaire, notamment la Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) et la canalisation. Ces expériences ont été réalisées à l'aide de l'accélérateur ARAMIS du CSNSM. Dans certains cas, notamment pour les irradiations à basse énergie, on a utilisé la possibilité de coupler cet accélérateur avec l'implanteur IRMA pour réaliser des expériences *in situ*. Des techniques complémentaires, plus particulièrement la microscopie électronique à transmission *in situ* sur l'implanteur IRMA et la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe, ont également été utilisées ponctuellement dans le but d'obtenir une caractérisation plus complète des échantillons.

Ce mémoire de thèse est divisé en cinq chapitres. La première section du premier chapitre présente des généralités sur la problématique de transmutation des déchets nucléaires. Les différents concepts de réacteurs utilisant le procédé de transmutation sont brièvement décrits, ainsi que le choix concernant le type et les matériaux des cibles. La deuxième section rappelle les différentes sources d'irradiation liées au cycle du combustible nucléaire ainsi que les bases théoriques de l'interaction ion-matière.

Une description détaillée de la structure de la zirconite et du spinelle est donnée dans la première section du deuxième chapitre. La stabilisation de la zirconite est plus particulièrement décrite, ainsi que le phénomène d'inversion existant dans le spinelle. La deuxième section est dédiée à la présentation des études antérieures sur le comportement de ces matériaux sous irradiation et sur leur capacité à confiner les produits de fission.

Le troisième chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées dans cette étude. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford et la canalisation, qui nous ont permis d'obtenir la majeure partie des résultats présentés dans ce travail, ont été plus particulièrement traitées. Les conditions dans lesquelles les expériences ont été réalisées, concernant notamment la préparation des échantillons, les implantations d'ions Cs ou I, les irradiations à basse et à haute énergie, les traitements thermiques et la caractérisation des échantillons, sont ensuite détaillées.

Les résultats concernant les effets d'irradiation dans la zirconite et le spinelle sont présentés dans le chapitre 4. Les méthodes d'analyse du désordre créé par irradiation ainsi que l'obtention de la distribution en profondeur des défauts dans chaque sous-réseau du matériau considéré sont décrites. Les profils de défauts et les cinétiques d'endommagement obtenues sont ensuite présentés pour chaque gamme d'énergie considérée, avec une discussion de l'ensemble des résultats.

Le chapitre 5 présente les résultats concernant le comportement des produits de fission dans la zirconite et le spinelle. La détermination avant et après traitements thermiques des distributions en profondeur d'analogues stables de produits de fission introduits par implantation ionique est explicitée dans une première section. Les résultats sur le relâchement du césium et de l'iode dans la zirconite et dans le spinelle sont décrits dans la seconde partie. L'ensemble des résultats est enfin discuté à la lumière des résultats antérieurs.

Chapitre 1 : Transmutation des déchets nucléaires et simulation des sources d’irradiation

1. La transmutation des déchets nucléaires	9
1.1. <i>Principe de la transmutation</i>	9
1.2. <i>Interaction neutron – noyau</i>	9
1.3. <i>Différents concepts de réacteurs utilisant le procédé de transmutation</i>	9
1.4. <i>Forme des éléments à transmuter</i>	11
1.5. <i>Matériaux sélectionnés</i>	11
2. Sources d’irradiation et interaction ion-matière	12
2.1. <i>Sources d’irradiation des matrices inertes</i>	12
2.2. <i>Interaction d’un ion avec un solide</i>	13

Après avoir retraité les combustibles usés et en avoir extrait les éléments à vie radiotoxique longue (actinides mineurs, notamment américium, curium, neptunium, ou les produits de fission, essentiellement technétium 99, iode 129 et césium 135), la solution la plus séduisante est « d’éliminer » ces éléments par transmutation en les recyclant dans des réacteurs nucléaires. Un exemple de scénario pour la transmutation des actinides mineurs est donné sur la figure 1.

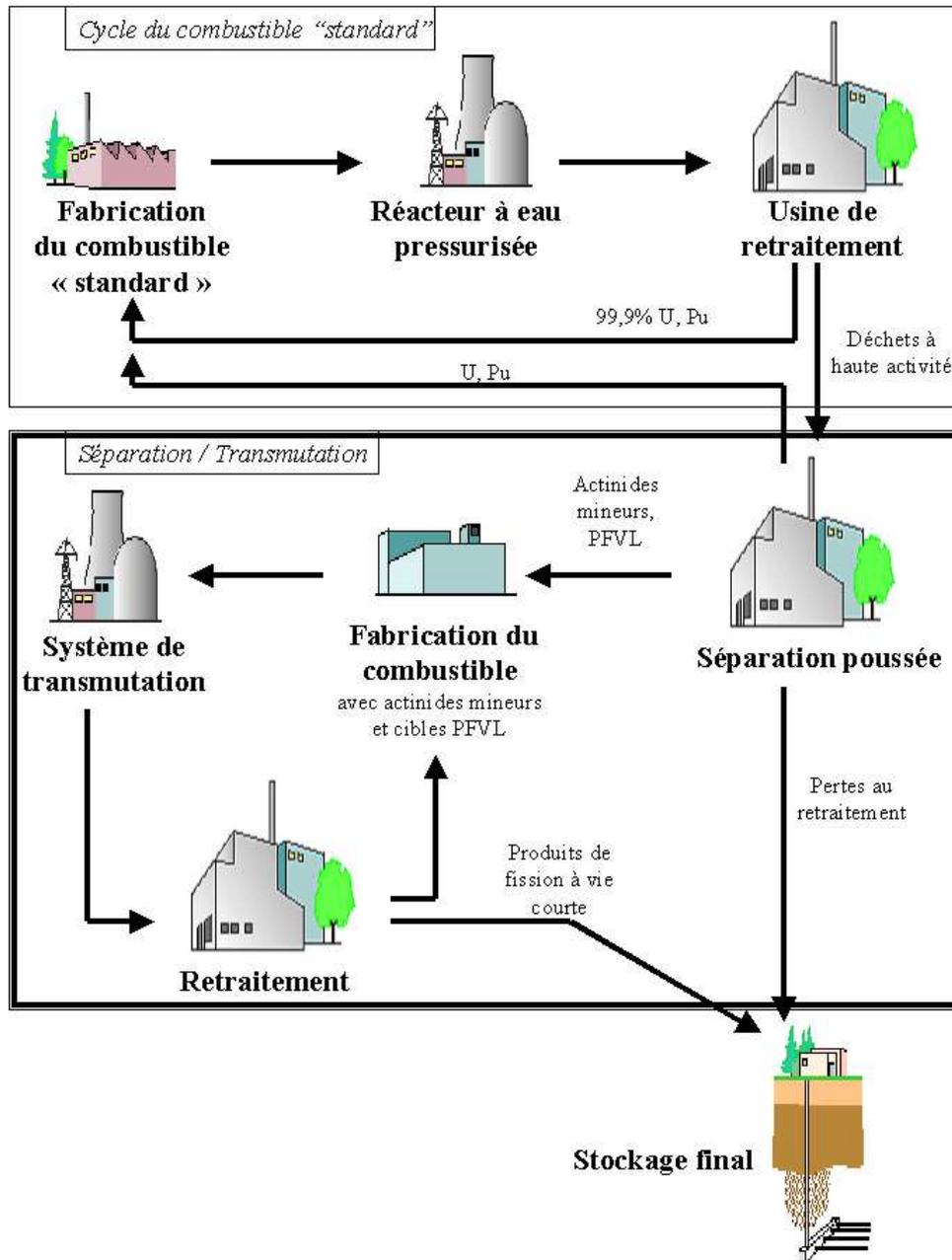


Figure 1 : Une stratégie à deux « strates » pour la gestion des déchets avec séparation/transmutation

La transmutation est potentiellement capable de réduire significativement la quantité et la nocivité à long terme des déchets ultimes produits par l'énergie nucléaire. Pour l'instant, de très nombreuses études, tant fondamentales qu'appliquées, sont menées par plusieurs pays, visant à cerner la faisabilité industrielle du procédé, avec les coûts financiers et les gains en terme de radiotoxicité qui en découleraient. La faisabilité scientifique est acquise mais on est encore très loin d'un prototype industriel.

1. La transmutation des déchets nucléaires

1.1. Principe de la transmutation

Le principe de la transmutation appliquée au traitement des déchets nucléaires, tels que actinides et produits de fission, consiste à transformer par réaction nucléaire les isotopes à longue période de radiotoxicité en éléments de période et radiotoxicité sensiblement plus courte. Il est important de noter qu’en règle générale, la transmutation ne conduit pas à une suppression totale de la radioactivité mais à une réduction de son niveau à une valeur proche de la radioactivité naturelle, cette réduction étant plus ou moins rapide selon l’élément radioactif de départ. Mais l’objectif visé est de ne pas dépasser 300 ans. La mise en œuvre pratique de ce processus regroupant l’ensemble des transformations de noyaux induites par réactions nucléaires peut être réalisée en bombardant les noyaux de déchets par des particules élémentaires. Plusieurs voies ont été explorées, utilisant respectivement les photons, les protons et les neutrons. Compte tenu des sections efficaces et de l’influence des charges électriques, le neutron est de loin la particule qui satisfait au mieux aux critères recherchés. Il est d’autre part disponible en grande quantité dans les réacteurs nucléaires de fission produisant de l’énergie. Il est à ce titre remarquable de constater qu’une des meilleures voies de recyclage des déchets est de les réinjecter dans l’installation qui les a créés.

1.2. Interaction neutron – noyau

L’interaction neutron - noyau conduit principalement à deux types de réactions : la capture du neutron par le noyau cible ou la fission du noyau. La capture peut générer, après transformations successives, un corps stable. L’exemple typique est celui du technétium 99 (210 000 ans de période) qui, par capture neutronique, se transforme en technétium 100 de période radioactive très courte (15,8 secondes), aboutissant par désintégration β^- au ruthénium 100 stable. Avec la fission, qui opère seulement pour les noyaux lourds, le noyau se scinde sous l’action du neutron incident en deux fragments, les produits de fission, qui ont pour la plupart une période courte. C’est bien évidemment cette voie qu’il faut favoriser pour la destruction des actinides. Car, d’une part la fission conduit globalement à des résidus à vie courte, moins radiotoxiques à long terme que l’actinide détruit, et d’autre part elle produit des neutrons supplémentaires utilisables pour détruire d’autres déchets fissiles dans un spectre thermique.

Bien que sur le papier l’idée soit très séduisante, il n’en reste pas moins que la transmutation est délicate à mettre en œuvre. Elle ne peut pas s’appliquer en particulier à l’ensemble des radioéléments du combustible sortant des centrales nucléaires. Toutefois elle est envisageable pour Am, Cm, Cs*, I et Tc qui représentent l’essentiel de l’inventaire des isotopes radiotoxiques à long terme des déchets nucléaires [1,2,3]. Ces raisons nécessitent donc de séparer les différents radionucléides sélectionnés pour la transmutation. Les processus de séparation poussée ont été mis au point ou sont en cours de vérification expérimental.

1.3. Différents concepts de réacteurs utilisant le procédé de transmutation

La transmutation doit se faire dans des installations dont la production de déchets est elle-même minimisée afin de stabiliser le stock de déchets radioactifs ultimes. Différentes formules sont à l’étude en se plaçant dans le contexte d’un parc industriel électronucléaire complet (réacteurs et usines du cycle), et en prenant en compte son évolution dans le temps. Les scénarios considérés pour la transmutation [1,3] font intervenir à la fois des réacteurs de technologies actuelles tels que les réacteurs à eau pressurisée (REP) ou les réacteurs à

* Dans le cas du césium et de l’iode il serait nécessaire de procéder à une séparation isotopique au préalable.

neutrons rapides (RNR) refroidis au sodium, et des systèmes innovants tels que les réacteurs à caloporteur gaz (RCG) ou les systèmes hybrides couplant un réacteur sous-critique à une source neutronique externe pilotée par un accélérateur (ADS).

Les résultats des recherches menées ces dernières années ont mis en évidence des options, scientifiquement réalisables, pour recycler le plutonium et les actinides mineurs (Am, Cm) dans des réacteurs faisant appel aux technologies actuelles : REP et RNR refroidis au sodium. Une première option est d’utiliser des REP qui (multi)recyclent plutonium et actinides mineurs mélangés de façon homogène dans un combustible de type MIX, c’est-à-dire du plutonium avec support d’uranium enrichi en uranium 235. Une deuxième option consiste à utiliser des RNR qui recyclent le plutonium sous forme homogène dans du combustible MOX et l’ensemble des actinides mineurs les plus importants (américium et curium) à 90 %, dans des capsules (« cibles ») irradiées si possible en un seul passage en réacteur, à l’issue duquel ces dernières sont considérées comme des déchets. Ces cibles sont localement modérées, c’est-à-dire que les neutrons sont localement ralentis afin de favoriser la capture et donc la transformation d’éléments fertiles en éléments fissiles. La troisième option est d’utiliser des RNR qui (multi)recyclent le plutonium et les actinides mineurs sous forme homogène dans du combustible de type MOX.

La radiotoxicité (en Sv par TWhé) de chacun des scénarios de transmutation étudiés est comparée sur la figure 2 à celle de l’uranium naturel (U_{nat}) pour une période d’analyse comprise entre 10^3 et 10^6 années. En effet, dans le cas du cycle direct REP- UO_2 60 GWj/t, on considère que la mémoire du stockage est conservée jusqu’à 1000 ans, et qu’après un million d’années, la sûreté du stockage est démontrée grâce au terme source devenu suffisamment faible.

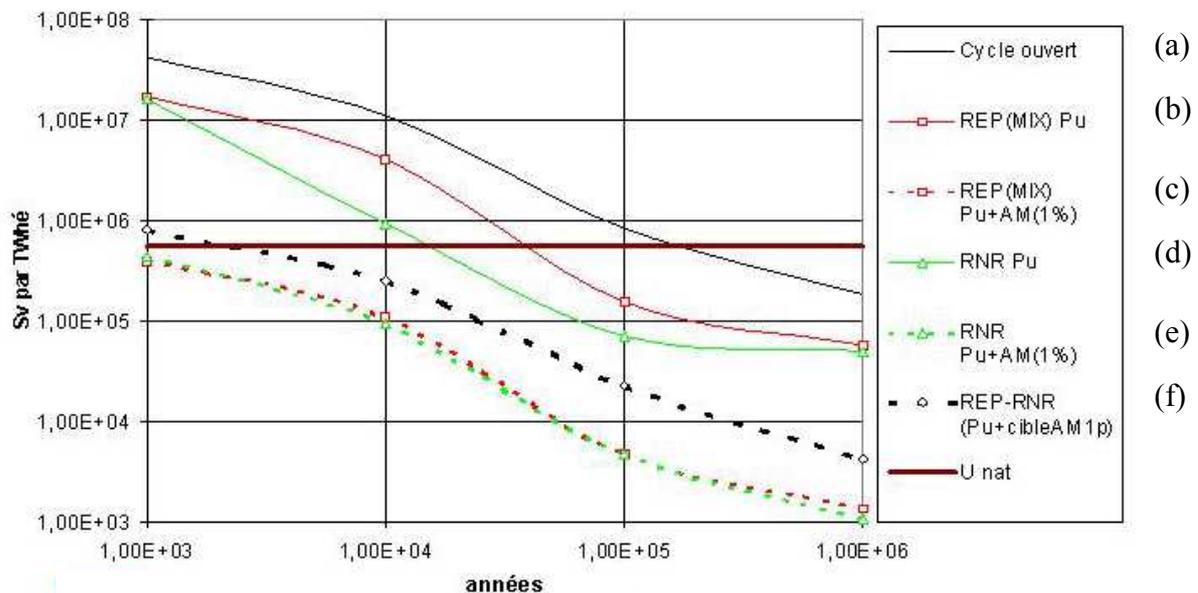


Figure 2 : Radiotoxicité (évaluée en termes d’ingestion de radionucléides selon la publication CIPR 72) dans plusieurs configurations de parcs de réacteurs, d’après la référence [3]

La courbe (a) correspond au scénario de référence dit cycle ouvert, où le combustible UO_2 issu des REP n’est pas retraité et est envoyé en l’état comme déchet. Les courbes (b) et (d) correspondent au multirecyclage homogène du plutonium seulement, respectivement dans des REP ou des RNR. Pour ces scénarios où seul le plutonium est considéré, la radiotoxicité ne diminue pas en dessous de celle de l’uranium naturelle avant au moins 10 000 ans. Par

contre, elle se situe déjà en dessous de la radiotoxicité de l'uranium naturel avant 1000 ans dans les autres cas : recyclage en un seul passage du Pu dans les RNR munis de cibles modérées pour le recyclage hétérogène de l'Am (f), multirecyclage de l'ensemble Pu + Am sous forme homogène dans des REP (c) ou dans des RNR (e). Le Cm n'est pas considéré ici à cause des difficultés relatives à sa manipulation pour les recyclages.

L'inconvénient du multirecyclage est la formation de Cm, élément très radiotoxique, qui augmenterait fortement les contraintes de fabrication à cause d'une nécessité de surprotections. Les multirecyclages de l'ensemble Pu+Am sous forme homogène en REP ou RNR sont donc fortement pénalisés par rapport au scénario « cibles modérées », qui consiste en un recyclage du Pu en un seul passage dans les RNR munis de cibles modérées pour le recyclage hétérogène de l'Am. Un avantage de ce scénario est le taux d'incinération de 90% qui permet d'éviter le retraitement des cibles après transmutation. De plus on observe dans ce cas une très nette amélioration des coefficients de sûreté des RNR classiques.

1.4. *Forme des éléments à transmuter*

En plus des options présentées dans la section précédente au niveau du réacteur, il faut également effectuer un choix pour le type et les matériaux des cibles. Sous quelle forme en effet y introduire les éléments à transmuter ? Ils peuvent être disposés en mode homogène ou hétérogène. Dans le premier mode, les produits à transmuter sont mélangés au combustible standard. Dans le mode hétérogène, ils en sont séparés et placés dans des capsules spécifiques (« cibles ») qui accueillent la totalité des produits à transmuter, alors que l'essentiel du cœur n'est constitué que de crayons combustibles usuels (UO_2 ou MOX) irradiés. Le mode hétérogène présente l'intérêt de séparer le traitement des cibles de celui du combustible, si bien que ces cibles peuvent faire un seul ou plusieurs passages en réacteur, sous réserve que leur tenue sous irradiation le permette, ou que les déchets soient de nouveau conditionnés.

Les cibles sont constituées d'une part des produits à transmuter, et d'autre part d'un matériau support, inerte du point de vue neutronique, appelé matrice. Ces matrices destinées à la transmutation en réacteur doivent donc répondre à différents critères pour le bon fonctionnement et la sûreté du réacteur : une faible section efficace de capture des neutrons et une grande résistance à l'irradiation, une température de fusion élevée et une bonne conductibilité thermique, ainsi qu'un bon comportement chimique, et le confinement des éléments radioactifs incorporés [5]. Cette matrice ne doit pas non plus engendrer de nombreux déchets radiotoxiques à longue vie lors de son passage en réacteur.

1.5. *Matériaux sélectionnés*

D'après les critères mentionnés ci-dessus, des céramiques oxydes ont été sélectionnées après des études préliminaires en tant que matériaux susceptibles d'être utilisés comme matrices inertes, car elles sont réfractaires et compatibles avec les oxydes d'actinides [4,12-15]. Il s'agit principalement de l'oxyde de magnésium (MgO), de la zircone cubique (ZrO_2) stabilisée ou des phases voisines type pyrochlore, et du spinelle (MgAl_2O_4). Des études préliminaires [5-11] ont par ailleurs montré que la zircone possède une bonne résistance à l'irradiation, mais les spinelles, qui ont une bonne conductibilité thermique, présentent parfois sous irradiation un important gonflement qu'il faut expliquer [16]. Toutefois le groupement de recherche EFTTRA (Experimental Feasibility of Targets for Transmutation) a testé dans un réacteur thermique l'irradiation d'un combustible hétérogène, composé d'une matrice inerte spinelle (MgAl_2O_4) dans laquelle sont incorporées des sphères d'une phase hôte (Zr , Y, Am) O_2 (cf. figure 3).

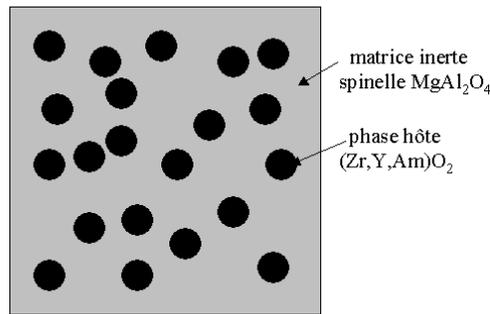


Figure 3 : Représentation schématique du concept de combustible hétérogène pour la transmutation des actinides

Le choix s’est porté pour ce travail sur l’étude de la zircone stabilisée à l’yttrium (de formule $(Zr_{1-x}Y_x)O_{2-x/2}$) et du spinelle $MgAl_2O_4$. Parmi les différents critères importants, la tenue de ces matrices sous irradiation est essentielle. En effet, les propriétés physiques, mécaniques et thermiques de ces matrices ne doivent pas se dégrader sous l’effet des nombreuses sources d’irradiation agissant pendant la transmutation.

2. Sources d’irradiation et interaction ion-matière

2.1. Sources d’irradiation des matrices inertes

Les matrices inertes utilisées pour enrober les éléments à transmuter sont soumises, d’une part à des irradiations extérieures provenant des neutrons utilisés pour la transmutation, et, d’autre part, à des auto-irradiations qui proviennent des fragments de fission (ions lourds d’énergie comprise entre 70 et 100 MeV), des décroissances α des actinides, et des noyaux de recul. La décroissance α produit des particules α énergétiques (de 5 à 6 MeV) et des noyaux de recul énergétiques (ions lourds de 70 à 100 keV). Il existe également des sources d’irradiation marginales dues aux fissions spontanées de certains actinides et aux réactions (α, n) qui ne contribuent pas de manière significative aux effets d’irradiation [17]. De plus ces irradiations ont lieu à température élevée en réacteur (comprise entre 400 et 1200°C pour un REP [18]), dues à l’énergie cinétique des fragments de fission.

Les trajectoires des différentes particules issues des sources d’irradiation sont représentées sur la figure 4.

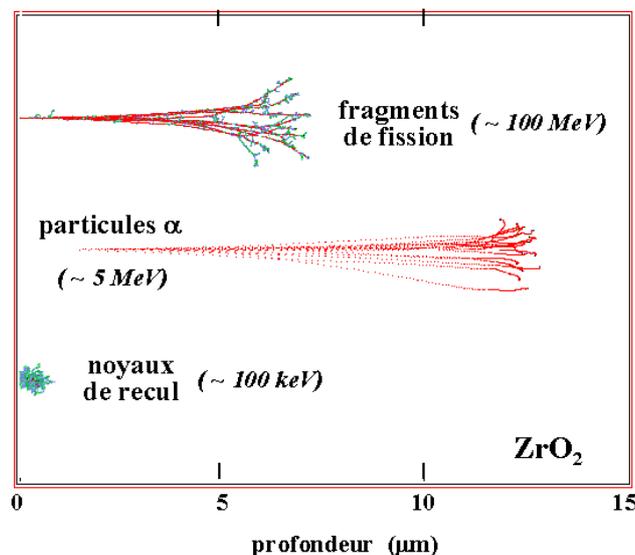


Figure 4 : Trajectoire de différentes particules dans la zircone calculée par le code de calcul SRIM

Les fragments de fission, d'énergie de l'ordre de 100 MeV, produisent de l'ordre de 5×10^4 déplacements atomiques sur une distance de 7 à 9 μm . A cause du fort pouvoir d'arrêt (typiquement 20 à 30 keV/nm), une trace locale chauffée se forme le long de la trajectoire de la particule (pointe de fission ou pointe thermique). Les particules α d'énergie proche de 5 MeV, produisent environ 200 déplacements, qui sont pour la plupart des défauts isolés localisés à la fin de la trajectoire (profondeur de 10 à 20 μm). Les noyaux de recul issus de la désintégration α produisent pour leur part une cascade de collision dense, principalement par ralentissement nucléaire, avec typiquement 1500 déplacements atomiques, à une courte distance (environ 20 nm).

Pour ce travail, réalisé dans un contexte de recherche fondamentale, nous avons simulé d'une part les fragments de fission par des ions lourds de grande énergie (supérieure à 100 MeV), et, d'autre part, les noyaux de recul provenant des désintégrations α par des ions lourds de basse énergie (de l'ordre de 100 keV). Certaines de ces irradiations ont été réalisées en température pour tenir compte de l'effet d'une élévation de la température.

2.2. Interaction d'un ion avec un solide

L'interaction d'un ion avec un solide est la cause principale des transformations structurales subies par le matériau sous l'effet des différentes sources d'irradiation. Mais cette interaction ion-solide est aussi à la base des techniques de caractérisation utilisées pour la mise en évidence de ces transformations (cf chapitre 3, section 1.1.). Un rappel des notions de base sur l'interaction d'un ion avec un solide est présenté dans ce paragraphe [19].

2.2.1. Les différents types d'interaction

Lorsqu'une particule chargée en mouvement pénètre dans un milieu matériel, elle agit sur les atomes du milieu par une succession d'interactions. Il se produit un transfert d'énergie entre la particule incidente et le solide et celle-ci ralentit. L'énergie déposée le long du trajet de l'ion engendre des défauts dans le solide et conduit à son endommagement. La perte d'énergie cinétique de la particule incidente, qui définit le pouvoir d'arrêt $-dE/dx$, est due à deux types d'interaction entre l'ion et le solide qui sont bien distincts : les collisions élastiques sur les noyaux des atomes de la cible, et les collisions inélastiques sur les électrons des atomes. La prédominance de l'une ou l'autre de ces collisions dépend de la nature et de l'énergie de l'ion incident. La figure 5 qui représente l'énergie de la particule incidente en fonction du pouvoir d'arrêt, montre que :

- les collisions élastiques entre l'ion incident et les noyaux des atomes sont dominantes pour des faibles vitesses du projectile (ions d'énergie inférieure au keV/nucléon)

- les collisions inélastiques entre l'ion incident et les atomes de la cible, essentiellement des excitations électroniques et des ionisations, sont dominantes à grande vitesse du projectile (ions d'énergie supérieure au MeV/nucléon).

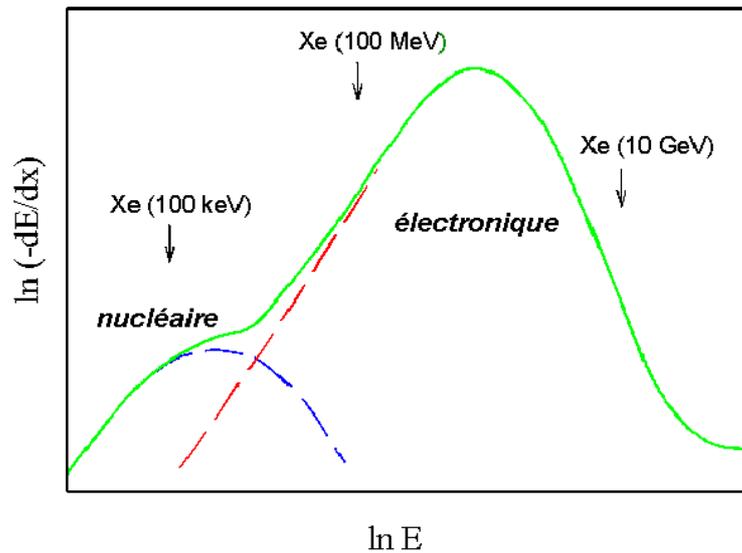


Figure 5 : Variation du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie cinétique de la particule incidente

2.2.2. Description analytique de l'interaction

a) Cinématique de l'interaction de deux particules chargées

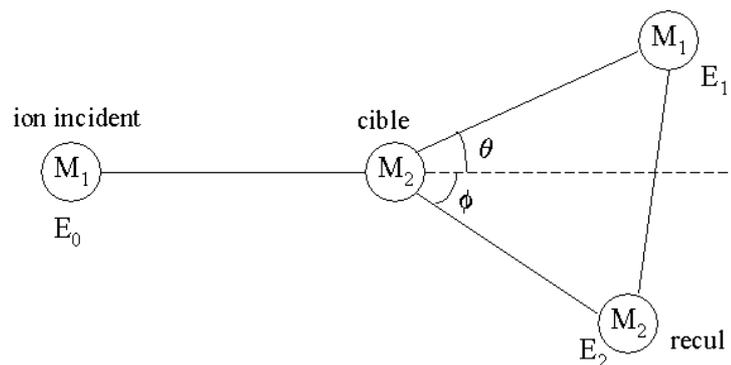


Figure 6 : Représentation schématique d'une collision élastique

La figure 6 schématise une collision élastique entre un ion incident et un atome de la cible au repos. Les symboles utilisés pour cette figure sont les mêmes dans la suite du manuscrit. Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement impliquent, dans le système du laboratoire, que l'énergie E_1 de l'ion après interaction est égale à K fois l'énergie incidente E_0 de l'ion avant interaction.

$$(1.1) \quad E_1 = E_0 \left(\frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta]}{M_1 + M_2} \right)^2 = K E_0$$

K est le facteur cinématique, tel que $K = \frac{E_1}{E_1 + E_2}$, avec E_2 l'énergie transférée à l'atome cible (atome de recul). Il relie l'énergie de rétrodiffusion E_1 à la masse du projectile M_1 , à celle de l'atome-cible M_2 , et à l'angle de diffusion θ .

L'énergie E_2 transférée à l'atome-cible s'écrit :

$$(1.2) \quad E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \cos^2 \phi = (1 - K) E_0$$

L'énergie maximale transférée est obtenue dans le cas d'un choc frontal entre l'ion et l'atome-cible, et est égale à :

$$(1.3) \quad E_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E_0$$

b) Collisions élastiques

Lors d'une collision élastique, le rôle des électrons se limite à un écrantage du champ de force exercé par le noyau de l'atome-cible. Il est alors justifié de considérer un modèle atomique simplifié pour lequel le détail des forces de liaison de chaque électron est négligé et de se limiter à une estimation de la distribution électronique du noyau selon une procédure statistique. Le modèle de référence est celui de l'atome de Thomas-Fermi.

L'application de la statistique de Fermi-Dirac permet de déterminer la densité de charge des électrons d'un atome neutre, qui satisfait à l'équation de Poisson de l'électrostatique. Sa résolution conduit à une solution de la forme [20] :

$$(1.4) \quad V(r) = \frac{Z_2 e}{4\pi\epsilon_0 r} \Phi_0\left(\frac{r}{a_{TF}}\right) \quad \text{avec } a_{TF} = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} a_0 Z_2^{-1/3}$$

Il s'agit d'un potentiel coulombien, pondéré par une fonction d'écran de Fermi Φ_0 de rayon d'écran a_{TF} , où a_0 est le rayon de Bohr.

Pour décrire entièrement la collision entre deux atomes, il faudrait calculer la fonction d'écran des nuages électroniques en présence puisque la charge de l'ion perturbe fortement le potentiel interatomique. Mais une description globale de l'écrantage des électrons s'avère suffisante, et puisque la perte d'énergie élastique est négligeable à grande vitesse, on peut se limiter à un traitement statistique et considérer qu'une quasi-molécule est formée lors de l'interaction [21]. On obtient alors une expression de l'énergie potentielle de la même forme que celle du potentiel atomique :

$$(1.5) \quad E_p(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right)$$

La fonction d'écran utilisée est la fonction de Fermi atomique pour laquelle on modifie la valeur du rayon d'écran a :

$$(1.6) \quad \Phi\left(\frac{r}{a}\right) = \Phi_0\left(\frac{r}{a_L}\right) \quad \text{avec } a_L = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

L'approximation la plus simple de la fonction de Fermi est le potentiel "standard" de Lindhard [22] :

$$(1.7) \quad \Phi\left(\frac{r}{a_L}\right) = 1 - \frac{r}{\sqrt{r^2 + C^2 a_L^2}}$$

où C^2 est une constante que l'on prend généralement égale à 3.

La perte d'énergie par unité de longueur par collision élastique s'écrit :

$$(1.8) \quad \left(-\frac{dE}{dx} \right)_v = NS_v = N \int T d\sigma_v$$

où S est la section efficace d'arrêt, N la concentration atomique de la cible, et où l'indice v fait référence au ralentissement nucléaire. Comme il n'est pas possible de calculer la section efficace à tous les angles de diffusion, même pour une expression du type (1.5), Lindhard, Nielsen et Scharff [21] ont estimé le transfert d'impulsion pour de petits angles et ont extrapolé les résultats pour un angle quelconque. La section efficace s'écrit alors :

$$(1.9) \quad d\sigma = -\pi a^2 \frac{dt}{2t^{3/2}} f(t^{1/2})$$

avec $t = \varepsilon^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$, où $\varepsilon = \frac{a}{b}$ avec a le rayon d'écran et b le paramètre de collision.

On peut calculer la fonction $f(t)$ pour toute expression d'un potentiel coulombien écranté. Le ralentissement nucléaire s'écrit finalement sous la forme réduite :

$$(1.10) \quad s_v(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^\varepsilon f(t^{1/2}) dt^{1/2}$$

On passe du système de coordonnées réduites au système de coordonnées non-réduites par la relation suivante :

$$(1.11) \quad \left(-\frac{dE}{dx} \right)_v = \frac{E_1 \rho}{\varepsilon x} s_v(\varepsilon)$$

où ρ est l'épaisseur réduite, définie par $\rho = N\pi a^2 \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} x$

Biersack a proposé une expression approchée de la perte d'énergie [23] :

$$(1.12) \quad s_v(\varepsilon) = \frac{\ln \varepsilon}{2\varepsilon(1-\varepsilon^{-1,49})}$$

Dans le domaine des vitesses élevées, quand le diamètre de collision devient plus faible que le rayon d'écran, la perte d'énergie s'écrit :

$$(1.13) \quad \left(-\frac{dE}{dx} \right)_v = N \frac{2\pi}{m_2 v_1^2} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0} \right)^2 \ln\left(\frac{4a^2}{b^2}\right)$$

c) Collisions inélastiques

Lors d'une collision inélastique, l'énergie cinétique totale du système n'est plus conservée car l'état interne des partenaires de la collision est modifié. Ce cas est donc plus complexe à résoudre que celui d'une collision élastique. La relation entre les énergies cinétiques de l'ion avant et après l'interaction est la suivante :

$$(1.14) \quad E_0 = E_1 + E_{CE} + Q$$

où E_{CE} est l'énergie cinétique cédée aux électrons et Q représente la mesure de l'inélasticité de la diffusion. Dans le modèle de Thomas-Fermi, la vitesse orbitale moyenne des électrons est définie par l'expression :

$$(1.15) \quad \overline{v_e} = v_0 Z_1^{2/3}$$

En fonction du rapport de la vitesse de l'ion incident à la vitesse orbitale moyenne des électrons, on distingue deux régions :

* A faible vitesse, le temps d'interaction ion-atome est suffisamment long pour qu'il y ait formation d'une quasi-molécule quand l'ion incident échange ses électrons avec les atomes de la cible. Si on fait l'hypothèse que le milieu est constitué d'un gaz d'atomes, on utilise l'approximation de Thomas-Fermi pour le décrire, par analogie avec la description de l'interaction entre un ion et un gaz d'électrons libres. La perte d'énergie inélastique est alors proportionnelle à la vitesse de l'ion incident [24] :

$$(1.16) \quad \left(- \frac{dE}{dx} \right)_\varepsilon = N S_\varepsilon = N 8\pi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} a_0 \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v_1}{v_0}$$

* A vitesse plus élevée, l'ion incident se trouve totalement épluché de ses électrons. Il peut alors être considéré comme une charge ponctuelle. Ce cas est plus difficile à décrire car la charge des électrons est beaucoup plus faible que celle du noyau, une description classique de l'interaction n'étant plus toujours vérifiée, et les électrons ne sont pas libres mais liés au noyau. Une approche possible est de considérer les interactions violentes, c'est-à-dire des collisions dans lesquelles l'énergie transférée est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron considéré. En utilisant le modèle de diffusion coulombienne, la formule de la perte d'énergie par unité de longueur s'écrit :

$$(1.17) \quad \left(- \frac{dE}{dx} \right)_\varepsilon = N Z_2 \frac{2\pi}{m_e v_1^2} \left(\frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{I} \right)$$

Cette équation ne peut être utilisée que pour des transferts d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation. Pour que cette équation soit valable pour plusieurs électrons, on doit la modifier en prenant une valeur moyenne de $I = 10Z_2 eV$. Cette approche permet une évaluation approximative des contributions élastique et inélastique à la perte d'énergie totale. A partir des équations (1.13) et (1.17) on obtient :

$$(1.18) \quad \frac{S_v}{S_\varepsilon} = Z_2 \frac{m_e}{m_2} \frac{L_v}{L_\varepsilon}$$

où L_v et L_ε représentent les logarithmes des expressions (1.13) et (1.17). L'ordre de grandeur du rapport des logarithmes montre que, dans le domaine des grandes vitesses, le ralentissement nucléaire est négligeable par rapport au ralentissement électronique (cf. fig. 5).

2.2.3. Parcours d'un ion dans un solide

Il est nécessaire de déterminer le parcours des ions dans une cible afin d'estimer la profondeur de pénétration des ions lors d'une implantation ou de connaître l'épaisseur altérée dans un échantillon que l'on irradie. Le parcours des ions s'exprime avec la relation :

$$(1.19) \quad R(E_1) = \frac{1}{N} \int_0^{E_1} \frac{dE}{S_v(E) + S_\varepsilon(E)}$$

Dans le domaine de l’implantation ionique, on remplace en général le parcours total par le parcours projeté R_p , qui représente la profondeur réelle à laquelle les ions s’arrêtent dans la cible, dans une direction perpendiculaire à la surface. On détermine la distribution spatiale des ions dans le solide soit par un calcul analytique des différents moments, soit par des simulations numériques.

Les méthodes de simulations numériques sont d’un accès plus direct que les méthodes de résolution analytique. Une simulation consiste à suivre le trajet d’un grand nombre d’ions pénétrant dans la cible. Il faut préalablement choisir une énergie, une position et une direction pour la particule. Celle-ci change de direction à chaque collision avec un des atomes de la cible et perd progressivement son énergie par excitation électronique. Lorsque l’énergie de l’ion devient inférieure à une énergie seuil choisie par l’utilisateur ou lorsque l’ion sort de la cible, la simulation prend fin. Au laboratoire nous disposons du code de calcul SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [26] mis au point par Biersack et pouvant être utilisé sur un ordinateur de type PC. Ce logiciel permet la détermination des distributions en profondeur des ions implantés et des défauts créés, ainsi que celle des distributions énergétiques et angulaires des ions rétrodiffusés et transmis. L’inconvénient principal de ce code de calcul est qu’il sous-estime le straggling.

2.2.4. Création de défauts

Deux types de processus sont considérés être à l’origine de la création de défauts dans les solides : les processus élastiques conduisant à la mise en mouvement d’atomes du solide, et les processus inélastiques impliquant les niveaux électroniques (ionisation ou excitation).

a) Création de défauts par collisions élastiques

Le transfert d’énergie aux atomes de la cible par collision élastique entre le projectile et le noyau des atomes de la cible domine le processus de ralentissement des ions d’énergie cinétique inférieure à environ 10 keV/uma. Le processus initial gouvernant la création de défauts est la formation d’une paire de Frenkel, c’est-à-dire un atome en position interstitielle (déplacé par le choc primaire) et une lacune.

Lorsque l’énergie transférée par le projectile à un atome de la cible est supérieure au seuil de déplacement atomique E_s , cet atome est éjecté. Cet atome interstitiel éjecté de son site d’origine peut avoir acquis assez d’énergie cinétique lors de la collision pour déplacer à son tour d’autres atomes de la cible. On a ainsi création de déplacements secondaires, tertiaires, etc, qui constituent une cascade de déplacements. Si les distances entre les atomes déplacés lors des différents stades du processus de ralentissement sont grandes, la cascade est atténuée ou linéaire. Par contre, des cascades denses, appelés aussi pointes de déplacements, sont créées lorsque tous les atomes de la cible contenus dans le volume entourant la collision sont mis en mouvement.

Le nombre d’atomes N_d déplacés par un noyau primaire (PAF premier atome frappé par l’ion projectile, ou PKA “Primary Knock-on Atom”) ayant reçu l’énergie T a été modélisé par Kinchin et Pease [27]. Trois cas différents se présentent :

- si $T < E_s$, $N_d = 0$. Le noyau cible n’est pas déplacé.
- si $E_s < T < 2E_s$, $N_d = 1$. Le noyau cible se déplace en position interstitielle laissant ainsi sa place à une lacune. L’ensemble interstitiel-lacune constitue une paire de Frenkel.
- si $T > 2E_s$, $N_d = \frac{E_1}{2E_s}$. Le noyau cible est déplacé et devient à son tour un projectile appelé primaire (PKA). On assiste à une cascade de déplacements.

La figure 7 présente des simulations numériques réalisées grâce au code de calcul SRIM [26] qui illustrent la formation de cascades de déplacements pour des ions de différentes masses arrivant sur une cible de ZrO_2 . Sur la partie (a) de la figure, la simulation a été réalisée avec des ions légers (He) entraînant la formation de cascades linéaires. La partie (b) de la figure montre que le comportement non linéaire de la trajectoire de l’ion incident devient de plus en plus marqué quand la masse de celui-ci augmente (irradiations avec des ions N). Sur la partie (c) de la figure, la simulation a été réalisée avec des ions lourds (Xe), qui ont entraîné la formation de cascades très denses.

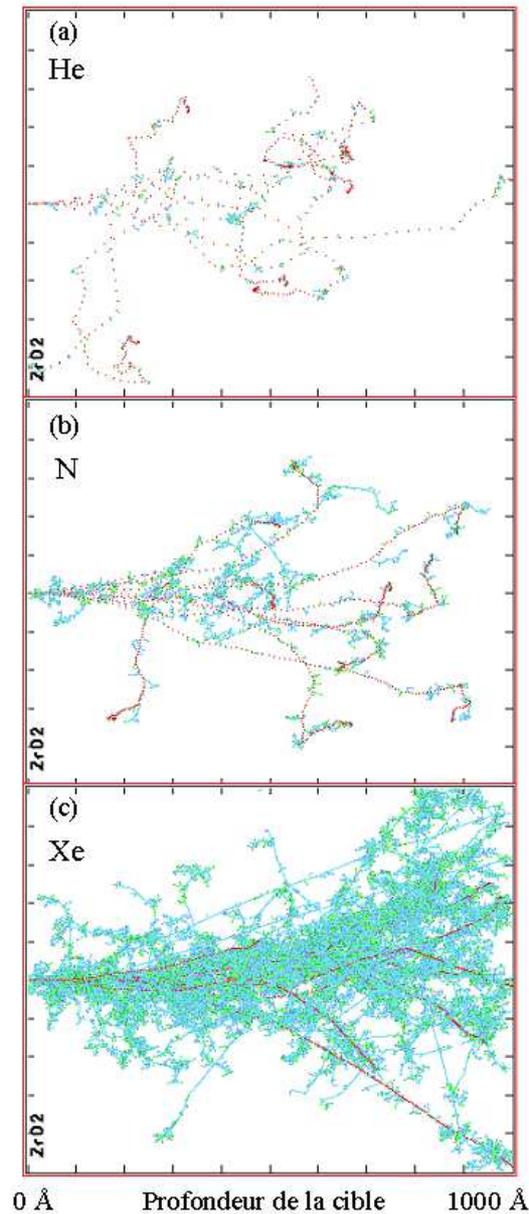


Figure 7 : Simulations du parcours des ions (a) He de 8 keV, (b) N de 40 keV, (c) Xe de 400 keV dans une cible de ZrO_2 , réalisées à l’aide du code de calcul SRIM.

b) Création de défauts par collisions inélastiques

Pour des ions d’énergie incidente supérieure à 1 MeV/uma, la perte d’énergie électronique est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la perte d’énergie nucléaire. La figure 8 représente une simulation effectuée avec le code de calcul SRIM qui illustre le ralentissement d’ions de haute énergie dans une cible solide.

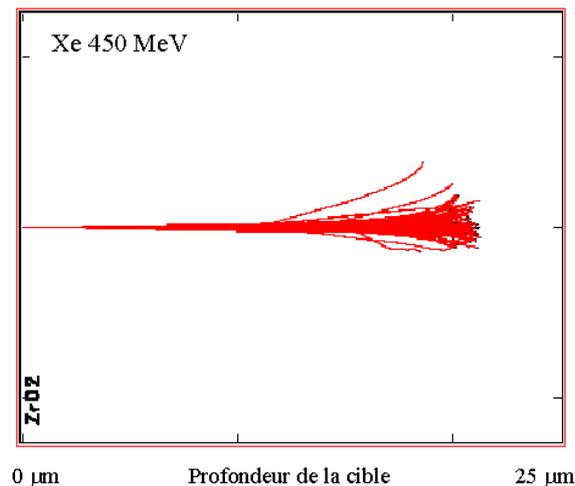


Figure 8 : Simulation de la trajectoire d'ions Xe de 450 MeV dans une cible de ZrO₂, réalisée à l'aide du code de calcul SRIM.

On remarque que les ions rapides effectuent des trajectoires pratiquement rectilignes et ne rencontrent pas directement les noyaux des atomes de la cible pendant la majeure partie de leur trajectoire, ceci avant d'avoir atteint une profondeur au-delà de laquelle les collisions nucléaires deviennent prédominantes.

Les défauts créés par chocs inélastiques, c'est-à-dire avec les électrons de la cible, font intervenir des processus complexes et indirects. La notion de déplacement n'est plus utilisée et on se réfère directement à des concentrations en défauts. La grande quantité d'énergie déposée lors du passage d'un ion rapide induit la formation d'un cylindre électrostatique instable et continu ainsi que l'émission d'électrons. Cette forte densité d'ionisation peut conduire à la création d'une zone fortement endommagée, la "trace latente".

Il existe différentes approches pour expliquer les réarrangements atomiques qui en résultent. Les modèles les plus utilisés sont ceux de la pointe thermique et de l'explosion coulombienne.

Dans les modèles de pointe thermique [28-30], on fait l'hypothèse que l'énergie déposée par les ions incidents provoque une augmentation locale de la température du réseau en deux étapes :

- thermalisation de l'énergie déposée dans le système électronique *via* l'interaction électron-électron
- transfert de l'énergie au réseau *via* l'interaction électron-phonon

Les modèles basés sur le concept d'explosion coulombienne [31] considèrent que le passage d'un ion incident crée un cylindre très instable de matière hautement ionisée, dont la conséquence est une répulsion entre les atomes se trouvant dans le sillage de l'ion. L'énergie récupérée par les atomes de recul, E_r , dépend essentiellement de la durée de vie et de la charge d'espace τ relative à la nature de la cible. Dans les isolants, E_r est de l'ordre de quelques dizaines d'eV, et il peut donc y avoir des déplacements atomiques conduisant à la formation des traces latentes.

Dans ce travail de thèse, nous avons plus particulièrement étudié en premier lieu le comportement de ZrO_2 et $MgAl_2O_4$ vis-à-vis de l'irradiation, et ensuite la capacité de ces matériaux à confiner les produits de fission tels que le césium ^{135}Cs et l'iode ^{129}I , qui présentent des durées de vie longue et des propriétés chimiques les rendant potentiellement très mobiles dans l'environnement. Dans le chapitre 2, la description de la structure zircon et spinelle est présentée, puis leurs propriétés déjà étudiées sont détaillées : comportement sous irradiation et rétention des produits de fission.

Chapitre 2 : Structure et propriétés physico-chimiques de la zirconne et du spinelle

1. Structure des matériaux : monocristaux de zirconne et spinelle	24
1.1. <i>La zirconne ZrO_2 stabilisée</i>	24
1.1.1. Structure cristallographique	24
1.1.2. Stabilisation de la zirconne	25
1.1.3. Énergies seuil de déplacement	26
1.2. <i>Le spinelle $MgAl_2O_4$</i>	26
1.2.1. Structure cristallographique	26
1.2.2. Inversion	28
1.2.3. Énergies seuil de déplacement	28
2. Comportement sous irradiation	29
2.1. <i>Effet des collisions élastiques (irradiations à basse énergie)</i>	29
2.1.1. Zirconne	29
2.1.2. Spinelle	31
2.2. <i>Effet de l'excitation électronique (irradiations à haute énergie)</i>	34
3. Confinement des produits de fission	35
3.1. <i>Confinement des produits de fission dans la zirconne</i>	35
3.2. <i>Confinement des produits de fission dans le spinelle</i>	37

1. Structure des matériaux : monocristaux de zirconite et spinelle

Pour cette étude fondamentale, nous avons choisi des monocristaux de zirconite et de spinelle afin de faciliter la compréhension des processus d'endommagement de ces deux matériaux sous irradiation, et de leur capacité à confiner des produits de fission. De ce fait, on s'intéresse aux propriétés intrinsèques des matériaux en s'affranchissant des effets complexes dus à la présence de joints de grains dans les échantillons frittés.

1.1. La zirconite ZrO_2 stabilisée

Le dioxyde de zirconium (ou zirconite ZrO_2) se trouve à l'état naturel sous forme de baddeleyite (essentiellement en Afrique du Sud), mais est plus fréquemment préparé à partir de sables de silicates de zirconium (*i.e.* le zircon, de formule $ZrSiO_4$) par traitements thermiques à haute température, accompagnés de traitements chimiques qui éliminent la fraction siliceuse du zircon. La zirconite est un oxyde à très haute température de fusion ($2880^\circ C$) qui se solidifie en phase cubique (ZrO_2 -c, groupe spatial $Fm\bar{3}m$), se transforme en dessous de $2370^\circ C$ en phase quadratique (tétraogonale ZrO_2 -t, $P42/nmc$), et devient monoclinique (ZrO_2 -m, $P21/c$) en-dessous de $1170^\circ C$. Cette dernière transition (tétraogonale vers monoclinique) s'accompagne de considérables variations dimensionnelles (accroissement de volume), qui excèdent largement la limite de rupture et conduisent donc à une fragmentation du matériau (cisaillement). Pour réaliser des monocristaux à base de zirconite cubique, il faut allier ZrO_2 à d'autres oxydes dits « stabilisants » M_xO_y (par exemple Y_2O_3). Le diagramme de phase ZrO_2 - M_xO_y est alors fortement modifié, ce qui permet de conserver à l'état stable une zirconite « stabilisée ».

1.1.1. Structure cristallographique

La structure cubique de ZrO_2 correspond à celle de la fluorite CaF_2 qui cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Chaque atome de zirconium est entouré par huit atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène par quatre atomes de Zr. L'oxygène occupe les sites tétraédriques du réseau cubique à faces centrées (cf. figure 1).

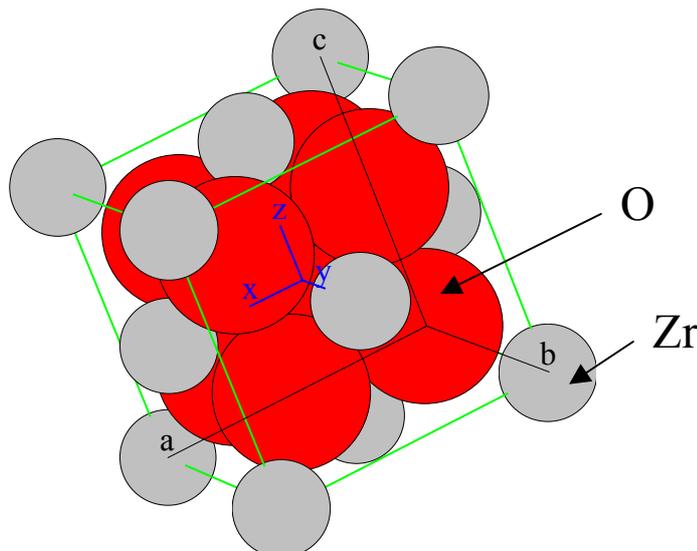


Figure 1 : Maille élémentaire de la zirconite cubique ZrO_2

Les rayons ioniques de Zr^{4+} et O^{2-} ont les valeurs suivantes : $r(Zr^{4+}) = 87 \text{ pm}$ et $r(O^{2-}) = 132 \text{ pm}$. Le rayon ionique de Y^{3+} est de 106 pm [1]. La valeur du paramètre cristallin de la zirconie cubique ZrO_2 est de 509 pm [2].

1.1.2. Stabilisation de la zirconie

La stabilisation de la zirconie dans la phase cubique se fait par addition d'une certaine quantité d'oxyde, qui forme avec elle une solution solide, cette phase existant sur un large domaine de composition et de température. Lorsque la stabilisation est complète, on note cette zirconie FSZ (Fully Stabilized Zirconia). Les oxydes ajoutés les plus courants sont CaO , MgO et Y_2O_3 . Le dopage de ZrO_2 par Y_2O_3 consiste à substituer des ions Zr^{4+} par des ions Y^{3+} avec la proportion voulue. De manière à conserver l'électroneutralité du cristal, la substitution de deux cations par Y^{3+} nécessite la formation d'une lacune d'oxygène. La concentration de lacunes d'oxygène est donc essentiellement fixée par le taux de dopant. La composition chimique de la zirconie stabilisée est représentée par la formule : $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$. La structure de la zirconie stabilisée est identique à celle de la zirconie cubique, à l'exception de la présence de lacunes d'oxygènes. Les sites des cations sont supposés être occupés statistiquement par les atomes Zr^{4+} et Y^{3+} .

Il subsiste de nombreux désaccords entre les diagrammes de phase de la zirconie stabilisée proposés dans la littérature en ce qui concerne la phase cubique. La figure 2 représente un diagramme complet pour lequel la concentration de Y_2O_3 varie de 0 à 10 mol%. Il est admis que la structure cubique peut être conservée à la température ambiante à partir d'une concentration de 8 mol% Y_2O_3 [3].

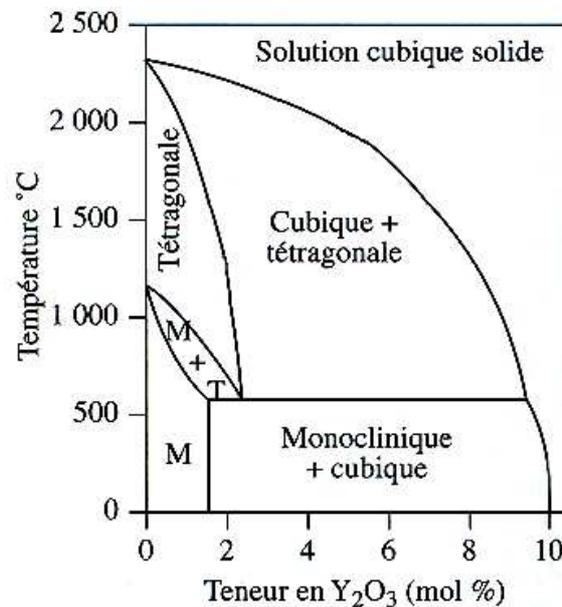


Figure 2 : Diagramme de phase de la zirconie stabilisée à l'yttrium [3]

La formule permettant d'obtenir le paramètre cristallin du réseau est donnée par Pascual [4] dans une étude du diagramme de phase de la zirconie stabilisée :

$$a \text{ (pm)} = 511,0 + 0,3c \quad \text{où } c \text{ est la composition de } Y_2O_3 \text{ en mol\%, avec } 8 < c < 56.$$

La zircone stabilisée est utilisée pour ses propriétés réfractaires grâce à son point de fusion élevé et à sa grande inertie chimique. De plus, la stabilisation entraînant la formation de lacunes d'oxygène, la zircone stabilisée est un excellent conducteur ionique. La zircone cubique stabilisée est aussi très intéressante pour contenir des oxydes comme par exemple des oxydes d'uranium, de plutonium, de thorium ou de cérium dont les dioxydes cristallisent sous la forme fluorine [5]. Ceci a favorisé le choix de la zircone stabilisée comme matrice potentielle de transmutation des actinides.

1.1.3. Énergies seuil de déplacement

La connaissance de l'énergie seuil de déplacement d'un atome est indispensable pour estimer le nombre de déplacements et donc de défauts créés sous irradiation. Sa valeur influence en effet le nombre de défauts obtenus lors des simulations numériques.

Aucune donnée sur l'énergie seuil de déplacement E_d n'existe en ce qui concerne la zircone. Des données expérimentales sont regroupées dans le tableau ci-dessous pour différentes céramiques [6]. On peut noter que l'énergie seuil de déplacement de l'oxygène change suivant le type d'oxyde considéré. Les valeurs présentées dans le tableau sont comprises entre 20 et 60 eV. Pour le zirconium, une valeur moyenne de l'énergie seuil de déplacement choisie par M. Nastasi *et al.* [7] est 40 eV.

matériau	énergie seuil de déplacement E_d (eV)
Al_2O_3	20 (Al), 50 (O)
MgO	55 (Mg), 55(O)
$MgAl_2O_4$	60 (O)
ZnO	50 (Zn), 55 (O)
UO_2	40 (U), 20 (O)

Tableau 1 : *Energies seuil de déplacement pour différents matériaux*

Dans ce travail de thèse, les simulations de l'endommagement de la zircone sous irradiation ont été effectuées en utilisant une valeur de 40 eV pour les énergies seuil de déplacement des atomes de zirconium et d'oxygène. Ces valeurs sont en effet préconisées par les auteurs ayant étudié les effets d'irradiation de la zircone cubique [8-11].

1.2. *Le spinelle $MgAl_2O_4$*

Le spinelle $MgAl_2O_4$ a donné son nom à une structure cristalline adoptée par de nombreuses phases minérales. En effet, Mg^{2+} peut être remplacé par d'autres cations divalents (comme Fe^{2+} , Mn^{2+} , ou Zn^{2+}), et Al^{3+} peut être remplacé par d'autres cations trivalents (comme Fe^{3+} ou Cr^{3+}).

1.2.1. Structure cristallographique

La structure spinelle $MgAl_2O_4$ (groupe spatial $Fd\bar{3}m$) est constituée par un empilement cubique à faces centrées d'ions O^{2-} contenant huit unités structurales par maille (figure 4), soit un total de 32 O^{2-} . Les cations Mg^{2+} et Al^{3+} sont situés dans les sites interstitiels. Il existe soixante-quatre interstices tétraédriques dont huit sont occupés, et trente-deux interstices octaédriques dont seize sont occupés [12, 13].

Les rayons ioniques de Mg^{2+} , Al^{3+} , et O^{2-} ont les valeurs suivantes : $r(Mg^{2+}) = 79$ pm, $r(Al^{3+}) = 57$ pm, et $r(O^{2-}) = 132$ pm [1]. La valeur du paramètre cristallin du spinelle $MgAl_2O_4$ est de 808,3 pm [12].

L'occupation des sites interstitiels permet de distinguer deux cas :

- dans un spinelle normal, les ions trivalents Al^{3+} sont en sites octaédriques et les ions divalents Mg^{2+} en sites tétraédriques.
- dans un spinelle inverse, les ions trivalents se partagent par moitié entre sites octaédriques et sites tétraédriques, et les ions divalents sont totalement déplacés en sites octaédriques.

Ces deux cas constituent des cas limites, mais différents écarts à cette distribution peuvent apparaître. Le spinelle défini comme « spinelle statistique » correspond au désordre complet où cations divalents et trivalents se distribuent au hasard sur les sites octaédriques et tétraédriques. Le diagramme d'équilibre Al_2O_3 - MgO (figure 4) montre que, à température élevée, le spinelle permet un large domaine de solutions solides, en particulier du côté riche en alumine. La fusion de $MgAl_2O_4$ intervient à 2105°C, soit plus de 50°C au-dessus de la température de fusion de l'alumine [3].

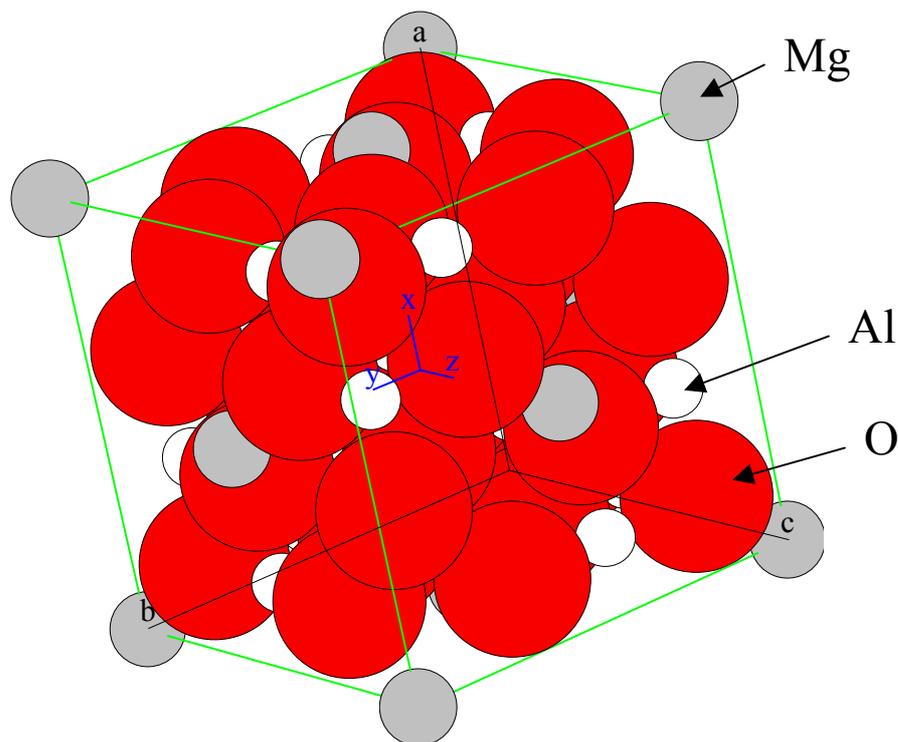


Figure 3 : Maille élémentaire du spinelle $MgAl_2O_4$

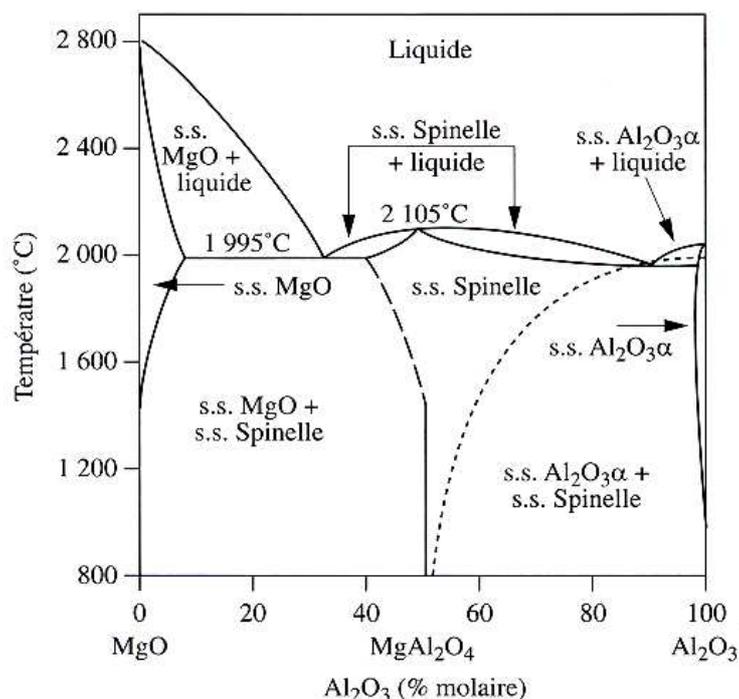


Figure 4 : Diagramme d'équilibre MgO - Al₂O₃ [3]

1.2.2. Inversion

L'inversion des cations Mg²⁺ et Al³⁺ nécessite peu d'énergie. La structure spinelle possède donc plusieurs degrés de liberté qui la rendent complexe. K.E. Sickafus *et al.* [13] ont utilisé trois paramètres pour décrire la structure atomique d'équilibre du spinelle. Il s'agit :

- du paramètre d'inversion i , qui caractérise la fraction des sites tétraédriques occupés par les cations Al³⁺. Il augmente avec la température. Dans un spinelle synthétique, la répartition des cations n'est pas strictement celle de la structure normale ou inverse.
- de la distorsion du réseau anionique caractérisée par le paramètre anionique u . Ce paramètre décrit la position des anions O²⁻ dans la maille élémentaire qui s'écartent de la position idéale suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Il diminue lorsque l'inversion augmente.
- du paramètre cristallin a , qui augmente avec le degré d'inversion et la température. La valeur du paramètre cristallin retenue pour un spinelle stœchiométrique MgAl₂O₄ synthétique est 808,3 pm [12].

1.2.3. Énergies seuil de déplacement

En ce qui concerne le spinelle, l'énergie seuil de déplacement pour l'oxygène a été mesurée expérimentalement par S.J. Zinkle *et al.* [6]. Elle vaut 60 eV. Pour Mg et Al, l'énergie seuil de déplacement a été calculée par N. Itoh *et al.* [14]. Les atomes de magnésium et d'aluminium nécessitent deux fois moins d'énergie (30 eV) que les atomes d'oxygène pour être éjectés de leur site.

Le tableau suivant récapitule les valeurs des énergies seuil de déplacement qui ont été utilisées dans ce travail :

atome	énergie seuil de déplacement E_d (eV)
Mg	30
Al	30
O	60

Tableau 2 : Energies seuil de déplacement pour les différents sous-réseaux du spinelle $MgAl_2O_4$

2. Comportement sous irradiation

2.1. Effet des collisions élastiques (irradiations à basse énergie)

2.1.1. Zirconne

De nombreuses études ont été menées pour étudier l'évolution de l'endommagement dans la zirconne stabilisée irradiée avec des ions d'énergie inférieure au MeV. Les irradiations à température ambiante constituent l'essentiel du travail réalisé.

N. Yu *et al.* [9] ont étudié des monocristaux de zirconne irradiés avec des ions Xe de 400 keV à température ambiante et à -90°C . L'endommagement a été caractérisé par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS, cf. Chapitre 3) et canalisation *in situ* en fonction de la fluence d'ions Xe. Le comportement est identique à -90°C et à température ambiante. Aucune amorphisation n'a été observée jusqu'à une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (soit 110 dpa). Des expériences de microscopie électronique à transmission hors *situ* ont montré la présence de petits précipités de xénon avec un diamètre moyen d'environ 3 nm, uniformément distribués entre 20 et 110 nm de profondeur.

C. Degueldre *et al.* [15] ont également étudié, par microscopie électronique à transmission, le comportement sous irradiation avec des ions Xe de 60 keV d'une solution solide cubique de zirconne. Aucune amorphisation n'a été observée jusqu'à une fluence de $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Ils ont calculé un gonflement du volume du matériau de moins d'1% en considérant les bulles formées après l'irradiation.

K.E. Sickafus *et al.* [8] et K. Yasuda *et al.* [16] ont observé la présence de trois stades lors de l'endommagement de la zirconne cubique par des ions Xe^{2+} de 340-400 keV par RBS (cf. figure 5) et microscopie électronique à transmission. Pour des faibles fluences d'ions Xe, la formation d'amas de défauts isolés est observée (stade 1). Il existe ensuite un stade de transition (stade 2), où le taux d'endommagement augmente rapidement par percolation des amas de défauts pour former un réseau de dislocations. Ce réseau est complètement saturé au troisième stade. Aucune amorphisation de la zirconne n'est observée. La même expérience a été réalisée pour une température de -100°C , et aucun changement de l'évolution de l'endommagement n'a été observé par rapport à l'expérience réalisée à température ambiante.

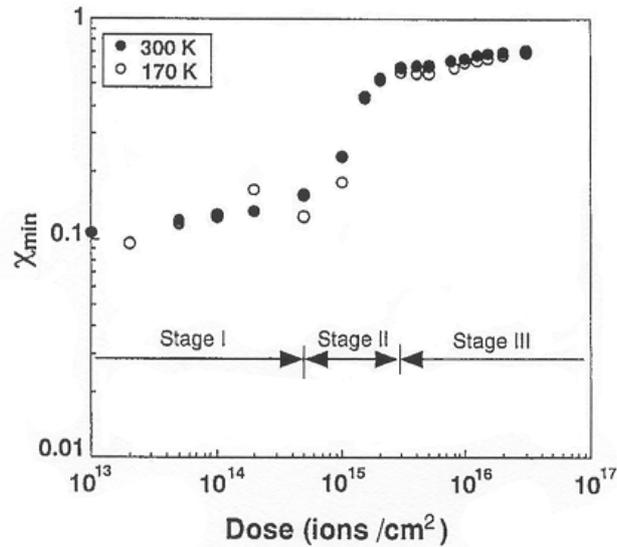


Figure 5 : Évolution de l'endommagement dans la zirconite cubique en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Xe^{2+} de 400 keV à $-103,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à température ambiante, d'après la référence [16].

La présence d'un stade précurseur aux trois stades mis en évidence par K.E. Sickafus *et al.* a été observée par J. Fradin *et al.* [17] par annihilation de positons (SPIS) sur des monocristaux de zirconite cubique irradiés avec des ions Ar de 540 keV, pour des fluences inférieures à $3 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$. Ce stade, représenté sur la figure 6, est attribué à la présence de défauts de type lacunaire.

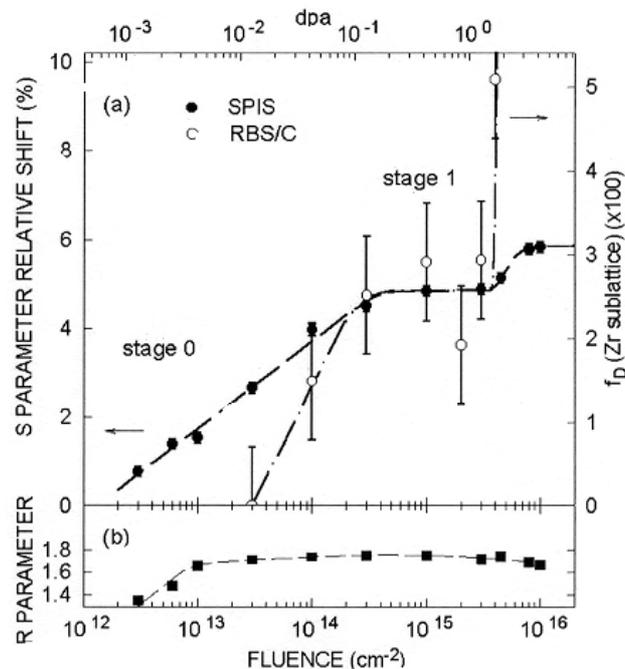


Figure 6 : (a) Variations, mesurées à la profondeur d'endommagement maximum, de la fraction de dommage $f_D(\text{Zr})$ (RBS/C) et du paramètre S (SPIS) en fonction de la fluence d'ions pour un échantillon de zirconite irradié avec des ions Ar d'énergie 540 keV, (b) Dépendance avec la fluence d'ions du paramètre R (SPIS), qui caractérise la nature des défauts où sont piégés les positons, d'après la référence [17].

Des études de l'endommagement de la zirconite cubique en fonction de la température ont été réalisées par N. Sasajima *et al.* [18]. Des monocristaux de zirconite ont été irradiés avec des ions Xe de 60 keV jusqu'à une fluence de $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, dans une gamme de température comprise entre l'ambiante et 1200°C . Ils ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission. En dessous de 800°C , des amas de défauts apparaissent avant la formation de bulles. À l'inverse, au-dessus de 800°C , les bulles sont formées avant les amas de défauts. La taille de ces bulles augmentent avec la température et la fluence d'irradiation, ce qui conduit à un gonflement du matériau.

L.M. Wang *et al.* [19] ont observé l'amorphisation de la zirconite cubique irradiée avec des ions Cs de 440 keV à une fluence de 10^{17} cm^{-2} à température ambiante. Ils expliquent cette transformation structurale par la grande taille des ions Cs et leur faible mobilité dans la zirconite. Il faut cependant noter que la concentration d'ions Cs à partir de laquelle l'amorphisation apparaît (8 at.%) est bien supérieure à celle qui sera atteinte dans les matrices inertes de transmutation des actinides.

Des études de zirconite stabilisée sous irradiation à basse énergie avec des ions Al, Zr, Ar ou As constatent des changements significatifs des propriétés mécaniques du matériau, telles que la dureté et la résistance à la rupture. K.O. Legg *et al.* [20] ont notamment montré une modification de la résistance à la rupture de la zirconite cubique stabilisée irradiée avec des ions Al^+ ou Zr^+ jusqu'à des températures de 1575°C .

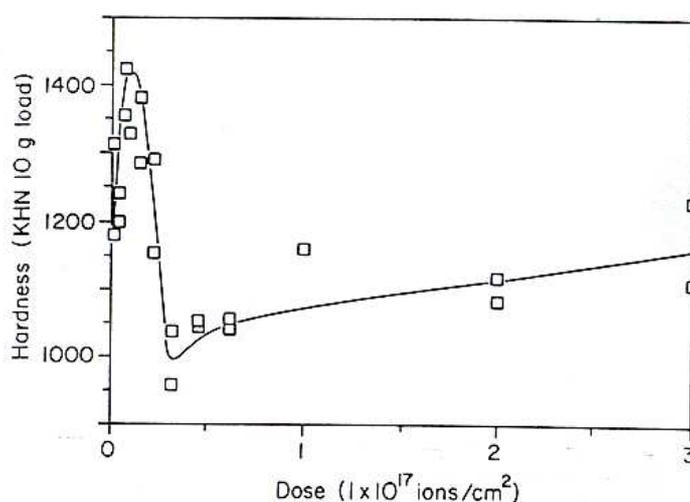


Figure 7 : Variation de la micro-dureté en fonction de la fluence d'ions Xe (240 keV) implantés dans la zirconite cubique. La dureté est mesurée pour une charge de 10 g, d'après la référence [21].

Les résultats de Fleischer *et al.* [21] montrent que la dureté de la zirconite irradiée avec des ions Xe de 240 keV varie en fonction de la fluence d'ions (cf. figure 7). Cette expérience a été généralisée pour d'autres ions, et une courbe similaire est obtenue en fonction de la fluence d'implantation. La dureté dépend donc principalement de l'endommagement atteint et non de l'espèce chimique implantée.

2.1.2. Spinelle

L.M. Wang *et al.* [22] ont analysé les effets d'irradiation dans des composés de type X_2YO_4 , dans un domaine de température allant de l'ambiante à 600°C . Ils montrent que la famille spinelle ($\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2\text{V}^{\text{VI}}\text{O}_4$) présente une meilleure résistance à l'amorphisation que les

olivines ($A_2^{VI}B^{IV}O_4$). La structure cristalline de $MgAl_2O_4$, analysée par microscopie électronique à transmission *in situ* et haute résolution, semble stable sous irradiation avec des ions Kr de 1,5 MeV jusqu'à une fluence de 10^{16} cm^{-2} .

K.E. Sickafus *et al.* [23,24] ont étudié la résistance vis-à-vis de l'irradiation de monocristaux de spinelle stœchiométrique ($MgO \cdot Al_2O_3$) et de spinelle non stœchiométrique ($MgO \cdot 3Al_2O_3$). Les deux spinelles ont été irradiés avec des ions Xe de 400 keV à température ambiante. Des expériences de microscopie électronique à transmission ont montré que le spinelle stœchiométrique était plus résistant à l'irradiation que le spinelle non stœchiométrique.

T. Soeda *et al.* [25] ont observé la présence de désordre dans les deux sous-réseaux cationiques Mg et Al en irradiant un monocristal de spinelle $MgAl_2O_4$ avec des ions Ne^+ de 1 MeV à 600°C . A. Turos *et al.* [26] ont caractérisé des monocristaux de spinelle irradiés avec des ions Kr de 190 keV et des ions Xe de 300 keV à température ambiante (fluences comprises entre 10^{14} et 10^{16} cm^{-2}) en utilisant la spectrométrie RBS. Ils ont montré que les sous-réseaux Al et O peuvent être fortement désordonnés alors que le sous-réseau Mg semble être plus stable (figure 8).

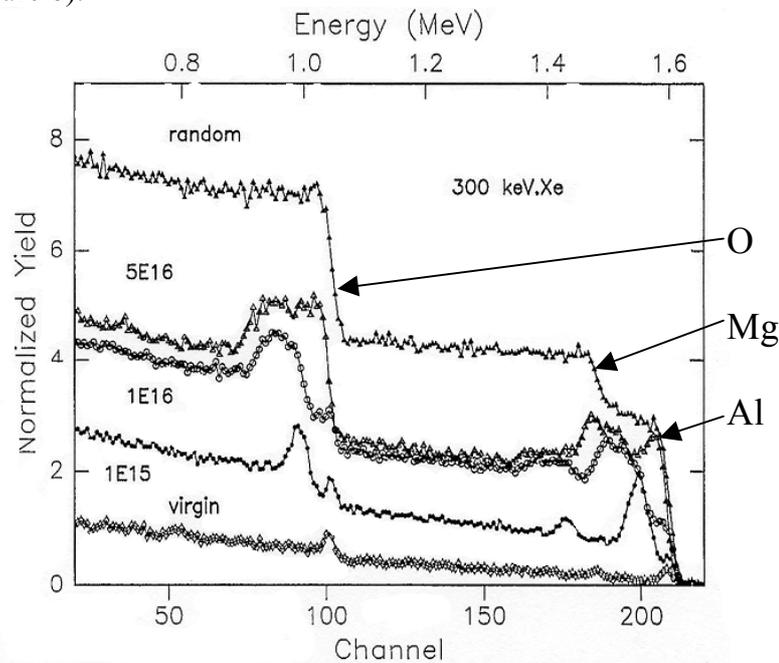


Figure 8 : Spectres RBS enregistrés en directions aléatoire (*random*) et alignée sur un monocristal de spinelle $MgAl_2O_4$ (orienté $\langle 100 \rangle$) irradié avec différentes fluences d'ions Xe (exprimées en cm^{-2}), d'après la référence [26].

L'amorphisation d'un monocristal de spinelle $MgAl_2O_4$ irradié à -173°C avec des ions Xe^{2+} de 400 keV à une fluence de 10^{16} cm^{-2} a été mise en évidence par R. Devanathan *et al.* [27] par microscopie électronique à transmission et nano-indentation. S.J. Zinkle *et al.* [28] ont irradié des échantillons polycristallins de spinelle avec des ions Ar^+ de 4 MeV à -73°C et à température ambiante, pour des taux d'endommagement compris entre 0,1 et 10 dpa. Ils prédisent que la température pour laquelle le spinelle s'amorphise est inférieure à -73°C . Ils ont observé un gonflement de 0,8% de l'échantillon irradié avec un taux d'endommagement de 5 dpa à -73°C .

N. Bordes *et al.* [29], par microscopie électronique à transmission *in situ*, n'ont pas observé la formation d'une phase amorphe sur une lame mince de spinelle irradiée avec des ions Kr^+ de 1,5 MeV à -253°C (à une fluence de 10^{16} cm^{-2}). Par contre, si le spinelle a été pré-implanté avec des ions Ne de 400 keV, l'amorphisation apparaît dès qu'une fluence d'ions Kr^+ de $1,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ est atteinte. Cette transformation structurale résulte du désordre créé dans le sous-réseau cationique par l'implantation de néon.

N. Yu *et al.* [30] ont analysé, par RBS et XTEM, des monocristaux de spinelle MgAl_2O_4 irradiés avec des ions Xe^{2+} de 400 keV à une température de -173°C , à des fluences comprises entre 10^{13} et 10^{16} cm^{-2} . L'apparition de désordre dans les sous-réseaux cationiques, conduisant à la formation d'une phase cristalline métastable fortement contrainte, a été observée à partir de $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Cette nouvelle phase serait monocristalline, cubique, de paramètre de maille inférieur d'un facteur deux à celui du spinelle MgAl_2O_4 non irradié. L'augmentation de la fluence d'irradiation ($5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) provoque une modification des sous-réseaux anioniques et cationiques pour atteindre l'amorphisation du spinelle. Cette amorphisation s'accompagne d'une expansion volumique du matériau.

M. Ishimaru *et al.* [31] ont également observé et tenté de caractériser cette phase cristalline métastable en utilisant la microscopie électronique à transmission. Ils ont irradié une lame mince de spinelle avec des ions Ne de 180 keV à une température de -153°C à des fluences comprises entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-2} . Les résultats indiquent que cette phase est aussi constituée d'un sous-réseau anionique cubique à faces centrées dont le motif élémentaire est la moitié de celui de la structure spinelle. De plus, en analysant les intensités des taches de diffraction électronique, ils constatent que les réflexions d'indices (hkl) pairs deviennent plus intenses, tandis que celles d'indices impairs sont très atténuées. Ils suggèrent donc que la structure de cette phase cristalline est de type NaCl, dans laquelle tous les cations Mg^{2+} et Al^{3+} se répartissent dans les sites octaédriques 4a et les anions dans les sites 4b. Ils mettent donc en évidence une transformation de la phase ordonnée spinelle vers une structure désordonnée de type NaCl.

K.E. Sickafus *et al.* [10] ont comparé l'évolution de la dureté sous irradiation de la zirconne et du spinelle (figure 9). Les propriétés mécaniques des échantillons ont été caractérisées par nano-indentation après irradiation avec de fortes fluences d'ions Xe^{2+} de 370 keV à une température de -153°C . La dureté des deux matériaux augmente légèrement à basses fluences. Pour de plus fortes fluences, la dureté de la zirconne change très peu, alors que celle du spinelle diminue d'un facteur 3. Cette diminution est due à la formation d'une phase amorphe.

N. Sasajima *et al.* [32] ont étudié les effets d'irradiation sur un composite polycristallin $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ (zirconne stabilisée) par microscopie électronique à transmission. Les irradiations ont été réalisées soit avec des ions Xe^{2+} de 60 keV à température ambiante (fluence de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), soit avec des ions He^+ de 35 keV à une température de 650°C (fluence de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). La formation de bulles a été observée aux joints de grains dans toutes les conditions d'irradiation. Pour l'irradiation avec des ions He^+ à 650°C , l'endommagement des grains est clairement différent en ce qui concerne MgAl_2O_4 et ZrO_2 stabilisée. La taille des bulles formées par coalescence pendant le traitement thermique est beaucoup plus grande dans les grains de zirconne que dans ceux de spinelle.

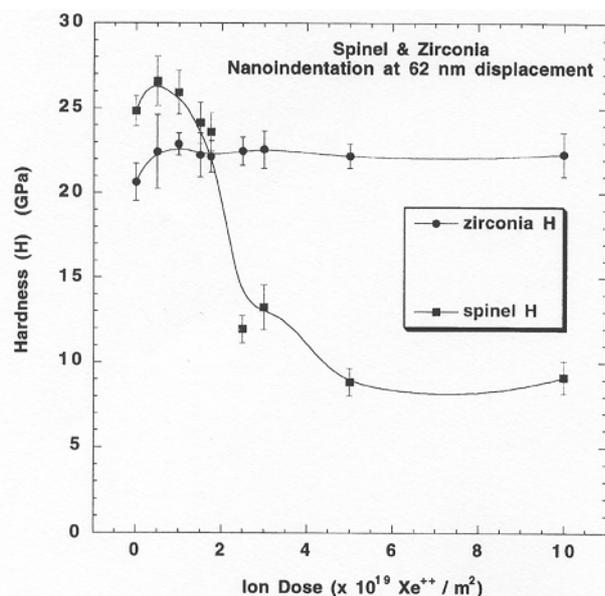


Figure 9 : Dureté de cristaux de zirconie et de spinelle en fonction de la fluence d'ions Xe^{2+} de 370 keV, d'après la référence [10].

Les études des effets d'irradiation induits par des ions de basse énergie (se ralentissant essentiellement par collisions élastiques) dans la zirconie et le spinelle, décrites dans la littérature, souffrent d'un certain nombre de déficiences. Les plus importantes sont liées d'une part à un manque de résultats concernant les effets balistiques et chimiques sur les mécanismes d'endommagement et d'autre part à un défaut d'information sur la nature microscopique du désordre. Les expériences réalisées dans cette thèse ont eu pour but d'essayer de combler ces lacunes en insistant sur les études de cinétique d'endommagement et sur la caractérisation des défauts créés dans les différents sous-réseaux des matrices étudiées.

2.2. Effet de l'excitation électronique (irradiations à haute énergie)

Très peu d'études ont été réalisées sur la zirconie et le spinelle pour tenir compte de l'effet de l'excitation électronique dû à l'irradiation par des fragments de fission agissant lors de la transmutation des actinides en réacteur.

K.E. Sickafus *et al.* [11] ont étudié, par RBS et canalisation, l'endommagement produit dans la zirconie cubique irradiée avec des ions I^+ de 72 MeV. Les fluences étaient comprises entre 10^{14} et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, et la température d'irradiation variait de l'ambiante à 900°C . Ils ont observé après irradiation un matériau très endommagé, mais non amorphe (figure 10).

S.J. Zinkle *et al.* [33] ont étudié la microstructure du spinelle MgAl_2O_4 polycristallin stoechiométrique par microscopie électronique à transmission. L'irradiation a été réalisée à température ambiante avec une valeur de $(dE/dx)_e$ comprise entre 16 et $27 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$. Ils ont observé la formation de traces latentes continues et désordonnées, d'un diamètre de 2,0 à 2,6 nm, apparemment non amorphes. T. Wiss *et al.* [34] ont étudié la stabilité du spinelle MgAl_2O_4 sous irradiation avec des ions de grande énergie à des températures inférieures à 500°C . Ils ont observé un gonflement du spinelle par microscopie électronique à transmission. C. Dodane *et al.* [35,36] ont observé par diffraction de rayons X en incidence rasante que les changements structuraux observés dans MgAl_2O_4 irradié avec des ions rapides correspondent à une transition ordre-désordre des sous-réseaux cationiques.

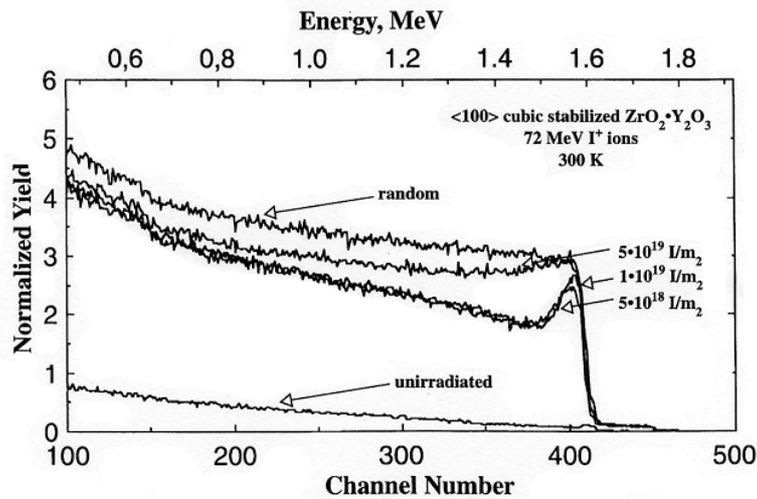


Figure 10 : Spectres RBS/C enregistrés sur un monocristal de zirconie irradié à température ambiante avec des ions I^+ de 72 MeV à trois fluences : 10^{14} , 10^{15} et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, d'après la référence [11].

Très peu d'études systématiques de l'endommagement produit dans la zirconie ou le spinelle en fonction de la fluence d'ions ou du taux d'excitation électronique sont publiées dans la littérature. Ce type d'étude, essentielle pour avoir accès aux mécanismes responsables du désordre créé par excitation électronique à grande énergie, a ainsi été privilégié dans le cadre de ce travail.

3. Confinement des produits de fission

3.1. Confinement des produits de fission dans la zirconie

M.A. Pouchon *et al.* [37,38] ont étudié expérimentalement la rétention du césium dans la zirconie cubique stabilisée. Le césium a été introduit par implantation d'ions Cs pour une énergie de 1 MeV ou par réaction chimique à partir du composé Cs_2ZrO_3 . Le profil de Cs a été quantifié par RBS après plusieurs traitements thermiques jusqu'à 1100°C . Le relâchement de césium apparaît de façon significative dès 850°C . Un relâchement identique a été observé dans le cas du césium introduit chimiquement, ce qui semble indiquer que les défauts créés par l'implantation influent peu sur la diffusion de cet élément. Un modèle thermodynamique du système Cs-Zr-O a été réalisé en fonction de la température (figure 11).

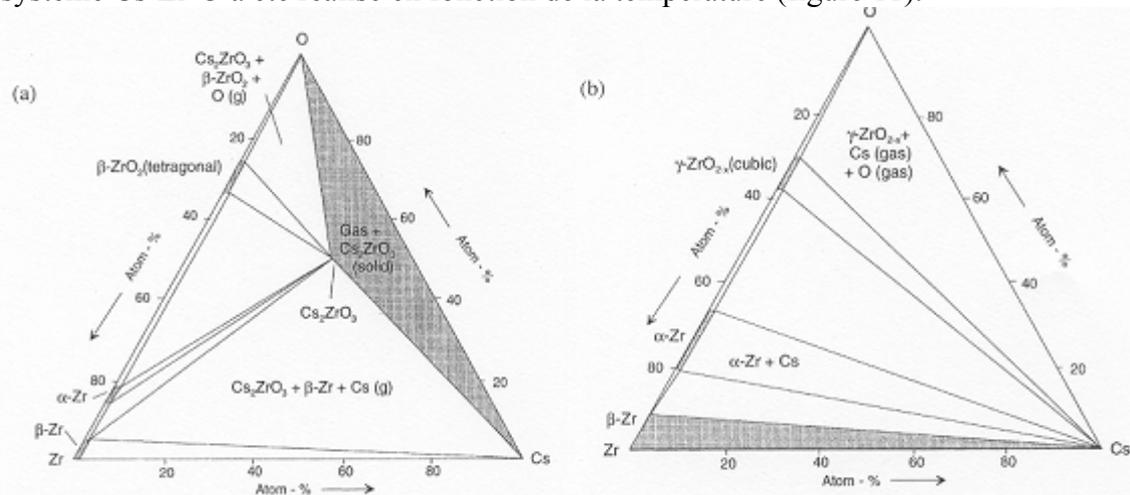


Figure 11 : Modèle thermodynamique du système Zr-Cs-O à 730°C (a), et à 1730°C (b), d'après la référence [37].

M.A. Pouchon *et al.* [38, 39] ont étudié le comportement de l'iode dans la zircone en fonction de la température. Des implantations ioniques d'iode ont été réalisées dans un échantillon polycristallin de zircone cubique stabilisée, et les profils d'iode ont été quantifiés par RBS après traitement thermique. Il a été démontré que l'iode est beaucoup plus stable que le césium dans la zircone et ne commence à diffuser de manière significative qu'à partir de 1200°C.

N. Chevarier *et al.* et F. Brossard *et al.* [40, 41] ont étudié la migration d'iode stable ($^{127}\text{I}^{2+}$) et d'iode radioactive ($^{131}\text{I}^{+}$) dans la zircone polycristalline. L'iode stable a été implantée à une énergie de 50 keV et à une fluence de $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, et l'iode radioactive à une énergie de 50 keV et à une fluence de 10^9 cm^{-2} . Une diminution de la quantité d'iode est observée après 5 minutes de traitement thermique à 900°C pour les échantillons implantés avec l'iode stable (figure 12a). Ces expériences ont permis de mesurer un coefficient de diffusion de l'iode dans la zircone compris entre $2,4 \times 10^{-18}$ et $1,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la gamme de température 700-900°C (figure 12b). Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de l'implantation d'iode radioactive, malgré la différence de fluences implantées.

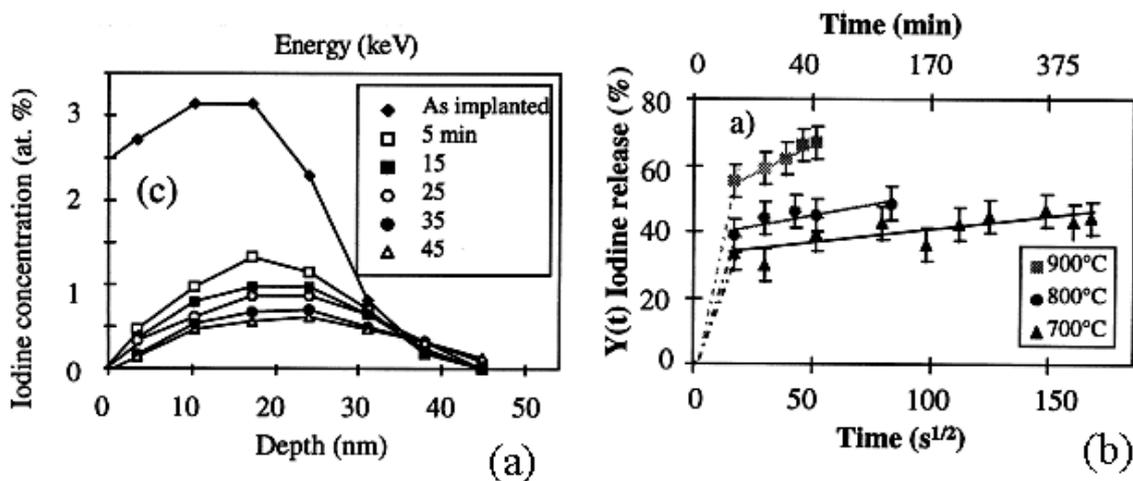


Figure 12 : (a) Profil de concentration de l'iode stable implanté à 50 keV dans la zircone polycristalline en fonction de la durée des traitements thermiques à 900°C. (b) Évolution du relâchement d'iode stable implantée à 50 keV pour différentes températures de recuit, d'après la référence [41].

La microstructure de la zircone implantée avec des ions Cs et I a été étudiée par microscopie électronique à transmission *in situ* et hors *situ* par L.M. Wang *et al.* [42]. Dans le cas des échantillons implantés avec l'iode, une couche endommagée avec une forte densité d'amas de défauts a été observée, alors que, pour les échantillons implantés avec le césium, la majeure partie de la couche endommagée est amorphe.

M.A. Pouchon *et al.* [43] ont étudié par RBS le comportement sous traitement thermique d'iode et de césium co-implantés dans un échantillon polycristallin de zircone cubique stabilisée. L'implantation combinée d'ions I et Cs a été réalisée à température ambiante à une énergie de 1 MeV, la fluence pour chaque élément étant de l'ordre de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. La co-implantation d'iode a eu pour effet de stabiliser le césium dans la zircone, puisque aucun relâchement de césium n'a été observé jusqu'à une température de 1200°C. Ce comportement peut s'expliquer par l'interaction du césium et de l'iode pour former le composé CsI qui est stable jusqu'à environ 1100°C.

Une étude de la diffusion du xénon dans la zirconie a été réalisée par C. Degueldre *et al.* [44]. Le xénon a été introduit à une profondeur de 100 nm par implantation ionique (fluence $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) et le profil des atomes de xénon a été déterminé par RBS après des traitements thermiques successifs jusqu'à une température de 1500°C. Aucune modification du profil d'implantation n'a été observée, attestant l'absence de diffusion des atomes implantés, jusqu'à la plus haute température atteinte (figure 13).

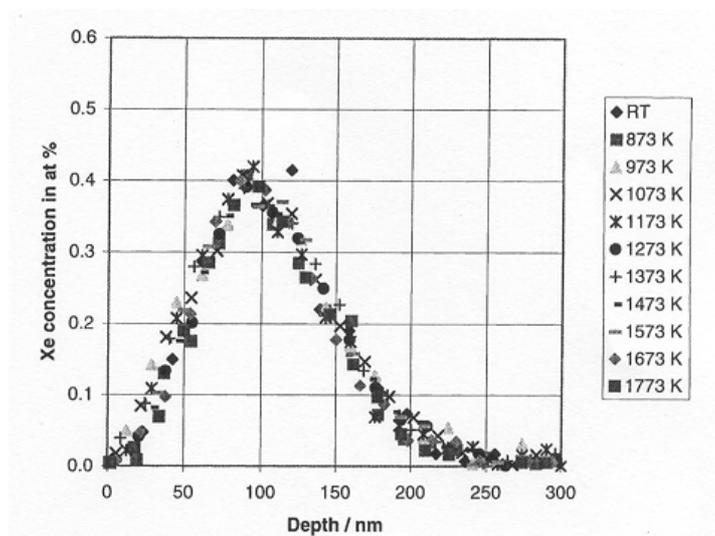


Figure 13 : Profils de xénon déduits des spectres RBS enregistrés après chaque recuit, la concentration initiale de xénon est de $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, d'après la référence [44].

L.M. Wang *et al.* [45] ont étudié, par microscopie électronique à transmission *in situ*, l'évolution de la microstructure d'un composite zirconie-cérium implanté avec des ions xénon. Le cérium est utilisé dans ce cas pour simuler la présence d'actinides. Au-dessus de 4,7 at.% de xénon, des bulles de xénon (de diamètre supérieur à 4 nm) sont apparues dans le composite zirconie-cérium, ainsi que des boucles de dislocation (de diamètre supérieur à 8 nm). De plus grandes bulles de Xe (de diamètre 50-100 nm) ont été observées aux joints de grains entre le composite et les particules d'oxyde, qui pourraient être des sites préférentiels pour l'accumulation des gaz de fission.

3.2. Confinement des produits de fission dans le spinelle

Très peu d'études ont été réalisées concernant le confinement des produits de fission dans le spinelle. Parmi les nombreuses expériences réalisées en réacteur, K. Bakker *et al.* [46] ont étudié le relâchement de gaz de fission dans un combustible UO_2 -spinelle utilisé pour l'expérience d'irradiation EFFTRA-T3. Quand les gaz rares sont implantés uniquement dans la phase fissile, leur relâchement est plus important que dans le cas où ils sont distribués de façon homogène dans les différentes phases ou dans des petites inclusions fissiles ($< 1 \mu\text{m}$) situées à l'intérieur de la matrice inerte.

Aucune des études réalisées à ce jour sur le confinement des produits de fission dans les matrices de transmutation n'a pris en compte l'effet de la concentration de ces produits de fission sur les mécanismes de diffusion. De plus l'effet combiné de l'irradiation et de traitements thermiques n'a jamais été étudié. Dans le cadre de cette thèse, nous ne nous sommes volontairement pas attachés à la détermination de coefficients de diffusion (de nombreuses études s'étant focalisées sur ce point), mais nous avons cherché à étudier le relâchement des produits de fission en fonction de leur concentration d'une part, et des effets d'irradiation combinés à une élévation de la température d'autre part. Nous avons simulé les produits de fission radioactifs par leurs analogues stables et l'implantation ionique a été utilisée pour l'introduction d'une concentration contrôlée de ces éléments dans les matériaux étudiés.

Chapitre 3 : Techniques et procédures expérimentales

1. Techniques expérimentales	40
1.1. <i>Techniques de microanalyse nucléaire</i>	40
1.1.1. Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)	40
1.1.2. Canalisation	45
1.2. <i>Techniques de microscopie</i>	51
1.2.1. Microscopie électronique à transmission	51
1.2.2. Microscopie électronique à balayage	54
1.3. <i>Techniques complémentaires</i>	54
1.3.1. Absorption optique	54
1.3.2. EXAFS	54
2. Procédures expérimentales	55
2.1. <i>Préparation des échantillons</i>	55
2.1.1. Echantillons massifs	55
2.1.2. Lames minces de microscopie	57
2.2. <i>Expériences d'implantation ionique</i>	58
2.2.1. Implantation en ligne de lames minces de microscopie	59
2.2.2. Implantation d'échantillons massifs	60
2.3. <i>Traitements thermiques</i>	61
2.4. <i>Expériences d'irradiations</i>	62
2.4.1. Irradiations à basse énergie	62
2.4.2. Irradiations à haute énergie	62
2.5. <i>Caractérisation des échantillons par RBS et canalisation</i>	64
2.5.1. L'accélérateur ARAMIS du CSNSM	64
2.5.2. Méthodologie	65
2.5.3. Caractérisation par microsonde nucléaire	70

1. Techniques expérimentales

1.1. Techniques de microanalyse nucléaire

Il existe un grand nombre de techniques de microanalyse nucléaire utilisant un faisceau d'ions. Cette section décrit les deux techniques d'analyse principales utilisées pour ce travail : la Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) et la Canalisation.

1.1.1. Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

a) Introduction

C'est en 1911 que Rutherford réalise l'expérience à la base de la technique de RBS, dans le but de vérifier le modèle atomique. Pour cela, il envoie un faisceau de particules α sur une feuille d'or. Il visualise ensuite les particules diffusées vers l'avant sur un écran en ZnS.

Actuellement, la RBS est mise en œuvre sur des accélérateurs produisant des faisceaux d'ions monocinétiques légers, le plus souvent des ions hélium d'énergie allant de quelques centaines de keV à quelques MeV. Ce faisceau est envoyé sur une cible à analyser. Les particules rétrodiffusées sont recueillies dans un détecteur, et l'on déduit du spectre en énergie de ces particules des informations telles que la composition chimique, la concentration atomique et la distribution en profondeur d'impuretés présentes dans la zone superficielle d'un matériau. L'incertitude sur chacun de ces paramètres dépend très fortement de la nature du matériau étudié.

La RBS est basée sur l'interaction coulombienne élastique entre le projectile et le noyau de la cible. Elle est généralement non destructive et peut distinguer les isotopes. L'identification d'isotopes d'éléments ayant un numéro atomique élevé (Z) est difficile à cause des limites de résolution des détecteurs. La sensibilité est limitée également pour les éléments légers, notamment s'ils sont incorporés dans une matrice lourde.

b) Principe

La figure 1 présente un schéma descriptif de la technique de rétrodiffusion Rutherford. L'angle de détection typique est de 165° .

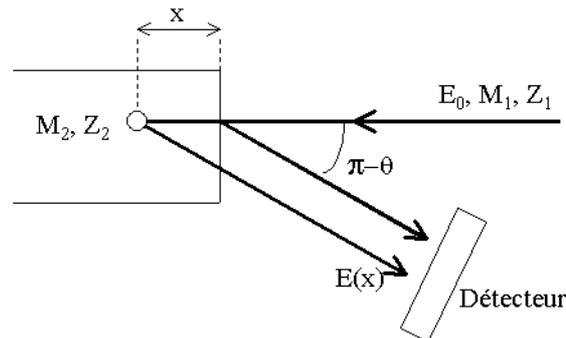


Figure 1 : Schéma de principe de la rétrodiffusion Rutherford

Cette technique donne accès à une triple information concernant le système étudié :

- le caractère élastique de la diffusion permet d'effectuer une analyse en masse par l'intermédiaire du facteur cinématique K en se référant à l'équation (3.1).
- la détermination du nombre de particules détectées à une énergie donnée définit la stœchiométrie de la cible considérée *via* la section efficace de diffusion Rutherford σ selon l'équation (3.2).

- le ralentissement des ions par excitation électronique pendant la traversée de la cible permet une analyse de la distribution en profondeur des différents éléments la composant.

Les paramètres essentiels de la spectrométrie RBS sont le facteur cinématique de collision K , la section efficace de diffusion σ et le pouvoir d'arrêt ε . On dresse ci-dessous l'inventaire des symboles utilisés dans ce paragraphe.

Z_1, M_1 numéro atomique et masse de l'ion incident

Z_2, M_2 numéro atomique et masse de la cible

E_0 énergie de l'ion incident (MeV)

E_1 énergie de l'ion rétrodiffusé (MeV)

q état de charge de l'ion incident

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

I courant du faisceau d'ions (A)

N concentration atomique de la cible (atomes/cm³)

Ω angle solide du détecteur (stéradian)

θ angle de diffusion

Considérons une particule de masse M_1 et d'énergie E_0 arrivant sur une particule de masse M_2 immobile. Après le choc, la particule incidente est diffusée à un angle θ avec une énergie E_1 inférieure à E_0 (figure 1).

(i) *Le facteur cinématique K*

Le facteur cinématique K est défini comme il a été indiqué dans le chapitre 1, par le rapport entre les énergies E_1 et E_0 selon l'expression :

$$(3.1) \quad K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta]}{(M_1 + M_2)} \right)^2$$

Ainsi le facteur cinématique K ne dépend que des masses M_1 et M_2 et de l'angle θ : pour un angle θ donné, la valeur de l'énergie de la particule rétrodiffusée permet d'identifier la nature des atomes de la cible.

(ii) *La section efficace de diffusion*

Pour une interaction purement coulombienne, la section efficace d'une collision élastique, ou section efficace de diffusion Rutherford, s'écrit, dans le repère du laboratoire :

$$(3.2) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = 4 \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \sin^{-4} \theta \frac{\left[\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2 \right]^{1/2} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2}^{1/2}$$

Si $M_2 \gg M_1$, l'équation (3.2) devient :

$$(3.3) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \sin^{-4}(\theta/2)$$

L'équation (3.3) montre que la sensibilité de la technique est meilleure pour une cible lourde, puisque la section efficace est proportionnelle à Z_2^2 .

(iii) *Perte d'énergie de l'ion incident*

En RBS, l'analyse en profondeur est déduite de la perte d'énergie de la particule incidente sur son trajet aller et retour. Comme on l'a vu dans le premier chapitre, une particule énergétique chargée qui traverse la matière perd de l'énergie selon deux processus : des collisions avec les noyaux de la cible (perte d'énergie nucléaire), et l'ionisation et l'excitation des atomes (perte d'énergie électronique). Dans le cas d'une perte d'énergie électronique, on peut décrire le ralentissement de la particule, appelé perte d'énergie par unité de longueur parcourue par l'ion, selon l'équation (1.17) du chapitre 1. Une notion plus commode à utiliser est le pouvoir d'arrêt ε qui est défini comme :

$$(3.4) \quad \varepsilon = \frac{\left(-\frac{dE}{dx} \right)}{N}$$

Si un matériau contient plus d'un type d'atome, le pouvoir d'arrêt peut être estimé par la loi de Bragg. Si on considère un matériau $A_m B_n$ composé des éléments A et B de fractions atomiques respectives m et n, le pouvoir d'arrêt ε devient :

$$(3.5) \quad \varepsilon(A_m B_n) = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B$$

où ε^A et ε^B sont les pouvoirs d'arrêt des éléments A et B. On peut trouver les valeurs des sections efficaces dans les tables ou calculer ces valeurs à l'aide du code de calcul SRIM [1].

La perte d'énergie d'une particule énergétique lors de sa traversée de la matière est un phénomène statistique. Les particules incidentes, monocinétiques à l'entrée de la cible, n'auront plus la même énergie après avoir atteint une profondeur x. L'énergie perdue par chaque particule fluctue autour d'une valeur moyenne donnée par l'équation (1.17) du chapitre 1. La dispersion en énergie des particules incidentes ayant pénétré dans la matière à une profondeur x est appelée « straggling » en énergie : c'est un des facteurs dégradant la résolution en profondeur de cette technique d'analyse.

Pour des analyses faisant intervenir des ions légers tels que l'hélium, la théorie de Bohr prévoit que la variance de la dispersion en énergie s'écrit :

$$(3.6) \quad \Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 x$$

où x est la profondeur atteinte par les ions incidents.

c) Mesure de l'épaisseur d'une couche

Dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat, on mesure l'épaisseur de celle-ci à l'aide de la perte d'énergie de la particule incidente. Considérons le cas d'un élément lourd A déposé sur un substrat léger B (figure 2). Le signal RBS provenant du film épais A est séparé du signal provenant du substrat B. L'énergie la plus élevée provient de la rétrodiffusion sur les atomes de la surface du film épais :

$$(3.7) \quad E_1 = K_A E_0$$

L'énergie la plus basse E'_1 correspondant à la rétrodiffusion des particules incidentes sur les atomes situés près de la face externe du film A est égale à :

$$(3.8) \quad E'_1 = K_A(E_0 - \Delta E_{in}) - \Delta E_{out}$$

où ΔE_{in} et ΔE_{out} sont les énergies perdues lors de l'entrée et de la sortie des particules dans la matière. Puisque le pouvoir d'arrêt ε est une fonction de l'énergie, ΔE_{in} et ΔE_{out} sont les intégrales de ε le long du trajet de la particule. Cependant, pour un échantillon mince (i.e. d'une dizaine de nanomètres), on peut négliger la variation du pouvoir d'arrêt entre l'entrée et la sortie de la couche mince. La variation d'énergie ΔE correspondant à l'épaisseur x du film sera donc égale à :

$$(3.9) \quad \Delta E = K_A E_0 - E'_1 = [\varepsilon] N x$$

avec (3.10)
$$[\varepsilon] = \left(\frac{K_A}{\cos\theta_1} \right) \varepsilon_{in}(E_0) + \left(\frac{1}{\cos\theta_2} \right) \varepsilon_{out}(K_A E_0)$$

où θ_1 est l'angle d'incidence des particules d'analyse par rapport à la normale de l'échantillon, θ_2 l'angle de rétrodiffusion, et ε_{in} et ε_{out} les pouvoirs d'arrêts des particules d'analyse respectivement avant et après la collision.

De ces deux équations, on peut en déduire l'épaisseur du film.

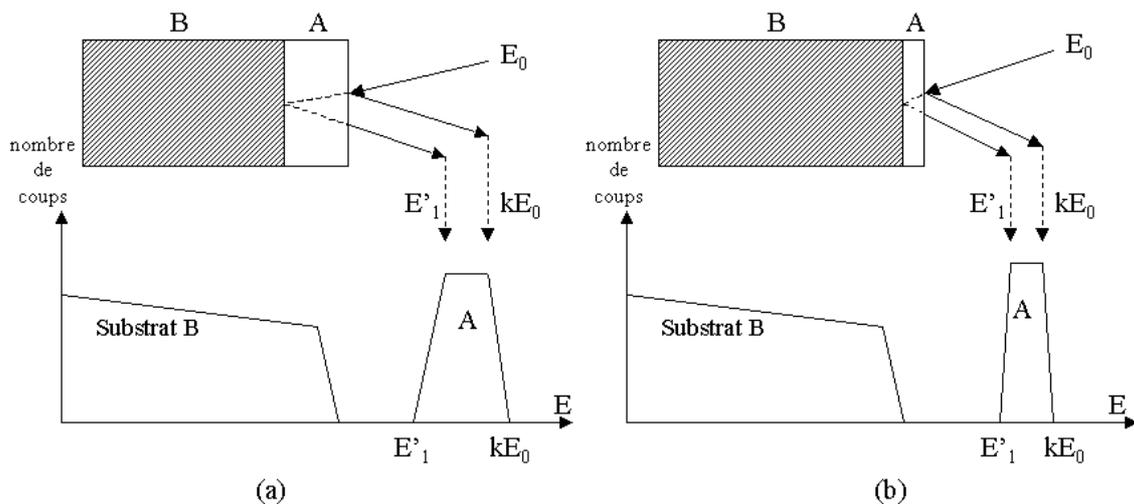


Figure 2 : Représentation schématique d'un spectre RBS d'un film (a) épais (b) mince. Les flèches en pointillé indiquent les positions respectives du début (surface) et de la fin (profondeur) de la couche analysée. La différence entre kE_0 et E'_1 est proportionnelle à l'épaisseur du film.

Quand la couche de surface à analyser est très mince (figure 2b), le spectre RBS apparaît sous la forme d'un pic étroit. Dans ce cas il n'est pas simple de distinguer la surface et l'intérieur du film, et donc de mesurer ΔE . On évalue alors l'épaisseur du film en intégrant le nombre de coups A_0 contenus dans le pic :

$$(3.11) \quad N x = \frac{A_0}{\sigma_R(E_0) \Omega Q} \cos\theta_1$$

où $d\sigma/d\Omega$ est la section efficace de rétrodiffusion élastique, et Q le nombre total de particules ayant atteint l'échantillon.

d) Identification des éléments contenus dans une cible

Le facteur cinématique K permet d'obtenir la masse M_2 du noyau cible. Dans le cas des éléments lourds, on distingue cependant mal deux masses voisines car les facteurs cinématiques sont proches : la séparation en énergie des signaux est alors souvent inférieure à la résolution en énergie. Au contraire, pour des éléments légers, la résolution en masse est bonne. Pour améliorer la sensibilité des analyses RBS, on peut faire varier certains paramètres expérimentaux, par exemple choisir une énergie incidente élevée permet une séparation en énergie plus importante (cf. chapitre 4).

e) Détermination de la composition de l'échantillon

La composition d'un échantillon constitué d'un ou de plusieurs éléments est obtenue en évaluant la hauteur du signal RBS. La figure 3 représente le spectre RBS enregistré sur un échantillon de $MgAl_2O_4$. Le faisceau incident d'ions He^+ a une énergie de 1,6 MeV. On a indiqué par des marques verticales l'énergie de rétrodiffusion sur chaque type d'atome en surface de l'échantillon. La hauteur de chaque marche est proportionnelle à la concentration atomique.

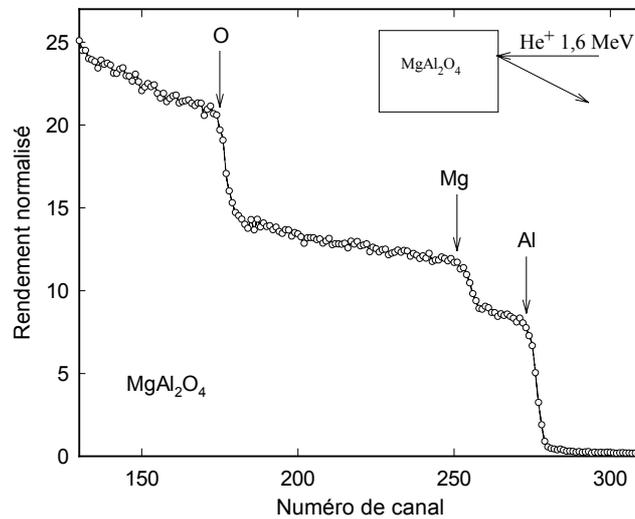


Figure 3 : Spectre RBS enregistré avec des ions He^+ de 1,6 MeV d'un monocristal de spinelle

La hauteur du pic de rétrodiffusion d'un élément A contenu dans l'échantillon AB, si le faisceau incident arrive normalement à la surface de l'échantillon, est :

$$(3.12) \quad H_A = \sigma_A(E_0) \Omega Q \frac{N_A}{N_{AB}} \left(\frac{\xi}{[\varepsilon_0]_A^{AB}} \right)$$

où N_A est la concentration atomique de l'élément A, ξ l'énergie correspondant à un canal déterminée par calibrage du système de détection, et $[\varepsilon_0]_A^{AB}$ le pouvoir d'arrêt de A dans le composé AB, défini par l'équation (3.10). Le rapport de composition des éléments A et B, (N_A/N_B), peut être déterminé par le rapport de la hauteur des pics respectifs :

$$(3.13) \quad \frac{H_A}{H_B} = \frac{\sigma_A(E_0)}{\sigma_B(E_0)} \frac{N_A}{N_B} \frac{[\varepsilon_0]_B^{AB}}{[\varepsilon_0]_A^{AB}}$$

Il faut cependant noter que ce calcul requiert une procédure d'itération généralement faite à l'aide d'un ordinateur. Les incertitudes dépendent beaucoup de la cible.

f) Limitations de la RBS

L'analyse par RBS est difficile à mettre en œuvre si on cherche à détecter des éléments légers contenus dans une matrice constituée d'éléments lourds, du fait de la faible section efficace des premiers par rapport aux seconds. Leur signal sera alors masqué par celui des éléments lourds contenus dans l'échantillon. Pour pallier à cet inconvénient, on peut mettre en œuvre une réaction nucléaire sur l'élément léger. Même si celui-ci est contenu dans une matrice lourde, la réaction ne se fera que sur l'élément léger. Cette technique particulièrement adaptée à notre étude est décrite en détail dans le paragraphe suivant dans le cas d'une réaction nucléaire résonante.

g) Diffusion élastique résonante pour l'analyse de l'oxygène

Une des grandes limitations de la RBS est sa sensibilité réduite pour les éléments légers (O, C, N...) contenus dans une matrice lourde. Si on choisit une énergie appropriée, cet obstacle peut être surmonté grâce à une augmentation brutale de la section efficace de diffusion due à l'interaction nucléaire entre l'ion incident et le noyau-cible. Par contre, la section efficace de rétrodiffusion sur les éléments lourds contenus dans la matrice reste de type Rutherford si l'énergie des ions hélium est en-dessous d'une valeur critique correspondant à la barrière coulombienne.

Afin de déterminer la quantité d'oxygène contenue dans les cibles monocristallines de zircon, nous avons utilisé la réaction résonante $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$. Un faisceau d'ions hélium incidents interagit avec les atomes d'oxygène 16 de la cible. Ces deux particules forment un noyau composé intermédiaire, ^{20}Ne , qui se transforme de nouveau en ^{16}O en éjectant un noyau d'hélium. La résonance se produit à 3,045 MeV et le pic de l'oxygène est très étroit (10 keV) [2], permettant d'obtenir des dosages avec une bonne résolution en profondeur (figure 4). En outre, des profils de concentration peuvent être obtenus en augmentant l'énergie incidente par pas de façon à placer la résonance à des profondeurs croissantes.

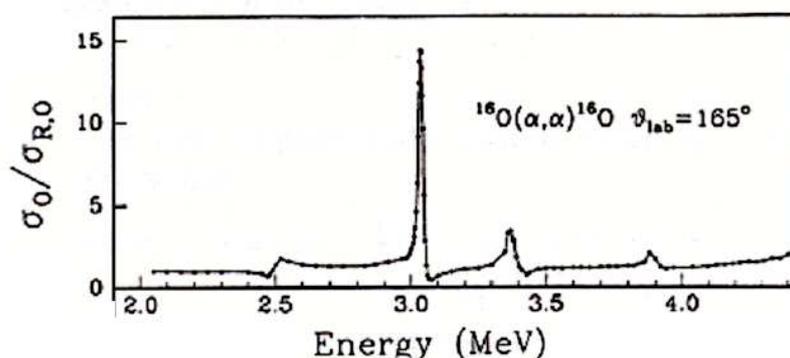


Figure 4 : Section efficace pour la réaction $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ à 3,04 MeV

1.1.2. Canalisation

La technique de canalisation permet d'évaluer le degré de cristallinité d'un échantillon et de localiser des impuretés ou des défauts présents dans la maille cristalline. Elle implique obligatoirement l'utilisation d'échantillons monocristallins. Les expériences de canalisation réalisées au cours de cette étude utilisent la technique RBS avec un faisceau incident constitué d'ions hélium de quelques MeV.

a) Principe et concepts théoriques

Quand le faisceau incident n'est plus orienté de façon aléatoire par rapport au cristal, mais est aligné selon un axe ou un plan cristallin, son interaction avec les atomes du matériau

subit des changements importants. Les particules incidentes sont dirigées par les rangées atomiques qui se comportent comme des guides pour les ions énergétiques le long des canaux du cristal. La probabilité pour ces particules “dirigées”, appelées particules canalisées, de rencontrer un atome dans la structure est extrêmement réduite par rapport aux particules orientées dans une direction aléatoire du cristal. Quand le faisceau incident est bien aligné par rapport à une direction cristallographique de bas indice, la fraction des ions canalisés peut atteindre 95 à 98 %, ce qui correspond à une diminution très importante du rendement de rétrodiffusion. Ce rendement varie en fonction : (a) de l’amplitude des vibrations thermiques des atomes autour de leur position d’équilibre, (b) du désordre cristallin présent dans la cible. Il est en fait sensible à des déplacements très faibles des atomes de leurs positions régulières dans la maille.

Quand un faisceau d’ions pénètre dans un cristal parallèlement à une direction de canalisation, on peut schématiquement le séparer en deux composantes principales (figure 5) : une composante non canalisée χ_R qui n’est pas influencée par l’arrangement périodique des atomes du cristal, et une composante canalisée ($1 - \chi_R$) qui est guidée le long de la direction cristalline considérée par des collisions corrélées avec les rangées d’atomes. La figure 5 indique une troisième composante, χ_S , relativement faible ($<10^{-4}$), qui représente les particules rétrodiffusées.

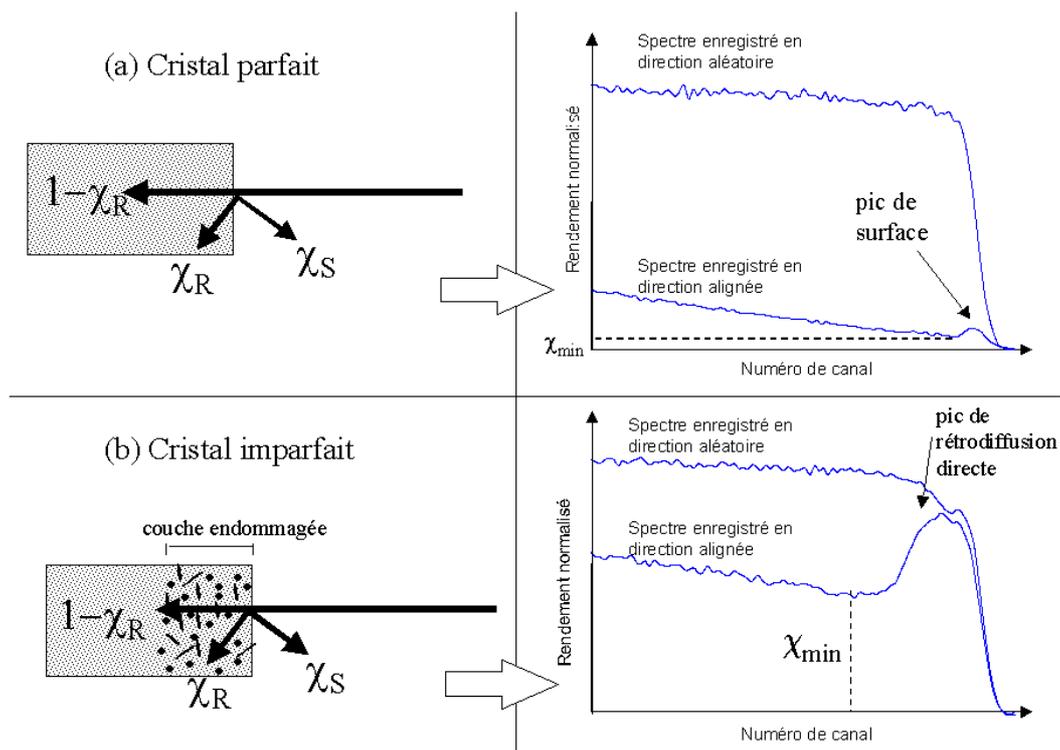


Figure 5 : Illustration schématisques d’un ion canalisé, d’un ion décanalisé χ_R , et de la rétrodiffusion directe χ_S dans un cristal parfait (a), et dans un cristal imparfait (b). Les spectres correspondants enregistrés en directions alignée et aléatoire sont également représentés et indiquent le rendement de canalisation minimum χ_{min} .

La figure 5a présente des spectres RBS enregistrés sur un cristal parfait dans deux situations extrêmes d’alignement du faisceau incident. Le spectre enregistré en direction aléatoire (“random”) montre une situation dans laquelle le faisceau incident n’est aligné avec aucune direction spécifique du cristal : il n’y a pas de composante canalisée. Ce cas est identique à une analyse RBS “classique” sur une cible polycristalline ou amorphe. Par contre,

le spectre enregistré en direction alignée est obtenu à partir d'un faisceau incident orienté le long d'une direction cristallographique de bas indice, pour laquelle une fraction importante (98%) des particules sont canalisées. Dans ce cas, le rendement normalisé vaut 2% de sa valeur en direction aléatoire. Au fur et à mesure que le faisceau pénètre dans l'échantillon, il subit une décanalisation qui est caractérisée sur le spectre RBS par une augmentation du rendement en fonction de la profondeur. Le pic situé à la surface du spectre aligné est dû à la diffusion des ions incidents par des atomes de surface de l'échantillon. La partie du spectre localisée immédiatement derrière le pic de surface correspond au minimum de la composante aléatoire du faisceau (χ_{\min}).

Le processus de canalisation étant sensible à l'arrangement des atomes dans le cristal, cette technique permet de détecter une perturbation de la structure cristalline. La figure 5b illustre l'interaction d'un faisceau canalisé avec un matériau contenant des défauts. La présence d'imperfections induit deux effets distincts : une augmentation de la composante aléatoire du faisceau (χ_R) du fait du nombre accru de particules décanalisées, une augmentation de χ_S due à la présence d'atomes déplacés de leur position habituelle sur le trajet du faisceau. Le spectre en direction aléatoire n'est pas modifié par la présence de défauts de structure. Par contre, le rendement de rétrodiffusion en canalisation est plus important que celui concernant le cristal vierge.

(i) *Modèle du continuum de Lindhard*

En 1965, Lindhard définit la notion de continuum pour modéliser le potentiel atomique d'un canal [3] ; il s'agit d'un potentiel moyen constant le long de la rangée d'atomes. Pour la canalisation axiale, on définit le continuum de potentiel $E_p(r)$:

$$(3.14) \quad E_p(r) = \frac{1}{d} \int_{-\infty}^{+\infty} V [(Z^2 + r^2)^{1/2}] dz$$

où V est le potentiel interatomique écranté. La signification des paramètres d , r et z est indiquée sur la figure 6.

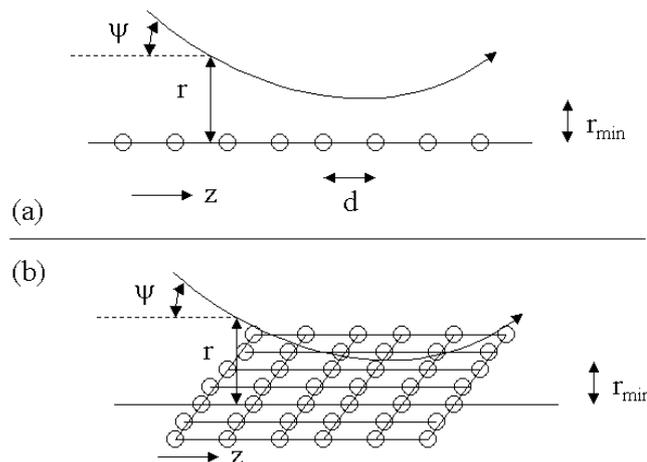


Figure 6 : Diffusion d'un ion dans une rangée d'atomes (a) et dans un plan (b).

En utilisant le potentiel standard de Lindhard (donné par l'équation (1.8) du chapitre 1), on obtient comme expression de l'énergie potentielle :

$$(3.15) \quad E_p(r) = \frac{2Z_1Z_2e^2}{d} \ln \left[\left(\frac{ca}{r} \right)^2 + 1 \right]$$

où c^2 est une constante qu'on prend généralement égale à 3, et a le rayon d'écran de Thomas-Fermi.

A cause de l'effet de focalisation dû aux rangées atomiques, les ions canalisés sont fortement dirigés vers le centre du canal, ce qui résulte en une forte augmentation du flux à cet endroit. Pour calculer la trajectoire des ions canalisés, et donc leur distribution spatiale, on admet généralement que la composante transverse de l'énergie de l'ion E_T est conservée, ce qui revient à négliger la perte d'énergie. La trajectoire d'un ion d'énergie E sera alors décrite par la variation de l'énergie transverse :

$$(3.16) \quad E_T = E\psi^2 + E_p(r)$$

où ψ est l'angle entre la direction de l'ion et les rangées atomiques, et $E_p(r)$ l'énergie potentielle à la distance r d'une rangée.

L'équation (3.16) indique que l'énergie transverse des ions incidents dépend de l'angle d'incidence de ces ions dans le canal.

(ii) Angle critique

Quand l'énergie transverse d'un ion, définie par l'équation (3.16), devient supérieure ou égale au potentiel de corde continu, l'ion s'approche suffisamment de la rangée atomique à une distance critique r_c pour interagir individuellement avec un atome de la rangée. On peut ainsi définir un angle critique de canalisation ψ_c par l'expression :

$$(3.17) \quad E\psi_c^2 = E_p(r_c)$$

Une estimation raisonnable de cet angle critique est obtenue en remplaçant r_c^2 par l'amplitude quadratique moyenne des vibrations thermiques r^2 . En utilisant le potentiel standard de Lindhard, on obtient :

$$(3.18) \quad \psi_c = \frac{\psi_1}{\sqrt{2}} \left(\ln \left[\left(\frac{ca}{r_{\min}} \right)^2 + 1 \right] \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad \psi_1 = \left(\frac{2Z_1Z_2e^2}{Ed} \right)^{1/2}$$

La figure 7 montre l'effet d'une modification de l'angle d'incidence (avec la même énergie transverse) sur un spectre aligné : le rendement augmente avec le désalignement du cristal.

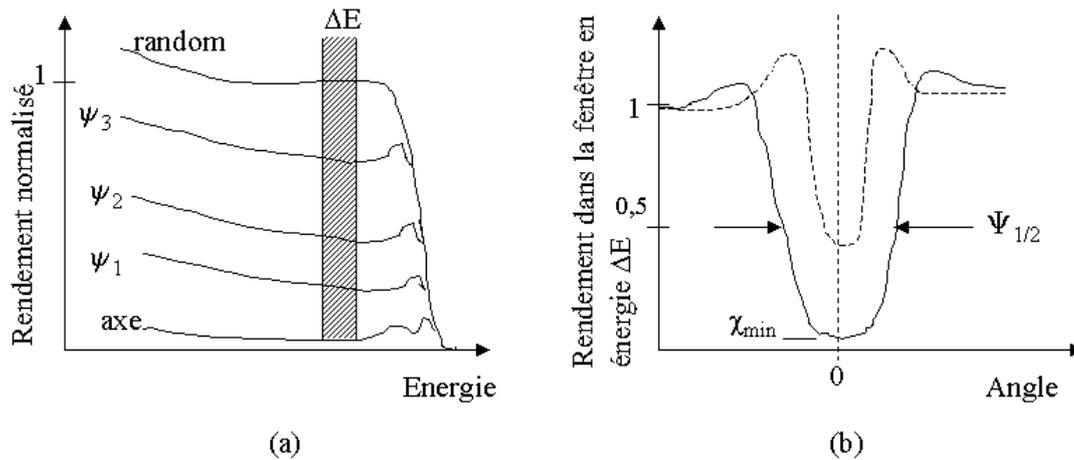


Figure 7 : (a) Spectres de RBS canalisation enregistrés à divers degrés de désalignement par rapport à l'axe du cristal (b) Courbes de balayage angulaire enregistrées dans un axe (ligne continue) et le long d'un plan (ligne discontinue)

L'angle critique ψ_c est un paramètre théorique qui n'est pas accessible directement lors de l'expérience. Expérimentalement, on a accès à $\psi_{1/2}$, la largeur à mi-hauteur de la courbe de balayage angulaire. Une estimation précise de $\psi_{1/2}$ est possible par simulation numérique.

(iii) Rendement de canalisation

Le rendement de canalisation χ est défini comme le rapport entre le nombre de coups dans un intervalle d'énergie du spectre aligné Y_C et le nombre de coups dans le même intervalle d'énergie du spectre hors canalisation Y_{HC} :

$$(3.19) \quad \chi = \frac{Y_C}{Y_{HC}}$$

La valeur de χ dépend de l'angle ψ entre le faisceau incident et l'axe du cristal. Quand ψ est nul et que l'intervalle d'énergie est défini juste derrière le pic de surface, on définit le rendement de canalisation minimum χ_{\min} . La valeur de χ_{\min} est une mesure de la qualité d'un monocristal. Pour un cristal parfait, la taux de canalisation minimum peut être évalué théoriquement par l'expression :

$$(3.20) \quad \chi_{\min} = Nd\pi\rho^2$$

où N est la concentration atomique, d la distance interatomique et ρ^2 l'amplitude quadratique moyenne des vibrations thermiques.

(iiii) Décanalisation

L'approximation de conservation de l'énergie transverse des ions canalisés est valable pour des faibles profondeurs analysées, mais doit être abandonnée quand les ions pénètrent plus profondément dans le cristal. Dans ce dernier cas, l'énergie transverse moyenne augmente avec la profondeur à cause de la diffusion multiple des ions par les noyaux de la cible et les électrons. Quelques ions peuvent également acquérir suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière de potentiel du canal et être décanalisés. Ces ions sont pris en compte dans la composante aléatoire du faisceau. La variation de l'énergie transverse E_T en fonction de la profondeur x peut s'écrire :

$$(3.21) \quad \frac{dE_T}{dx} = E \frac{d\psi^2}{dx} + \psi^2 \left(\frac{dE}{dx} \right)$$

Le premier terme de cette expression représente l'augmentation d'énergie transverse due à la diffusion multiple. Le deuxième terme exprime la décroissance d'énergie transverse résultant du ralentissement des ions. Cette composante est souvent négligeable. Si on a affaire à un cristal parfait, l'augmentation de l'énergie transverse est due essentiellement à la diffusion par les électrons : les ions canalisés restent bien centrés dans le canal et ne s'approchent pas des atomes voisins. Quand l'énergie transverse moyenne augmente, les ions canalisés s'approchent des noyaux atomiques.

En pratique, dans un cristal parfait, l'augmentation du pourcentage d'ions décanalisés en fonction de la profondeur est faible. Par contre, le taux de décanalisation augmente de façon importante dans un cristal contenant des défauts. Les expériences de canalisation permettent ainsi la caractérisation et la quantification de ces défauts.

b) Étude des défauts dans les cristaux par canalisation

L'importance du processus de décanalisation dépend de la nature (défauts ponctuels, boucles de dislocations, zones amorphes,...) et de la concentration en défauts d'un matériau. Les défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, ou atomes étrangers se trouvant en positions interstitielles dans le réseau cristallin) produisent une rétrodiffusion directe du faisceau d'ions incidents (figure 8a). Dans ce cas le taux de rétrodiffusion est directement proportionnel à la concentration en défauts à une profondeur donnée. Par contre, les défauts étendus, tels que des dislocations, provoquent une augmentation de l'énergie transverse des ions décanalisés et par conséquent une augmentation du taux de décanalisation (figure 8b). La fraction d'ions décanalisés croît alors de façon continue en fonction de la pénétration dans le matériau. La somme de ces deux effets est représentée sur la figure 8c.

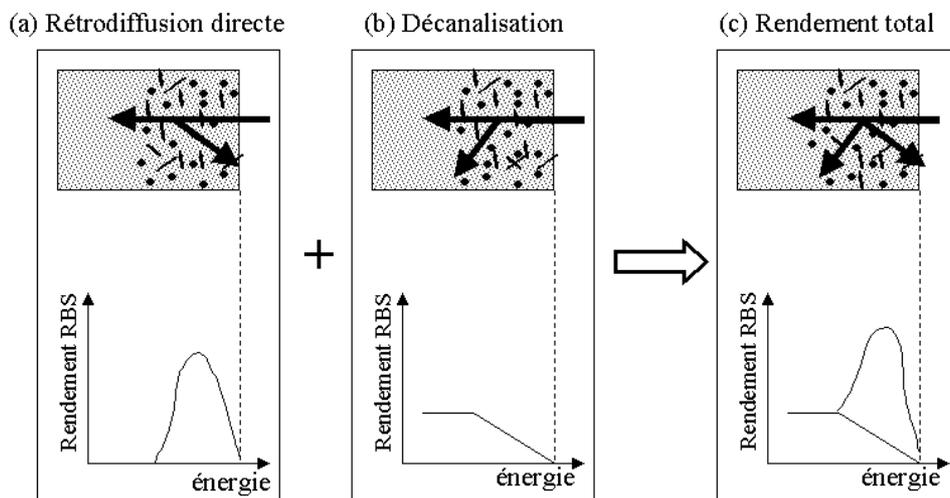


Figure 8 : Illustration schématique montrant que (a) la rétrodiffusion directe et (b) la décanalisation s'additionnent pour donner le spectre RBS canalisation représenté dans la partie (c)

On peut décrire l'effet de la présence de défauts dans la structure cristalline d'une manière relativement simple en considérant que le faisceau est constitué d'une fraction canalisée ($1-\chi_R$) qui n'est rétrodiffusée que par les atomes déplacés, et d'une fraction décanalisée (χ_R) qui est rétrodiffusée par tous les atomes [4,5]. Ainsi le rendement de canalisation χ est égal à la composante décanalisée du faisceau additionnée du rendement

obtenu par rétrodiffusion des ions canalisés sur les atomes déplacés. Si on considère une direction de canalisation $\langle uvw \rangle$, le rendement de canalisation peut donc s'écrire :

$$(3.22) \quad \chi^{\langle uvw \rangle} = \chi_R^{\langle uvw \rangle} + (1 - \chi_R^{\langle uvw \rangle}) \times \sum c_i g_i^{\langle uvw \rangle} F_i^{\langle uvw \rangle}$$

Dans l'équation (3.22), c est la fraction totale d'atomes déplacés, qui peut être divisée en plusieurs composantes "i" en fonction de leur position à l'intérieur d'un canal où le flux normalisé d'ions a pour valeur F , et g est un facteur géométrique. Deux cas limites à cette équation sont à prendre en compte :

- pour des fractions peu élevées d'atomes déplacés, seul le phénomène de décanalisation est important, d'où $\chi^{\langle uvw \rangle} \approx \chi_D^{\langle uvw \rangle}$
- si la part de décanalisation est faible par rapport à la part de rétrodiffusion directe, on a alors :

$$(3.23) \quad \chi^{\langle uvw \rangle} \approx \sum c_i g_i^{\langle uvw \rangle} F_i^{\langle uvw \rangle}$$

Ce dernier cas est typique pour un cristal contenant une région amorphe, créée par exemple par une irradiation.

1.2. Techniques de microscopie

1.2.1. Microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission est un instrument adapté à l'étude de la microstructure des matériaux. Il a une résolution de quelques angströms. Dans un microscope à transmission les électrons qui servent à l'imagerie traversent le matériau [6]. Le microscope peut être jumelé avec un implantateur d'ions (cf. paragraphe 2.2 de ce chapitre) pour étudier *in situ* l'évolution des défauts créés par l'irradiation et les changements de structure consécutifs soit à l'irradiation, soit aux changements de composition dus à l'implantation ionique.

Le principe du microscope électronique est basé sur des combinaisons de lentilles (comme le microscope optique) qui dans ce cas sont électromagnétiques. Pour que les électrons se propagent, le système est sous vide (de 10^{-5} Torr au niveau de l'image à 10^{-7} Torr au niveau de l'objet et du canon à électrons) grâce à un système de vide différentiel. L'objet à étudier est placé dans le plan dit « objet » au dessous des lentilles « condenseurs » qui focalisent le faisceau d'électrons sur l'échantillon (figure 9). Les électrons traversent la matrice et sont récupérés par la lentille objectif pour en faire une image dans le « plan image ». Selon leur couplage l'ensemble des lentilles permet de projeter dans le plan d'observation en l'agrandissant (i) soit l'image du plan focal de l'objectif (diagramme de diffraction), (ii) soit l'image du « plan image » donnée par l'objectif.

a) utilisation du microscope en mode diffraction

La diffraction des électrons dans un cristal se fait selon la loi de Bragg $2d\sin\theta = \lambda$. Tous les faisceaux sortant de l'échantillon avec le même angle (donc diffusés par les mêmes plans) convergent en un point du plan focal de la lentille objectif. Comme plusieurs plans peuvent être en condition de Bragg simultanément, on obtient un ensemble de taches de diffraction. L'ensemble de ces points constitue le diagramme de diffraction.

En microscopie électronique à transmission, la longueur d'onde associée à l'électron λ est de 10^{-2} Å à 100 keV, donc beaucoup plus petite que les paramètres cristallins (qui sont de

l'ordre de l'angström). Par conséquent, le rayon de la sphère d'Ewald $1/\lambda$ est environ cent fois plus grand que les distances caractéristiques du réseau réciproque. Ainsi, comme l'angle de diffraction θ est petit, la sphère d'Ewald se confond sur cette portion avec le plan tangent du réseau réciproque. Dans le diagramme de diffraction, chaque tache de diffraction est une projection du point g du réseau réciproque associé aux plans (hkl) . La tache centrale la plus intense correspond au faisceau transmis. On remarque que $R \cdot d_{hkl} = \text{constante}$ (figure 10), où R est la distance mesurée sur le diagramme de diffraction entre la tache centrale (faisceau transmis T) et la tache diffractée (D), et d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans d'indice hkl . Ceci permettra d'indexer les diagrammes de diffraction.

Dans le cas d'un polycristal, l'échantillon est constitué d'un grand nombre de petits cristaux ayant toutes les orientations. Le lieu des faisceaux des électrons diffractés est un cône de révolution d'angle 2θ . Sur les diagrammes de diffraction, on obtient des points répartis sur des anneaux. Chaque anneau correspond à une distance inter-réticulaire déterminée, selon la loi de Bragg $1/d_{hkl} = 2\sin\theta / \lambda$. Les anneaux de diffraction peuvent être indexés en utilisant comme précédemment la relation $R \cdot d_{hkl} = \text{constante}$.

Un solide amorphe idéal aurait ses atomes en position complètement aléatoire. On devrait alors observer un cliché de diffraction qui présente un halo diffus et homogène sur toute la surface. Dans la réalité il y a une distance minimum entre les atomes à cause de la répulsion coulombienne. Aussi le cliché de diffraction montre un anneau diffus.

b) utilisation du microscope en mode image

A la sortie de l'échantillon, les faisceaux diffractés et transmis interférant au niveau du plan image, l'image obtenue présente peu de contraste. Pour améliorer ce contraste, on sélectionne le faisceau transmis T ou bien le faisceau diffracté D à l'aide du diaphragme objectif (figure 10). Si la tache de diffraction correspondant au faisceau transmis est sélectionnée, on obtient un champ clair où apparaissent en noir toutes les zones de l'échantillon qui ont diffracté. Inversement, on peut obtenir un champ sombre en ne sélectionnant qu'une tache de diffraction : dans une première approche on peut dire que sur l'image seules les zones comportant des plans (hkl) correspondant à la tache de diffraction choisie seront éclairées, le reste de l'échantillon apparaissant « noir ».

Le contraste de l'image dépend alors de la variation de l'intensité diffractée lorsque le faisceau d'électrons incidents traverse un cristal imparfait. On obtiendra un contraste en fonction par exemple de l'épaisseur de l'échantillon, son inclinaison, les altérations cristallines, etc. Il est possible de cette façon d'identifier des précipités, des défauts d'empilement, des boucles de dislocation...

Les lames minces de microscopie sont sous la forme de coins donc montrent une variation en épaisseur. On peut le mettre en évidence par les franges d'égale épaisseur. Dans les parties très minces, l'échantillon est souvent tordu ce qui est visible par la présence de franges d'égales inclinaisons.

Pour interpréter le contraste de l'image et donc déterminer les défauts de structure (précipités ou boucles de dislocations), il faut faire appel à la théorie dynamique à deux ondes qui tient compte de l'interférence entre l'onde diffractée et transmise [6]. En mécanique quantique, une fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ peut être associée à l'électron. Elle dépend de leur position \vec{r} et du temps t . Lorsqu'un défaut cristallin vient perturber la périodicité du cristal, les calculs des amplitudes transmise ψ_0 ou diffractée ψ_g doivent tenir compte du déplacement \vec{r} des atomes. La variation de contraste sera induite par le déphasage $2\pi \vec{g} \cdot \vec{r}$ entre les deux ondes, avec \vec{g} le vecteur du réseau réciproque.

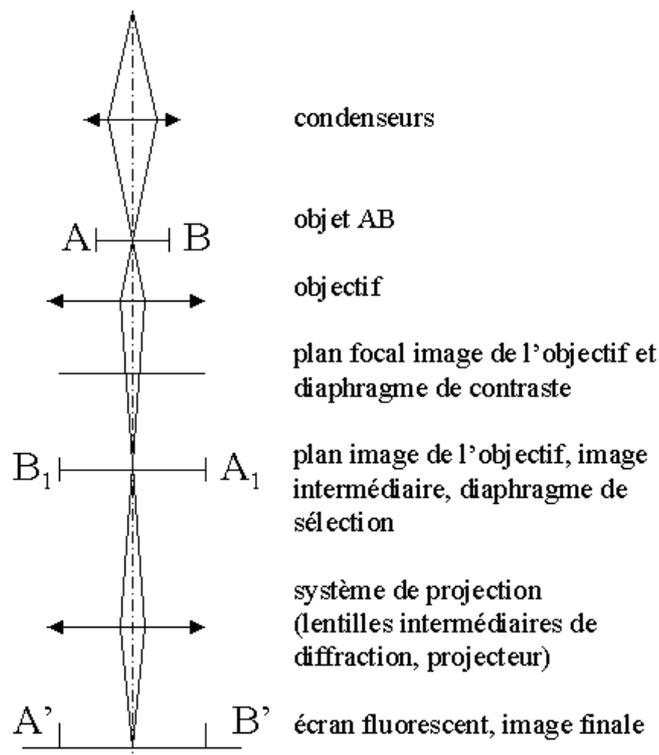


Figure 9 : Schéma du microscope électronique à transmission

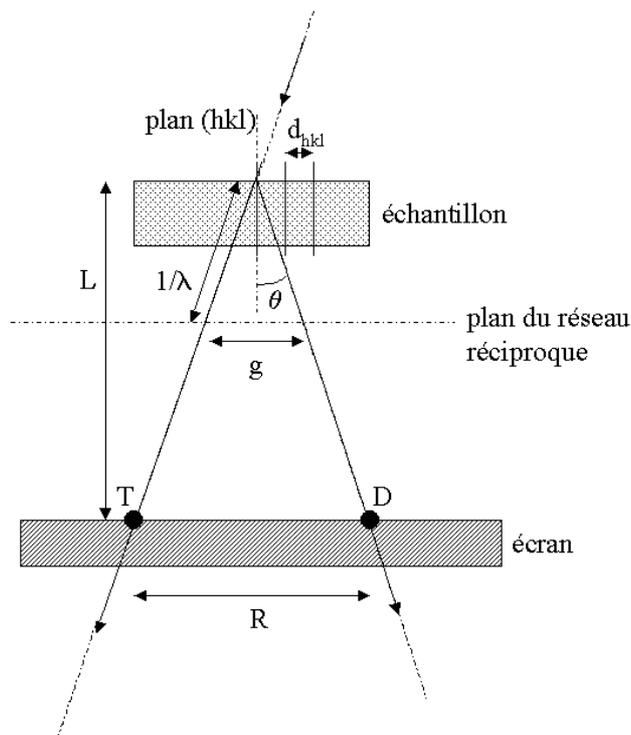


Figure 10 : Réglage du microscope en mode diffraction

1.2.2. Microscopie électronique à balayage

En microscopie électronique à balayage (MEB), l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons aussi fin que possible. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un LEO 440, situé à l'INSTN-Saclay. Une tension de 8 kV a été choisie pour ces expériences après une étude du rendement d'émission secondaire. L'intensité du faisceau est de l'ordre de 20 pA et la charge utilisée pour enregistrer une image est 600 pC.

1.3. *Techniques complémentaires*

Deux techniques complémentaires, l'absorption optique et l'EXAFS, ont été utilisées à titre d'investigations préliminaires pour d'une part caractériser les types de défauts créés par l'irradiation, et d'autre part étudier le voisinage du Cs implanté dans la zircone.

1.3.1. Absorption optique

Certains défauts ponctuels ou amas de défauts présents dans les céramiques absorbent les photons dans une bande étroite d'énergie caractéristique. Ceci se traduit par une variation de l'intensité du faisceau transmis (Loi de Beer-Lambert) avec une grande sensibilité. Ces bandes d'absorption correspondent à des niveaux d'énergie de la structure électronique du composé cristallin associés à la présence de ces défauts. Des mesures par spectrophotométrie en transmission ont donc été réalisées sur quelques échantillons avec un spectrophotomètre Perkin Elmer « lambda 9 » dans le domaine UV-Visible-Proche Infrarouge (longueur d'onde du faisceau de 190 à 2500 nm). L'objectif était d'identifier les types de défauts créés par l'irradiation dans les monocristaux d'oxydes, et d'analyser l'effet de la fluence d'irradiation sur ces défauts. Un bruit de fond important a été systématiquement observé pour les mesures avec des photons de longueur d'onde supérieure à 1200 nm et ceci n'a pas permis d'exploiter les résultats correspondant à ce domaine. Seuls les spectres d'absorption des photons entre 190 et 1200 nm ont donc été utilisés pour l'interprétation.

Ne disposant pas de résultats de calculs par simulations numériques fiables des niveaux d'énergie des différentes couches électroniques pour nos matériaux, nous avons interprété les spectres expérimentaux par analogie avec des résultats de spectrophotométrie disponibles dans la littérature pour des matériaux du même type.

1.3.2. EXAFS

Dans le but de préciser la position des atomes de Cs dans la zircone, des expériences d'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ont été réalisées sur un monocristal de zircone implanté avec des ions Cs d'énergie 300 keV à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Ces mesures ont été entreprises dans le cadre d'une collaboration avec Dr. Iztok Arçon, de l'École

Polytechnique de Nova Gorica (Slovénie). Des spectres d'EXAFS au seuil L_{III} du césium (5012 eV) ont été mesurés à la station E4 de l'anneau DORIS (à Hambourg, Allemagne) en utilisant une détection par fluorescence à 4 voies.

2. Procédures expérimentales

Les expériences réalisées dans le cadre de ce travail avaient pour but d'étudier, d'une part les effets d'irradiation dans la zirconite et le spinelle, et d'autre part la localisation et la rétention des produits de fission dans ces deux matériaux. Les procédures expérimentales mises en œuvre comportent un nombre d'étapes qui dépend de l'étude réalisée.

Les expériences réalisées pour l'étude des effets d'irradiation se composent de deux étapes. La première de ces étapes consiste à irradier un cristal vierge de zirconite ou de spinelle avec des ions de gaz rares d'énergie comprise entre quelques centaines de keV et quelques centaines de MeV. Les modifications structurales et chimiques des échantillons irradiés sont ensuite analysés avec les techniques de microanalyse nucléaire (essentiellement spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford et Canalisation (RBS/C)) décrites dans la première partie de ce chapitre.

Les expériences réalisées pour l'étude de la localisation et de la rétention des produits de fission se composent de trois étapes. La première de ces étapes consiste à implanter un cristal vierge de zirconite ou de spinelle avec des analogues stables de produits de fission de quelques centaines de keV. Dans une seconde étape, concernant uniquement l'étude de la rétention des produits de fission, les échantillons sont soit recuits, soit irradiés à chaud avec des ions de gaz rares. Comme pour les études d'irradiation, la dernière étape consiste à caractériser les modifications structurales et chimiques des échantillons implantés par les techniques de microanalyse nucléaire.

Les différentes procédures expérimentales relatives aux deux types d'étude sont décrites ci-après : préparation des échantillons, implantations, traitements thermiques, irradiations, et caractérisation des échantillons.

2.1. Préparation des échantillons

2.1.1. Echantillons massifs

La zirconite cubique utilisée dans cette étude, stabilisée avec de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , se présente sous forme de monocristaux orientés suivant la direction $\langle 100 \rangle$. Les échantillons de ZrO_2 contenant 9,5% mol. de Y_2O_3 (~16 % en masse) proviennent de la société Crystal GmbH à Berlin. La composition chimique de la zirconite stabilisée utilisée est donc $Zr_{0,902}Y_{0,098}O_{1,951}$. Ce matériau contient d'environ 1,5 % en masse d'hafnium considéré comme une impureté naturelle. Sa masse volumique est $5,92 \text{ g.cm}^{-3}$. Le paramètre de maille est 0,5125 nm. Les dimensions typiques d'un échantillon sont $12 \times 12 \times 0,5 \text{ mm}^3$. La figure 11 montre des spectres RBS enregistrés en directions alignée et aléatoire pour un échantillon vierge recuit pendant quatre heures à 1500°C sous vide secondaire. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour un échantillon vierge non recuit ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives. Les rendements minimum de canalisation (χ_{\min}) pour les éléments zirconium et oxygène n'ont pas été modifiés par le recuit : $\chi_{\min}(\text{Zr}) = 0,045$; $\chi_{\min}(\text{O}) = 0,320$. La valeur élevée de $\chi_{\min}(\text{O})$ provient du désordre créé dans le sous-réseau oxygène par la stabilisation à l'yttrium.

Le spinelle $MgAl_2O_4$ se présente également sous forme de monocristaux orientés suivant la direction $\langle 100 \rangle$. Les échantillons proviennent de Superconductive Components Inc

aux USA. Leur masse volumique est $3,578 \text{ g.cm}^{-3}$. Les dimensions typiques d'un échantillon sont $12 \times 12 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Contrairement aux monocristaux de zircon, pour obtenir une cristallisation parfaite, nécessaire aux expériences de canalisation, il faut recuire les monocristaux de spinelle pendant quatre heures à une température de 1500°C sous vide secondaire (figure 12). Après recuit, la valeur de $\chi_{\min}(\text{Al})$ est typiquement égale à 0,035.

Avant la caractérisation d'échantillons isolants (comme ZrO_2 et MgAl_2O_4) par RBS et canalisation, il faut déposer sur leur surface une couche de carbone d'environ 10 nm pour éviter les effets de charge.

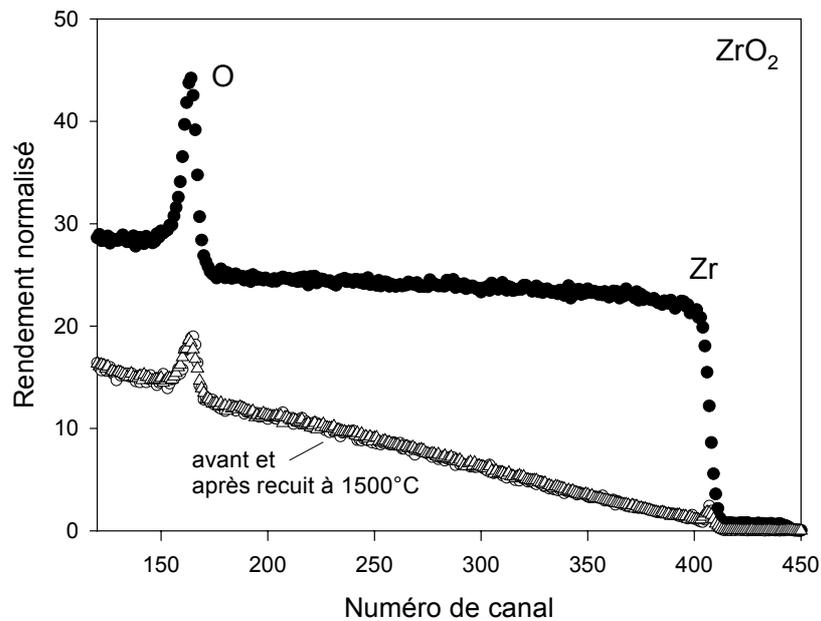


Figure 11 : Spectres RBS enregistrés en directions aléatoire (symboles fermés) et axiale (symboles ouverts) sur un monocristal de zircon vierge avant (cercles) et après recuit à 1500°C (triangles).

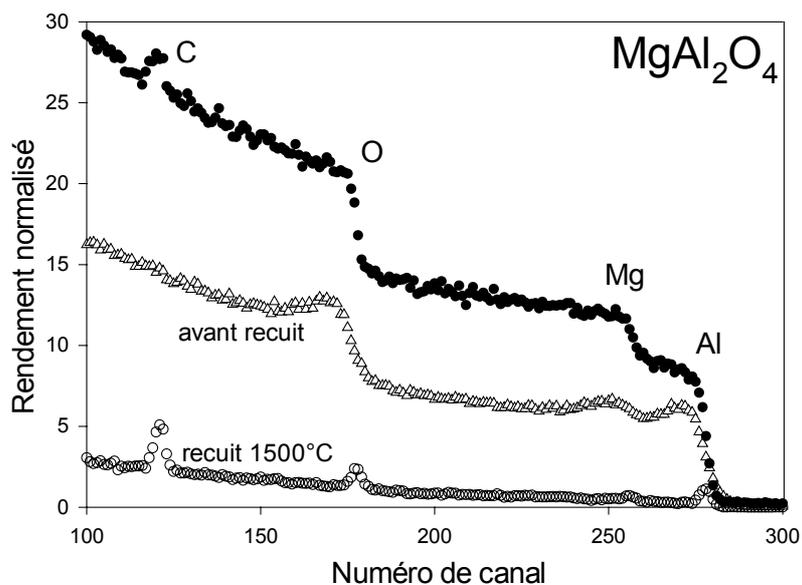


Figure 12 : Spectres RBS enregistrés en directions aléatoire (symboles fermés) et axiale (symboles ouverts) sur un monocristal de spinelle vierge avant (cercles) et après recuit à 1500°C (triangles).

2.1.2. Lames minces de microscopie

Des échantillons de zircone ont été préparés en vue d'être observés au microscope électronique à transmission, afin de les caractériser de façon complémentaire. La préparation d'échantillons céramiques pour un microscope électronique à transmission est une opération délicate. En effet, les épaisseurs des échantillons nécessaires pour obtenir la transparence aux électrons sont faibles (fraction de micromètre), elles dépendent du matériau, de la tension d'accélération du microscope, et de la résolution souhaitée. Elles sont de l'ordre de 50 à 80 nm pour des observations conventionnelles à 120 kV. En conséquence, les lames sont de petites dimensions et délicates à manipuler. En outre, les méthodes de préparation doivent préserver la sous-structure du matériau massif que l'on veut observer. Pour des expériences d'implantation *in situ*, la solidité de la zone observée est primordiale. Il faut donc des zones assez épaisses, de l'ordre de 100 à 150 nm. Les échantillons utilisés, provenant de la société Crystal GmbH (Berlin), ont initialement une surface de $12 \times 12 \text{ mm}^2$, et leur épaisseur est de $140 \text{ }\mu\text{m}$.

La première étape de préparation des lames minces consiste à découper des disques de 3 mm de diamètre. Ce carottage est effectué avec des ultrasons à l'aide de l'appareil Ultrasonic Disc Cutter 601 de Gatan. Sur la figure 13, on peut observer l'échantillon de départ carotté en plusieurs disques.

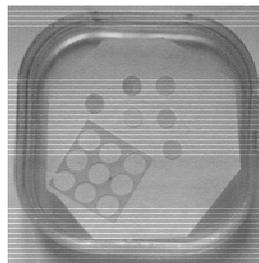


Figure 13 : Carottage de l'échantillon

On procède ensuite en plusieurs étapes à l'aminçissement mécanique de chaque disque en cuvette à l'aide du Dimpler, jusqu'à une épaisseur d'environ $10\text{-}15 \text{ }\mu\text{m}$ au centre de la cuvette. Le Dimpler est un instrument qui permet d'« amorcer » la cuvette à la surface du disque : une sphère en matériau dur, enduite de solution abrasive diamantée et tournant sur elle-même, érode le matériau à amincir (cf. figure 14).

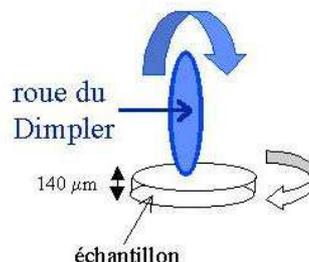


Figure 14 : Représentation schématique du Dimpler

La dernière étape consiste à amincir l'échantillon ainsi obtenu jusqu'à l'obtention d'un trou afin d'obtenir des zones transparentes aux électrons en bordure de ce trou. Dans cette étude, deux méthodes ont été testées afin de comparer les effets de la préparation des lames minces sur l'implantation d'ions :

- première méthode : amincissement ionique

L'appareil utilisé est le Precision Ion Polishing System (PIPS) de Gatan. Une paire de canons à ions Ar^+ focalisés érodent la surface de l'échantillon sous vide secondaire jusqu'à l'obtention d'un trou (figure 15) : l'échantillon possède alors des zones transparentes aux électrons. On a utilisé ici des ions Ar de 3 keV pendant plusieurs heures. L'inconvénient de cette méthode est que les ions argon utilisés pour l'amincissement peuvent endommager les lames minces en surface en créant des défauts. Après amincissement ionique, on recuit les lames minces sous air à 1400°C pendant 2 heures pour éliminer le maximum de défauts dus à la préparation.

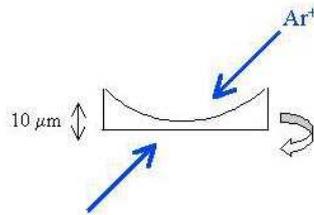


Figure 15 : Représentation schématique de l'amincissement ionique

- deuxième méthode : amincissement chimique

On utilise une solution bouillante d'acide orthophosphorique à 85% pour amincir les lames après passage au Dimpler. Vu la fragilité du matériau (celui-ci se casse s'il est maintenu à l'aide de pinces), nous avons mis au point une passoire en teflon qui supporte l'échantillon pendant l'amincissement chimique jusqu'à l'obtention d'un trou (entre 5 et 20 minutes suivant l'épaisseur à amincir).

Pour l'échantillon aminci ioniquement, pour une implantation d'ions césium de $10^{14}\ \text{cm}^{-2}$, on observe une déformation de la lame qui s'aggrave par la suite avec la fluence. On choisit par la suite de travailler uniquement avec des échantillons préparés chimiquement, qui ne se tordent pas sous l'effet de l'implantation.

Pour éviter les effets de charge (la zircone est un matériau isolant), on dépose sur les lames minces une épaisseur de $60\ \text{\AA}$ de carbone avant de les observer au microscope électronique à transmission.

2.2. Expériences d'implantation ionique

L'implantation d'analogues stables des produits de fission a été réalisée avec l'implanteur d'ions basse énergie du CSNSM [7], IRMA (Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique), représenté sur la figure 16.

Cet implanteur fonctionne dans une gamme d'énergie allant de 5 à 190 keV pour les ions monochargés, de 10 à 380 keV pour les ions deux fois chargés, et de 15 à 570 keV pour les ions trois fois chargés. Il permet d'accélérer pratiquement tous les éléments au moyen d'une source d'ions de type Bernas-Nier. C'est une source à cathode chaude qui émet les ions à partir de solides ou de gaz. Les seules limitations sont la température de fusion et le potentiel d'ionisation. Le faisceau d'ions positifs produit par cette source est accéléré par un arc et un champ électromagnétique. On sélectionne le type d'ions (énergie, masse) à l'aide d'un aimant

d'analyse. Le faisceau traverse ensuite un diaphragme et des plaques chargées alternativement + et -, ce qui permet de le balayer sur une surface d'implantation donnée. Il arrive alors sur l'échantillon au niveau de la chambre d'implantation. De nombreux porte-échantillons sont disponibles, tels que goniométrique, chauffant, cryostatique ou tournant.

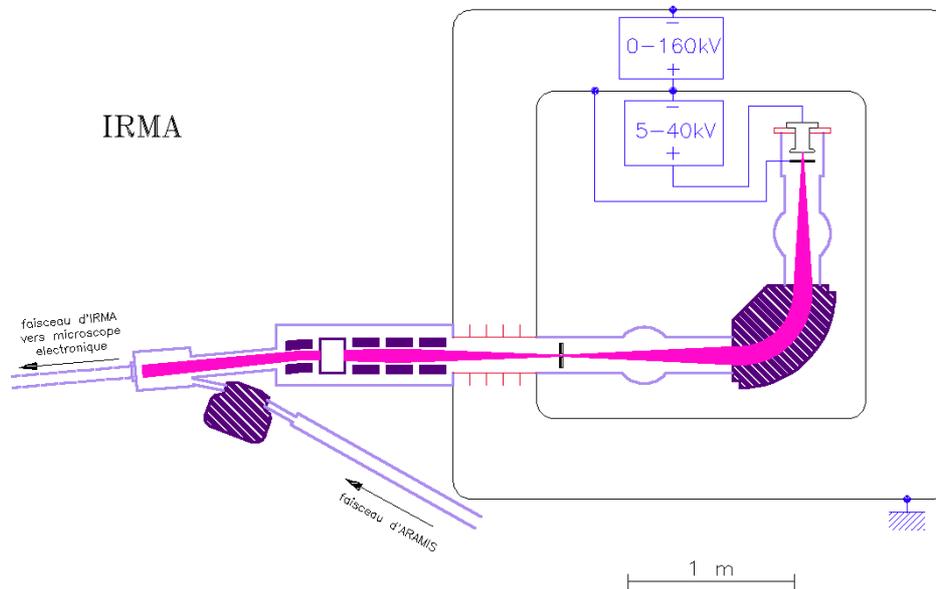


Figure 16 : Représentation schématique de l'implanteur d'ions basse énergie IRMA

2.2.1. Implantation en ligne de lames minces de microscopie

L'implanteur peut être mis en ligne avec un microscope électronique à transmission pour étudier *in situ* les défauts créés par l'irradiation et les changements de structure consécutifs soit à l'irradiation, soit aux changements de composition dus à l'implantation ionique. Les analyses *in situ* ont été réalisées sur le microscope électronique à transmission Philips CM12 de 120 keV, relié à l'implanteur d'ions basse énergie IRMA du CSNSM [7]. Les expériences n'ont pas été effectuées en mode dynamique : l'échantillon était perpendiculaire au faisceau d'ions pendant l'implantation. La figure 17 représente le microscope électronique à transmission relié à l'implanteur d'ions IRMA. La ligne reliant le microscope et l'implanteur est équipée d'un triplet quadripolaire électrostatique pour focaliser le faisceau et d'un jeu de plaques pour balayer le faisceau sur la cible. La ligne de faisceau est couplée avec des soufflets pour limiter la transmission des vibrations au microscope. La résolution initiale du microscope peut être obtenue par un système de découplage rapide de l'implanteur. Un système de mesure de courant disposé entre la ligne de faisceau et le porte-objet de l'échantillon permet de mesurer des courants variant typiquement de quelques picoampères à quelques microampères.



Figure 17 : Microscope électronique à transmission Philips CM12 120 keV couplé à l'implanteur d'ions basse énergie IRMA

Dans le cas des échantillons de microscopie, on implante *in situ* à température ambiante des fluences d'ions césium comprises entre 2×10^{14} et 10^{16} cm^{-2} . De faibles courants d'implantation (de l'ordre de 600 nA, soit $4 \times 10^{12} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) sont utilisés pour s'assurer que la température reste stable. L'énergie d'implantation de 70 keV a été choisie pour que les ions implantés se situent à des profondeurs inférieures ou égales à 40 nm. Une simulation par le programme SRIM (Transport of Ions in Matter)[1] de la distribution en profondeur des ions Cs de 70 keV dans la zircone est représentée sur la figure 18. Elle montre que la distribution en profondeur des ions Cs dans ce cas se situe aux environs de 20 nm avec une largeur à mi-hauteur de 8 nm.

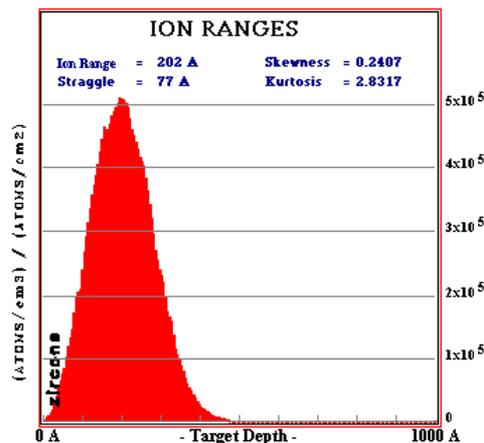


Figure 18 : Simulation TRIM de la distribution en profondeur des ions Cs de 70 keV dans la zircone

2.2.2. Implantation d'échantillons massifs

Pour étudier la localisation et la rétention des produits de fission, des échantillons massifs ont été implantés sur toute leur surface (environ 1 cm^2) avec des ions césium $^{133}\text{Cs}^{2+}$,

iode $^{127}\text{I}^{2+}$ et $^{132}\text{Xe}^+$. L'implantation est faite à température ambiante et à une énergie comprise entre 120 et 300 keV pour permettre une pénétration suffisante des ions dans la matrice. A une énergie de 300 keV, le parcours R_p et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la distribution de parcours ΔR_p sont de 55 nm et 70 nm pour ZrO_2 , et de 105 nm et 90 nm pour MgAl_2O_4 , calculées par SRIM [1]. Le courant utilisé est limité à 10 μA afin de ne pas échauffer trop fortement les échantillons pendant le traitement. Le tableau 1 récapitule les implantations réalisées dans le cas des échantillons massifs caractérisés par RBS et canalisation :

Fluences en cm^{-2}		Zircone	Spinnelle
$^{133}\text{Cs}^{2+}$ 300 keV		5×10^{15} , 10^{16} , 2×10^{16} , 5×10^{16}	6×10^{15} , 10^{16} , 2×10^{16} , 3×10^{16} , 5×10^{16}
$^{133}\text{Cs}^+$ 150 keV		5×10^{14} , 7×10^{14} 5×10^{16} (fluence finale - in situ)	10^{16} (fluence finale - in situ)
$^{133}\text{Cs}^{2+}$ 120 keV		Pas d'implantation	2×10^{14}
$^{127}\text{I}^{2+}$ 300 keV		5×10^{15} , 10^{16} , $2,5 \times 10^{16}$, 5×10^{16}	Pas d'implantation
$^{127}\text{I}^+$ 150 keV		$1,75 \times 10^{16}$ (fluence finale - in situ)	10^{16} (fluence finale - in situ)
$^{132}\text{Xe}^+$ 150 keV		3×10^{16} (fluence finale - in situ)	Pas d'implantation

Tableau 1 : Implantations réalisées dans le cas des échantillons massifs

2.3. Traitements thermiques

Après implantation certains échantillons ont été soit recuits sous vide secondaire à une température comprise entre 300 et 1000°C pendant 1 heure, soit irradiés à chaud (cf. paragraphe suivant). Le dispositif utilisé pour les recuits hors irradiation est présenté sur la figure 19. L'échantillon est placé dans une nacelle d'alumine puis est introduit dans un tube de quartz. L'ensemble est mis sous pompage jusqu'à atteindre un vide de l'ordre de 3×10^{-4} mbar. Le four est ensuite mis en place autour du tube afin de commencer le recuit. En fin de recuit, on attend le refroidissement du tube jusqu'à la température ambiante avant de l'ouvrir pour récupérer l'échantillon. La température est contrôlée par un thermocouple en nickel-chrome.

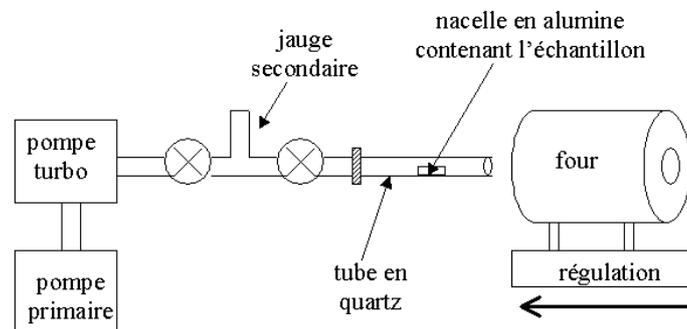


Figure 19 : Représentation schématique du four

Des recuits isochrones ont aussi été réalisés tous les 100°C entre 200 et 700°C sur la lame mince de microscopie implantée avec 5,76 at.% de césium. Ces recuits ont été effectués *in situ* dans le microscope à l'aide du porte-échantillon chauffant. Il permet de porter l'échantillon à une température comprise entre l'ambiante et 800°C, grâce à de petites résistances électriques installées au voisinage de l'objet.

2.4. Expériences d'irradiations

Les irradiations ont été réalisées dans deux gammes d'énergie. A basse énergie, une expérience d'irradiation est similaire à une expérience d'implantation ionique, mais avec la différence que l'intérêt porte sur les défauts créés dans l'échantillon par les ions incidents, et non sur l'incorporation d'impuretés dans la cible.

2.4.1. Irradiations à basse énergie

Les irradiations à basse énergie de cette étude ont été réalisées à l'aide de l'implanteur d'ions basse énergie IRMA décrit dans la section 2.2. Ces irradiations à basse énergie sont utilisées dans les deux cas suivants :

(a) irradiation avec des ions de gaz rares variés (de Ne à Xe) et des ions césium pour les études d'endommagement sous irradiation (à température ambiante) de la zircone :

Ion	Masse atomique	Énergie (keV)	Fluence finale (cm ⁻²)
Ne	20	80	7x10 ¹⁶
Ar	40	160	2x10 ¹⁶
Xe	132	450	2x10 ¹⁶
Cs	133	300	10 ¹⁶

Tableau 2 : Caractéristiques des irradiations réalisées à basse énergie dans la zircone

Dans le cas du spinelle, seule l'irradiation avec des ions Cs de 150 keV a été étudiée (fluence finale de 10¹⁶ cm⁻²).

(b) irradiation avec des ions Ar pour les études de rétention des produits de fission :

Les échantillons implantés sont irradiés avec des ions argon ⁴⁰Ar²⁺ à 360 keV. La fluence d'ions Ar est de 5x10¹⁵ cm⁻². L'irradiation est faite à des températures comprises entre la température ambiante et 900°C. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple nickel/chrome. Le courant maximum est de 2 μA.cm⁻², ce qui correspond à un temps d'irradiation de l'ordre de la demi-heure.

2.4.2. Irradiations à haute énergie

Les irradiations à haute énergie ont été réalisées sur différents accélérateurs :

- l'accélérateur du laboratoire ISL du Hahn-Meitner Institut à Berlin, Allemagne.
- l'accélérateur GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) situé à Caen
- le cyclotron du Heavy Ion Laboratory (HIL), Université de Varsovie, Pologne.

L'accélérateur ISL (Ionen Strahl Laboratorium) de Berlin est composé de trois machines [8] : un Van de Graaff avec une source d'ions positifs de tension maximale 5,5 MV, un tandem avec une source ECR (Electron Cyclotron Resonance) d'ions négatifs de tension maximale 8 MV. Le Van de Graaff et le tandem servent d'injecteur à un cyclotron qui permet d'accélérer les ions jusqu'à une énergie de l'ordre du GeV (cf. figure 20). Nous avons utilisé le mode Van de Graaff pour obtenir des faisceaux d'ions Xe à une énergie de 450 MeV.

Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) de Caen [9] est représenté schématiquement sur la figure 21. Il dispose de sources ECR pouvant produire des ions

plusieurs fois chargés, voire totalement épluchés, du ^{12}C à ^{238}U . A l'aide d'une suite de cyclotrons, le faisceau d'ions subit jusqu'à trois accélérations pour atteindre des énergies de l'ordre de 90 MeV/u pour les ions les plus légers (comme le carbone) ou 24 MeV/u pour les plus lourds (comme l'uranium). Dans le cadre de nos irradiations, des faisceaux d'ions Kr et Pb ont été envoyés sur la ligne SME (sortie moyenne énergie) à une énergie respectivement de 732 et 931 MeV.

Le cyclotron du HIL de Varsovie [10] fournit des faisceaux d'ions lourds de moyenne énergie (du carbone à l'argon). Les ions sont produits par une source ECR. Les lignes de faisceaux existantes sont représentées sur la figure 22. Nos irradiations ont été réalisées directement derrière la sortie du cyclotron, avant l'aimant, à l'aide d'un porte-échantillon monté sur le support du quartz pour la visualisation du faisceau. Nous avons utilisé des faisceaux d'ions Ar et Ne à une énergie respectivement de 100 et 70 MeV.

Le tableau 3 récapitule les paramètres des différentes irradiations réalisées à haute énergie :

nature de l'échantillon	ion	Énergie (MeV)	$(dE/dx)_e$ en $\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$	Fluence finale (cm^{-2})	Accélérateur
zircone	^{20}Ne	70	2,9	10^{15}	Cyclotron Varsovie
	^{40}Ar	100	7,9	10^{16}	Cyclotron Varsovie
	^{84}Kr	732	15,1	10^{14}	Ganil Caen
	^{129}Xe	450	29,5	2×10^{14}	ISL Berlin
	^{208}Pb	931	45,8	10^{14}	Ganil Caen
spinelle	^{20}Ne	70	2,4	10^{14}	Cyclotron Varsovie
	^{40}Ar	100	6,6	10^{16}	Cyclotron Varsovie
	^{84}Kr	732	11,8	10^{14}	Ganil Caen
	^{129}Xe	450	24,5	2×10^{14}	ISL Berlin
	^{208}Pb	931	37,0	10^{14}	Ganil Caen

Tableau 3 : Caractéristiques des irradiations effectuées à haute énergie

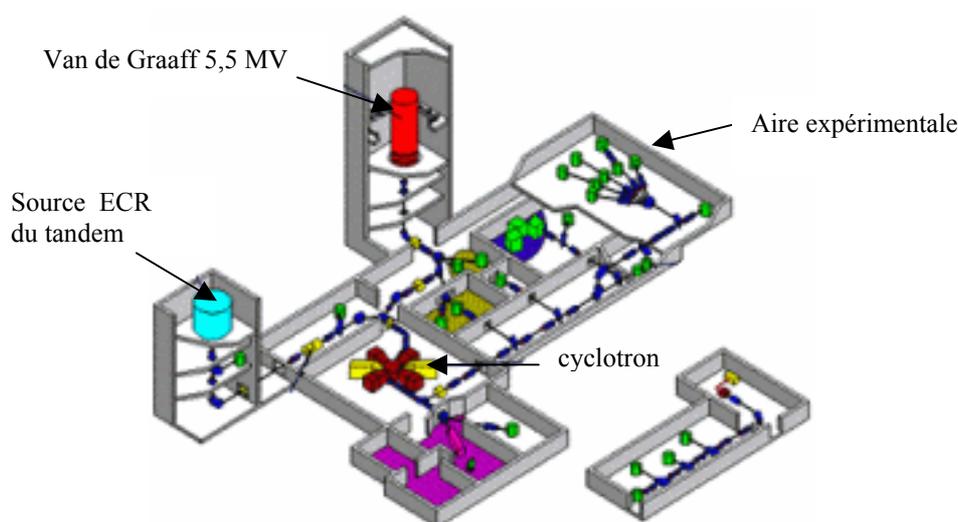


Figure 20 : Représentation schématique de l'accélérateur ISL, Berlin

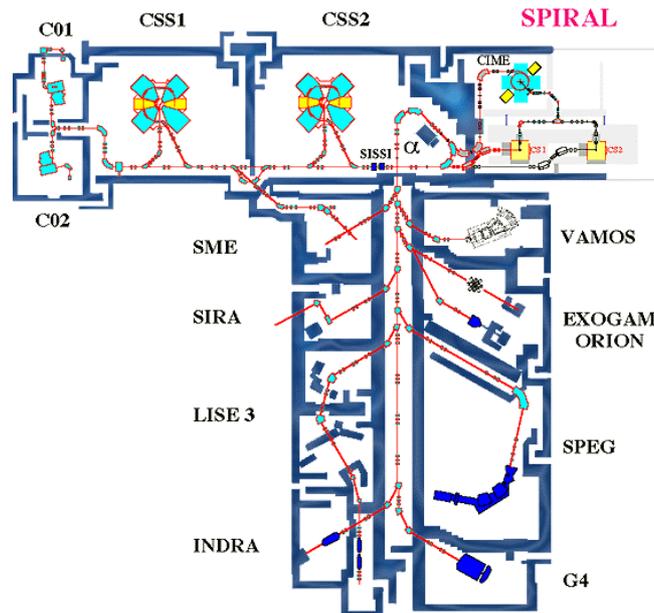


Figure 21 : Représentation schématique des aires expérimentales du GANIL

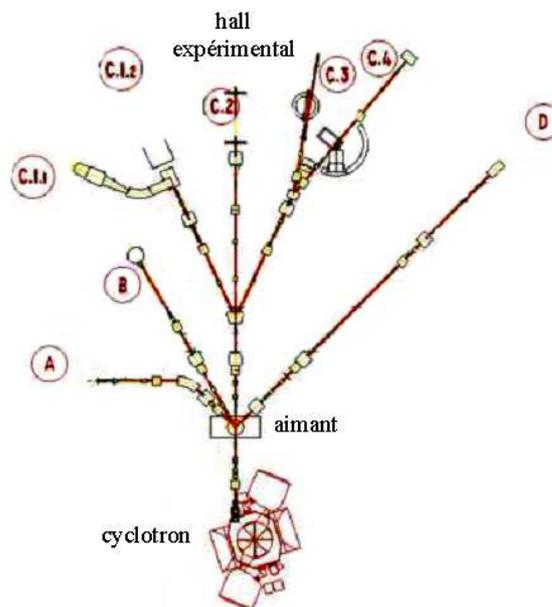


Figure 22 : Représentation schématique du cyclotron HIL, Varsovie

2.5. Caractérisation des échantillons par RBS et canalisation

2.5.1. L'accélérateur ARAMIS du CSNSM

Les expériences de RBS et canalisation entreprises dans le cadre de cette thèse sont réalisées sur l'accélérateur ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, la Microanalyse et l'Implantation dans les Solides) du CSNSM à Orsay [11], représenté sur la figure 23. Il s'agit d'un accélérateur électrostatique de tension maximale 2 MV. Il peut fonctionner à la fois en mode tandem (source d'ions négatifs) et en mode Van de Graaff (source d'ions positifs). On utilise le mode de fonctionnement Van de Graaff pour les analyses en RBS. Le faisceau est issu d'une source interne d'ions positifs, essentiellement des ions de

gaz rares, placée à haute tension. Ces ions sont accélérés par répulsion électrostatique, puis triés en fonction de leur masse et de leur charge à l'aide d'un aimant situé à la sortie du tube accélérateur. Ils sont ensuite dirigés vers une des lignes de faisceau qui ont les fonctions suivantes :

- Implantation ionique à moyenne énergie.
- Caractérisation d'échantillons par RBS. Cette ligne est équipée d'un porte-échantillon goniométrique piloté par ordinateur pour les expériences de canalisation.
- Liaison avec l'implanteur basse énergie IRMA décrit dans la section 2.2. Cette ligne permet l'analyse *in situ* d'échantillons implantés avec IRMA.

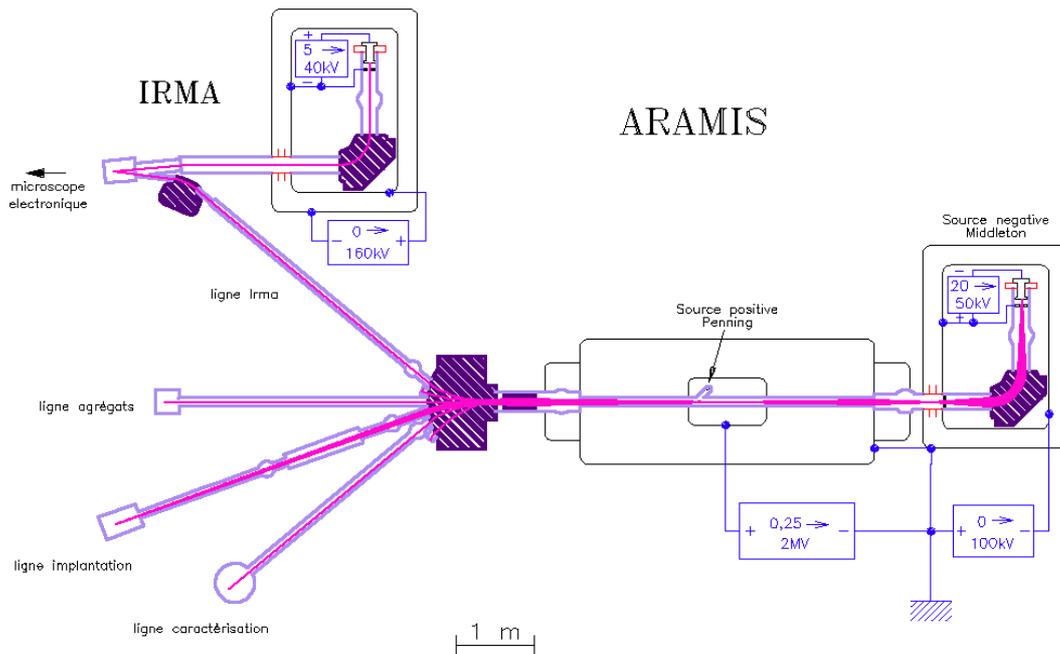


Figure 23 : Représentation schématique de l'accélérateur ARAMIS du CSNSM

2.5.2. Méthodologie

(i) Conduite d'une expérience

Les procédures suivies pour réaliser une expérience de RBS et canalisation à l'aide du dispositif expérimental de l'accélérateur ARAMIS sont décrites dans la suite par ordre chronologique.

- Alignement du cristal

L'échantillon est monté sur un porte-échantillon goniométrique situé à l'intérieur de la chambre d'analyse de l'accélérateur sous un vide d'environ 10^{-7} Torr. Nous disposons d'un goniomètre composé de deux tables de translation asservies à deux tables de rotation pouvant effectuer quatre mouvements. Il est représenté schématiquement sur la figure 24. Il est important de noter que le point de concours des axes de rotation et du faisceau incident reste constant lorsque l'on sollicite les rotations, le mouvement des tables de translation permettant de déplacer l'échantillon par rapport au faisceau sans modifier la position de ce point. La rotation θ permet au goniomètre de tourner autour de l'axe vertical et la rotation azimutale ϕ se fait autour de l'axe horizontal.

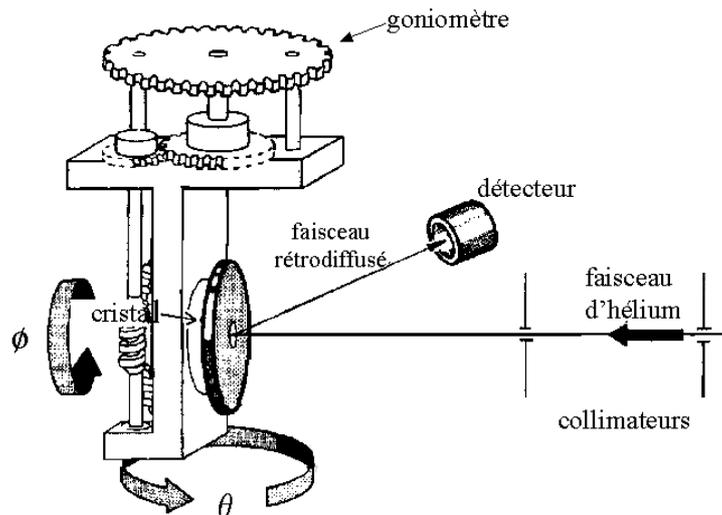


Figure 24 : Représentation schématique d'un goniomètre pour la canalisation

A partir d'une position de départ telle que le faisceau incident et la surface de l'échantillon sont perpendiculaires, on utilise le mouvement combiné de ces deux tables de rotation pour décrire un cône d'ouverture ϕ autour de la direction initiale du faisceau. Pour chaque valeur de θ , on enregistre le nombre d'impulsions dans une fenêtre en énergie située derrière le pic de surface du spectre RBS. Lorsque l'axe du faisceau incident croise un axe ou un plan de canalisation, le rendement diminue dans la fenêtre sélectionnée (figure 25 a et b). Les valeurs caractéristiques de ϕ correspondant à ces minima sont reportées sur le stéréogramme de la figure 25c. La comparaison des dips les plus profonds avec la projection stéréographique de la structure cristallographique analysée permet d'identifier les plans majeurs et de localiser ainsi la position angulaire de l'axe. Pour obtenir une valeur précise de la position de l'axe, il suffit de modifier légèrement les valeurs de θ et trouver la valeur du rendement minimal (figure 25d).

La position de l'axe principal ainsi déterminée, il est possible de trouver les valeurs des positions des autres axes du cristal, connaissant les distances angulaires entre ceux-ci. Par exemple, pour un cristal cubique, il faut tourner de 45° par rapport à la position de l'axe $\langle 100 \rangle$ pour trouver l'axe $\langle 110 \rangle$. Dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer une telle rotation le long du plan $\{100\}$ qui joint ces deux axes (les différents plans sont identifiables par leur différence dans le rendement de canalisation).

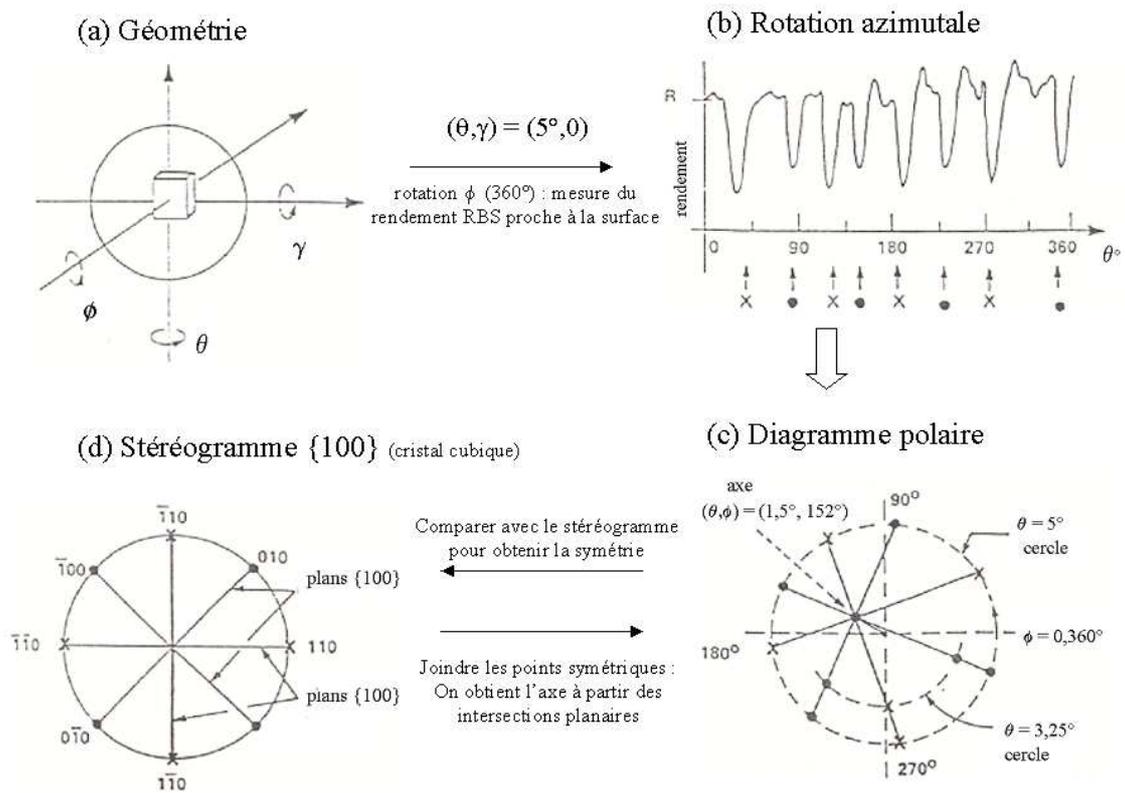


Figure 25 : Illustration schématique de la méthode d'alignement d'un cristal à l'aide d'une projection stéréographique

- Enregistrement des spectres en énergie dans des directions canalisées et aléatoires

Après avoir orienté le monocristal, nous enregistrons des spectres en énergie dans les directions de canalisation souhaitées et dans une direction aléatoire. En effet, on définit le rendement $\chi^{<uvw>}$ comme le rapport du rendement d'un spectre RBS enregistré suivant la direction $<uvw>$ et du rendement d'un spectre RBS obtenu en direction aléatoire, en fonction de la profondeur x parcourue par les ions d'analyse. Ainsi, après avoir trouvé la position d'un axe de l'échantillon et enregistré un spectre canalisé, on sélectionne une position éloignée de 5 à 10° de cette direction de canalisation. On se retrouve ainsi théoriquement dans une direction aléatoire. Mais une position totalement aléatoire n'existe pas dans un cristal. On contourne cette difficulté en enregistrant un spectre en faisant tourner le cristal autour d'un axe cristallin par petits pas de quelques degrés, ce qui moyenne les effets de canalisation secondaire. Cette procédure, réalisée à l'aide d'un programme informatique couplé au goniomètre, est appelée « méthode du random tournant ».

- Courbes de balayage angulaire

L'étape ultime de caractérisation d'un monocristal par canalisation consiste à tourner autour de la position d'un axe par incréments successifs d'un des deux angles θ ou Φ . Pour chaque nouvelle position angulaire ainsi obtenue, on enregistre un spectre en énergie. Puis on mesure le rendement χ par rapport au spectre réalisé selon la procédure du random tournant dans une fenêtre d'énergie située juste derrière le pic de surface. L'ensemble des données ainsi obtenues constitue une courbe de balayage angulaire (cf. figure 26). Cette courbe se caractérise par un minimum très prononcé dans la position exacte de l'axe.

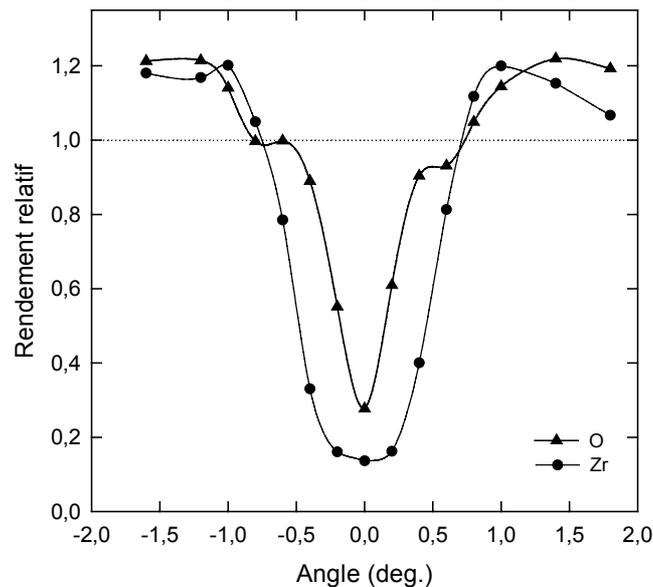


Figure 26 : Courbe de balayage angulaire obtenue pour l'axe $\langle 100 \rangle$ d'un monocristal de zircone

(ii) Acquisition et traitement des données

Les ions rétrodiffusés provenant du faisceau délivré par l'accélérateur sont collectés par un détecteur au silicium à barrière de surface qui produit un signal électronique amplifié. Ce signal est ensuite mis en forme par le dispositif préamplificateur-amplificateur, sélectionné en énergie à l'aide d'un sélecteur monocanal et d'un dispositif de coïncidences, puis entre dans un convertisseur analogique-digital pour être traduit en un signal numérique utilisable par un ordinateur de type PC *via* un analyseur multicanal. Un système de comptage en sortie du sélecteur monocanal et en sortie de l'analyseur multicanal permet de poursuivre l'acquisition des données jusqu'à une valeur de la fluence d'ions hélium sélectionnée par un intégrateur de courant. Un logiciel intégré dans le micro-ordinateur commande l'ensemble de la chaîne d'analyse, l'accumulation et la visualisation des données relatives au spectre en cours d'acquisition. On utilise un amplificateur anti-empilement pour limiter le phénomène d'empilement, c'est-à-dire l'arrivée de deux particules à des temps trop voisins pour être identifiées individuellement et dont les énergies s'additionnent. La figure 27 représente la chaîne électronique d'acquisition des données.

Le logiciel RUMP [12], développé par L.R. Doolittle à l'université de Cornell, a été utilisé pour traiter les spectres de rétrodiffusion Rutherford et les comparer à des simulations théoriques. Il tient compte notamment de la dispersion en énergie des particules d'analyse et de la résolution du détecteur. Les échantillons sont considérés comme une succession d'un nombre fini de couches, chacune de composition homogène. La simulation ne sera pas précise si la couche est trop épaisse. On divisera alors la couche en sous-couches d'épaisseur inférieure. Le principal objectif est de calculer la perte d'énergie des particules d'analyse dans chaque sous-couche. Pour cela l'expression utilisée est un polynôme en énergie du cinquième degré. La valeur de la section efficace provient d'un ajustement des valeurs des sections efficaces établies par Ziegler si la couche est composée d'un seul élément. Pour les couches composées de plusieurs éléments, les valeurs du pouvoir d'arrêt sont calculées par la formule de Bragg qui tient compte de la concentration atomique de chaque élément. La simulation finale du spectre de rétrodiffusion Rutherford est formée par la superposition de chaque sous-couche.

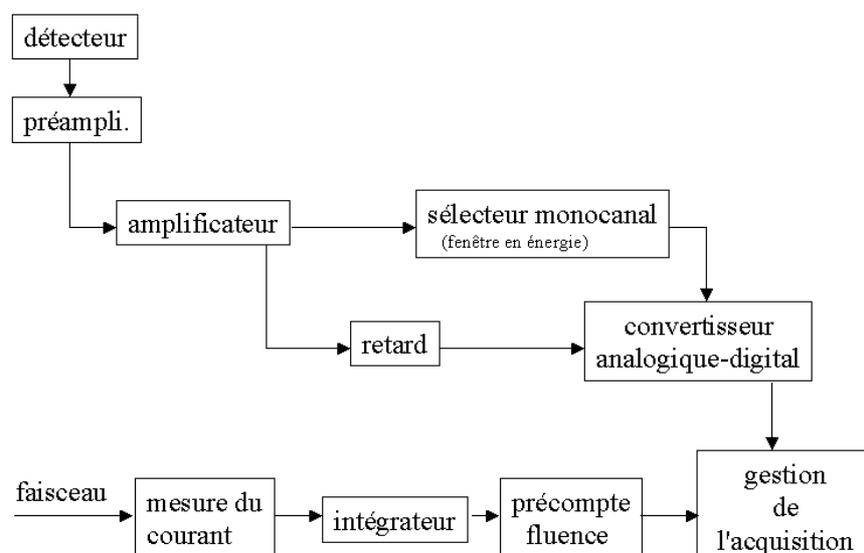


Figure 27 : Chaîne électronique d'acquisition des données pour les expériences de RBS sur l'accélérateur ARAMIS

(iii) Simulations des spectres de canalisation par la méthode de Monte Carlo

La simulation numérique des phénomènes de canalisation est un outil efficace pour l'interprétation des données expérimentales obtenues lors des expériences de RBS, particulièrement pour la détermination de la structure d'un monocristal et la caractérisation des défauts présents dans ce cristal. Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode de Monte Carlo [13-17]. Les détails du formalisme mathématique sont décrits dans la thèse de L. Nowicki [18]. Dans les simulations Monte Carlo, le calcul de la trajectoire d'une particule repose sur les hypothèses suivantes :

- les angles entre la vitesse de la particule incidente et la direction de l'axe cristallographique sont considérés comme petits (inférieurs à 4°).
- le changement de direction du projectile se produit à chaque plan cristallographique. Entre deux plans, le projectile se déplace en ligne droite.
- les collisions entre le projectile et les atomes d'un plan sont décrites classiquement à l'aide de potentiels écrantés.

La probabilité de la rétrodiffusion sur un des atomes du cristal est évaluée pour chaque type d'atome en tenant compte des valeurs spécifiques de l'amplitude des vibrations thermiques, de la section efficace et des positions des atomes.

(iiii) Code de calcul McChasy

Le code de calcul utilisé pour décrire la canalisation dans les monocristaux de zircon et spinelle (McChasy, Monte Carlo CHAnneling SYmulations) a été développé à l'Institut Soltan pour les Recherches Nucléaires de Varsovie. Un calcul typique consiste à considérer la trajectoire de plusieurs milliers d'ions et à obtenir les spectres de rétrodiffusion et la courbe de balayage angulaire.

Les deux premières étapes consistent à introduire dans l'ordinateur les paramètres initiaux du calcul : structure du cristal tenant compte des défauts, énergie des ions hélium, profondeur simulée, position du faisceau par rapport à la structure, dispersion du faisceau incident.

Le calcul de simulation proprement dit commence par le tirage aléatoire de la position du projectile à l'entrée de la cible. On entre ensuite dans une double boucle qui a pour but de calculer la trajectoire du projectile et la probabilité de rétrodiffusion pour chaque plan cristallin traversé. Enfin, lorsque la particule a atteint la fin du parcours fixé au début de la simulation, on considère une nouvelle particule, et le calcul recommence avec le tirage aléatoire de la position de cette nouvelle particule à l'entrée de la cible.

Après avoir pris en considération un grand nombre d'ions, les résultats sont normalisés afin d'obtenir le spectre en énergie final. Puis la même procédure est effectuée pour une autre direction du faisceau incident par rapport à la cible, le résultat final étant l'obtention d'une courbe de balayage angulaire à partir des différents spectres de canalisation.

2.5.3. Caractérisation par microsonde nucléaire

La microsonde nucléaire est un système de focalisation d'ions incidents permettant de mettre en oeuvre l'une ou l'autre des trois techniques RBS, PIXE ou NRA, avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. On peut ainsi mener à bien ces analyses sur des surfaces localisées par avance et de petites dimensions, ou bien effectuer des cartographies de répartitions élémentaires sur celles-ci. La technique utilisée pour cette étude est la RBS (décrite en détails dans le paragraphe 1.1.1). Dans le cadre de ma thèse, nous avons utilisé la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe, Saclay [19] pour cartographier le césium dans les spinelles exfoliés après traitement thermique, et obtenir sa distribution en profondeur. Pour cela la ligne à 90° a été équipée d'un détecteur annulaire détectant les particules chargées. Les ions utilisés pour l'analyse sont des ions hélium $^4\text{He}^+$ de 2 MeV. Le courant était de l'ordre de 1 nA, et la taille du faisceau était de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Des spectres RBS ainsi que les cartographies correspondantes ont été enregistrés pour chaque zone analysée.

Chapitre 4 : Effets d’irradiation

1.	Effets d’irradiations à basse énergie	72
1.1.	<i>Analyse classique du désordre dans les expériences de canalisation</i>	72
1.1.1.	Zircone	72
1.1.2.	Spinelle	77
1.2.	<i>Comparaison de l’analyse classique avec les simulations numériques</i>	79
1.2.1.	Zircone	79
1.2.2.	Spinelle	84
1.3.	<i>Résultats des effets d’irradiation dans la zircone</i>	90
1.3.1.	Profils de défauts et cinétique d’endommagement par RBS/C	90
1.3.2.	Résultats des expériences d’absorption optique	94
1.3.3.	Caractérisation des défauts par microscopie électronique à transmission	94
1.4.	<i>Résultats des effets d’irradiation dans le spinelle</i>	96
1.5.	<i>Discussion</i>	100
2.	Effets d’irradiation à haute énergie	106
2.1.	<i>Analyse du désordre par simulation numérique</i>	107
2.1.1.	Cas de la zircone	107
2.1.2.	Cas du spinelle	108
2.2.	<i>Résultats des effets d’irradiation dans la zircone</i>	110
2.3.	<i>Résultats des effets d’irradiation dans le spinelle</i>	115
2.4.	<i>Discussion</i>	119

1. Effets d’irradiations à basse énergie

Dans cette première partie, l’effet des ions lourds de basse énergie, simulant les noyaux de recul qui proviennent de la désintégration α , est étudié. Bien que la désintégration α implique également une irradiation avec des ions hélium de quelques MeV, ce type d’irradiation n’a pas été étudié dans ce travail vu le peu d’effet attendu eu égard au faible pouvoir d’arrêt électronique de ces particules. De plus, aucun endommagement n’a été observé lors des expériences de RBS où ces ions hélium constituent le faisceau d’analyse. Les expériences concernant les effets d’irradiation à basse énergie ont été réalisées à l’aide de l’implanteur IRMA couplé à l’accélérateur ARAMIS. Ces expériences *in situ* (alternance irradiation/analyse/...) permettent en effet de caractériser l’échantillon par RBS/C après chaque fluence d’ions implantés sans déplacer celui-ci du goniomètre sur lequel il est monté. Cette méthodologie garantit une parfaite reproductibilité des résultats expérimentaux. L’énergie des ions incidents et des particules d’analyse ont été sélectionnées afin de permettre la caractérisation de l’endommagement induit par l’irradiation dans les meilleures conditions expérimentales. Toutes ces expériences ont été réalisées à température ambiante.

1.1. Analyse classique du désordre dans les expériences de canalisation

1.1.1. Zircon

Les expériences de RBS/C ont toutes été réalisées à l’aide d’un faisceau d’ions $^4\text{He}^{++}$. La majorité des expériences ont été faites à une énergie de 3,065 MeV. Cette énergie a été choisie afin d’utiliser la réaction résonante sur l’oxygène à 3,04 MeV, décrite dans le chapitre 3. À 3,065 MeV, le rendement de canalisation sur l’élément oxygène est maximum à une profondeur de 60 nm. Ces expériences ont permis l’analyse simultanée de l’endommagement créé dans les deux sous-réseaux Zr et O des monocristaux de zircon et la détermination de la distribution en profondeur des ions lourds implantés [1]. Dans certains cas, on a fait varier l’énergie du faisceau d’analyse par pas de 10 keV dans une gamme d’énergie comprise entre 3,02 et 3,14 MeV afin d’obtenir un profil en profondeur du désordre dans le sous-réseau O dans les conditions de rétrodiffusion résonante. L’énergie du faisceau d’analyse a aussi été parfois réglée à 2,95 MeV afin de réaliser l’analyse du sous-réseau oxygène sans utiliser la résonance à 3,04 MeV. La résolution en énergie était d’environ 15 keV dans les différentes conditions expérimentales, ce qui correspond à une résolution en profondeur de l’ordre de 10 nm dans la zircon. Dans la suite de cette section, nous avons choisi de détailler l’analyse des spectres RBS/C enregistrés dans le cas de l’irradiation avec des ions Ne d’énergie 80 keV.

La figure 1a représente des spectres de RBS/C enregistrés à 2,95 MeV en direction aléatoire et en direction de canalisation axiale selon l’axe $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de zircon avant et après irradiation avec des ions Ne d’énergie 80 keV à la fluence de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Le spectre enregistré en direction aléatoire présente un premier plateau à haute énergie (en-dessous du canal 410) correspondant à la rétrodiffusion des particules d’analyse sur les atomes de zirconium de l’échantillon, et un second plateau à basse énergie (en-dessous du canal 170) dû à la rétrodiffusion des particules α d’analyse sur les atomes d’oxygène. Le spectre enregistré en direction de canalisation axiale $\langle 100 \rangle$ sur le monocristal vierge montre également les sous-réseaux Zr et O, avec un taux de rétrodiffusion beaucoup plus faible dû aux effets de canalisation. Le spectre enregistré en direction de canalisation axiale $\langle 100 \rangle$ sur le monocristal irradié avec des ions Ne présente une forte augmentation du rendement de canalisation sur le zirconium (autour du canal 380) et du rendement de rétrodiffusion sur

l’oxygène (autour du canal 170), due à l’endommagement de la région de l’échantillon située à faible profondeur.

La figure 1b représente des spectres de RBS/C enregistrés à 3,065 MeV en direction aléatoire et en direction de canalisation axiale sur un monocristal de zircone, avant et après irradiation avec des ions Ne d’énergie 80 keV à la fluence de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Le spectre enregistré en direction aléatoire présente un plateau à haute énergie similaire à celui du spectre précédent (en-dessous du canal 410) correspondant à la rétrodiffusion des particules d’analyse sur les atomes de zirconium de l’échantillon, et un pic au canal 170 dû à la rétrodiffusion des particules α d’analyse sur les atomes d’oxygène (amplifié par le phénomène de résonance). Le spectre enregistré en direction de canalisation axiale $\langle 100 \rangle$ sur le monocristal vierge montre là encore les mêmes caractéristiques, avec un taux de rétrodiffusion beaucoup plus faible dû aux effets de canalisation. Le spectre enregistré en direction de canalisation axiale $\langle 100 \rangle$ sur le monocristal irradié avec des ions Ne montre une forte augmentation du rendement sur le zirconium (autour du canal 380) et du rendement sur l’oxygène (à la position du pic), due à l’endommagement de la région de l’échantillon située à faible profondeur.

La figure 2 montre une représentation schématique des procédures utilisées pour l’évaluation du désordre créé par l’irradiation dans : (a) le sous-réseau Zr, (b) le sous-réseau O dans des conditions de rétrodiffusion non-résonantes, (c) le sous-réseau O dans des conditions de rétrodiffusion résonante. Les procédures (a) et (b) se rapportent à l’analyse des spectres de la figure 1a, alors que les procédures (a) et (c) se rapportent à l’analyse des spectres de la figure 1b.

Les procédures schématisées sur les figures 2a et 2b sont basées sur le principe physique décrit dans les références [2,3]. Cette procédure est détaillée dans l’annexe 5 dans le cas du sous-réseau Zr. Les lignes pointillées représentent la contribution due à la fraction décanalisée du faisceau d’analyse (qu’on notera par commodité dans la suite : « bruit de fond »), et les lignes pleines sont les ajustements des spectres expérimentaux à l’aide d’une expression analytique qui inclut le bruit de fond et la contribution due à la rétrodiffusion des particules canalisées sur les atomes déplacés du réseau. Cette dernière contribution est représentée par deux distributions gaussiennes correspondant au pic de défauts et au pic de surface.

La procédure utilisée pour l’analyse du désordre créé dans le sous-réseau O à l’aide de la résonance, représentée sur la figure 2c, est plus complexe. Elle est décrite en détail dans l’annexe 5. Les points représentés sur la figure 2c sont les aires du pic d’oxygène enregistré dans la direction axiale $\langle 100 \rangle$ à une énergie donnée du faisceau d’analyse, et ce pour chaque énergie par pas de 10 keV dans la gamme d’énergie 3,02 – 3,12 MeV. On peut ainsi noter sur la figure 2 que les axes horizontaux (c’est-à-dire le numéro de canal sur les figures 2a et 2b, et l’énergie sur la figure 2c) représentent le même paramètre physique : la profondeur à laquelle la rétrodiffusion des particules d’analyse a lieu. Cela signifie que la figure 2c doit montrer la même dépendance (rendement de rétrodiffusion en fonction de la profondeur) que les données de l’expérience RBS/C réalisée sans utiliser la résonance à 3,04 MeV (figure 2b). Nous avons supposé que la contribution au spectre RBS/C enregistré en direction axiale de la décanalisation partielle du faisceau d’analyse (bruit de fond) peut être décrite par la même fonction que celle utilisée dans les expériences réalisées sans utiliser la résonance à 3,04 MeV. Ce bruit de fond est représenté par les lignes pointillées sur la figure 2c. La ligne

continue est, comme dans les cas précédents, un ajustement des données expérimentales incluant le bruit de fond et la distribution de défauts (cf. annexe 5).

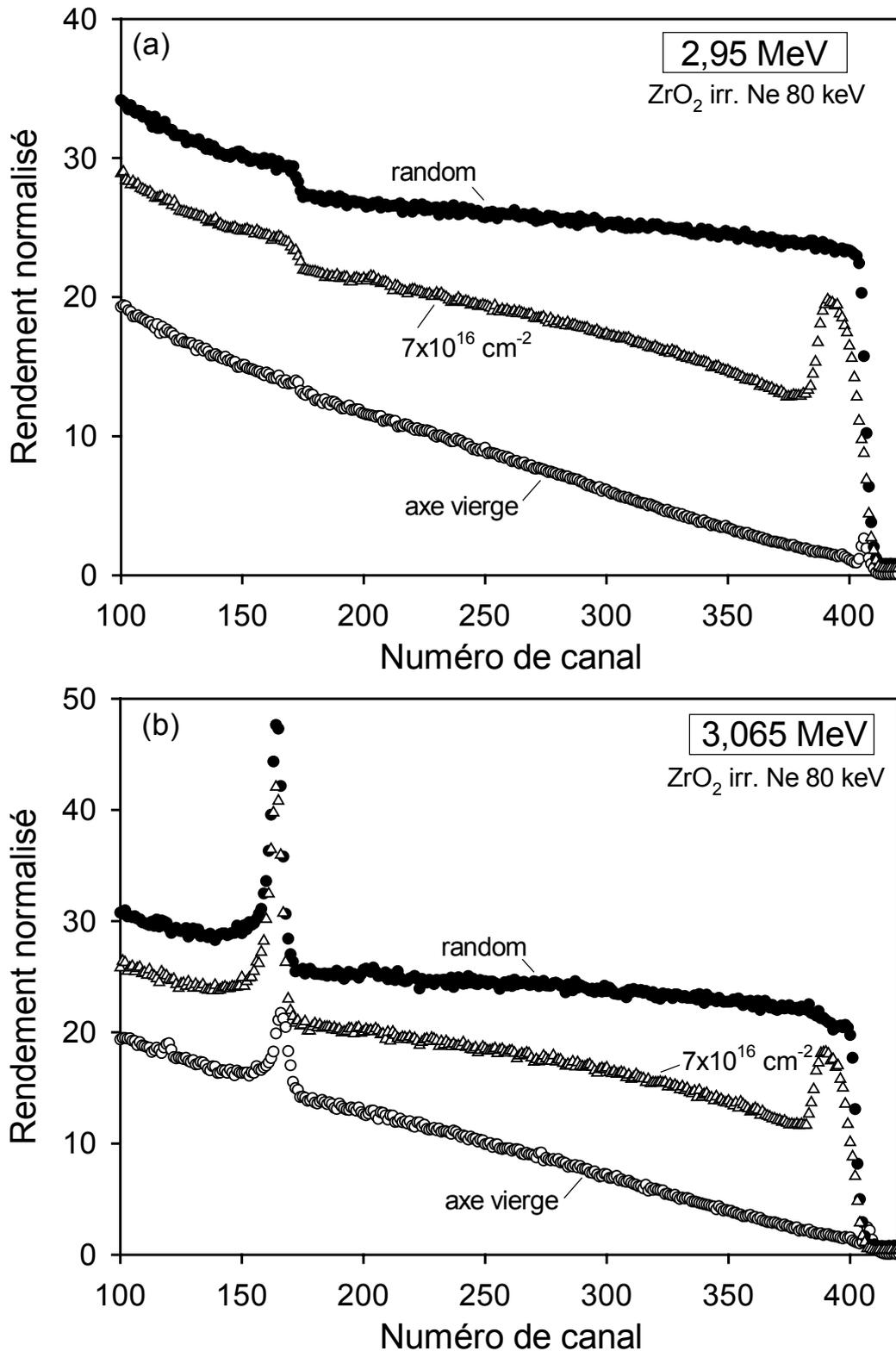


Figure 1 : (a) Spectres RBS/C enregistrés à 2,95 MeV en directions aléatoire (symboles fermés) et alignée selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) dans la zircone irradiée avec des ions Ne d'énergie 80 keV (à la fluence de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), (b) Spectres RBS/C enregistrés à 3,065 MeV en directions aléatoire et alignée selon l'axe $\langle 100 \rangle$ dans la zircone irradiée avec des ions Ne d'énergie 80 keV (à la fluence de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$).

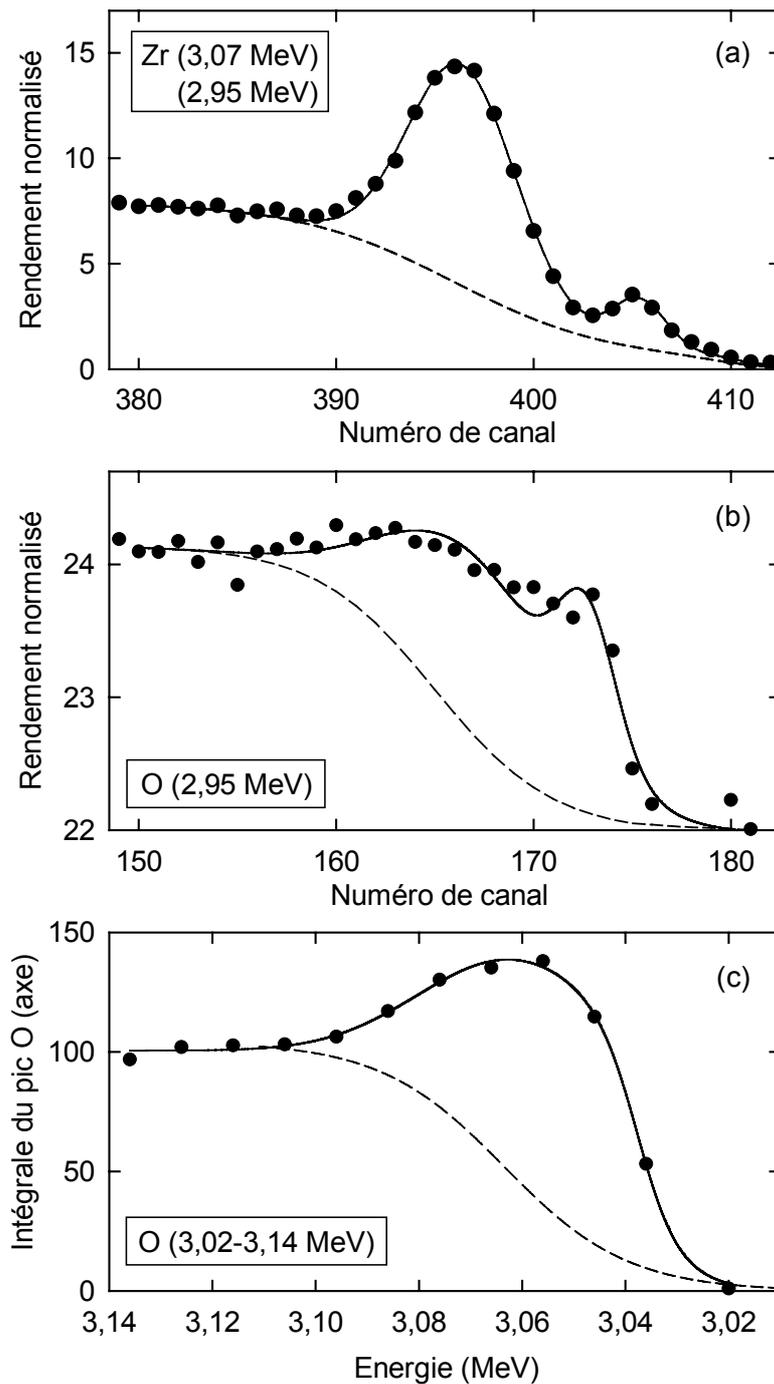


Figure 2 : Représentation schématique de l’analyse du désordre induit dans les sous-réseaux zirconium (a) et oxygène (b et c).

Une comparaison des résultats obtenus dans le cas du sous-réseau O en utilisant les deux procédures analytiques décrites ci-dessus est présentée sur la figure 3, qui montre la distribution en profondeur du taux de désordre créé dans le sous-réseau O ($f_D^{(O)}$) pour un monocristal de zircon irradié avec des ions Ne à une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Les valeurs de $f_D^{(O)}$ ont été obtenues à l’aide de la procédure décrite dans l’annexe 5. Ces profils sont extraits de deux expériences indépendantes réalisées à 2,95 MeV dans le mode RBS standard (triangles fermés), et dans des conditions de résonance en faisant varier l’énergie du faisceau

dans la gamme 3,02-3,14 MeV (triangles ouverts). Afin d’obtenir des statistiques raisonnables, les mesures effectuées à 2,95 MeV ont été réalisées avec une charge de 200 μC , alors qu’une charge de 20 μC était utilisée pour chaque point entre 3,02 et 3,14 MeV. La figure 3 montre que les deux expériences réalisées dans les conditions résonantes et non résonantes donnent les mêmes valeurs de f_D au maximum de la distribution de défauts, et des profils de défauts similaires. Néanmoins, il est important de noter que la précision des mesures effectuées dans les conditions résonantes est moins bonne que celle obtenue en mode RBS standard à 2,95 MeV. Par conséquent, puisque l’obtention de la distribution en profondeur du taux de désordre créé dans le sous-réseau O en utilisant les conditions résonantes demande une plus grande durée d’analyse et plusieurs changements d’énergie du faisceau, le choix expérimental le plus judicieux est l’utilisation d’un faisceau d’énergie 2,95 MeV (ainsi que des charges élevées) pour ce type d’analyse du désordre [4]. Par contre, l’étude de la cinétique d’endommagement du sous-réseau O (voir le paragraphe 1.3.1.) a été réalisée avec l’utilisation de la résonance à l’énergie de 3,065 MeV au cours des expériences *in situ*.

La figure 3 compare également la distribution en profondeur du taux de désordre créé dans les deux sous-réseaux Zr^* et O pour un monocristal de zircone irradié avec des ions Ne à une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. On observe des profils de défauts très similaires dans les deux sous-réseaux. Néanmoins le profil de défauts dans le sous-réseau O est plus large (d’à peu près 25 nm), et la valeur de f_D au maximum de la distribution de défauts du sous-réseau O est supérieure (d’environ 20%) à celle obtenue pour le sous-réseau Zr.

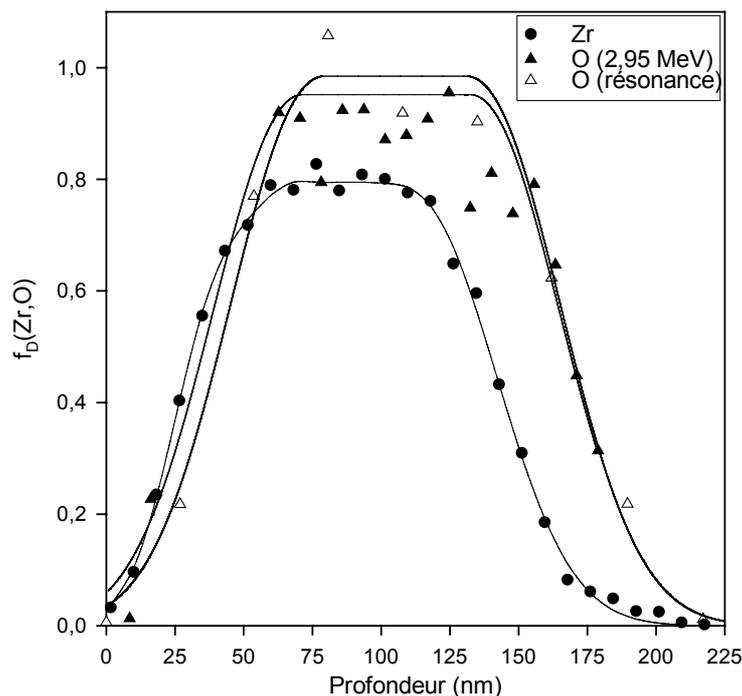


Figure 3 : Comparaison des distributions en profondeur du taux de désordre créé dans les sous-réseaux Zr (cercles fermés) et O (triangles) pour une irradiation avec des ions Ne à une fluence de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Dans le cas du sous-réseau O, les distributions en profondeur ont été obtenues en utilisant les deux procédures d’analyse : résonante (triangles ouverts) et non résonante (triangles fermés).

* Note : Le calcul de $f_D^{(\text{Zr})}$ est détaillé dans l’annexe 5.

1.1.2. Spinelle

Dans le cas du spinelle, le numéro atomique Z des éléments Mg et Al est plus faible que celui de l’élément Zr. Les expériences de RBS/C ont donc été réalisées avec un faisceau d’ions $^4\text{He}^+$ d’énergie 1,6 MeV. La réduction de l’énergie des particules d’analyse par rapport à la zircona a permis d’obtenir des signaux plus intenses pour une même charge intégrée, avec une résolution en masse suffisante. La résolution en énergie est, comme pour ZrO_2 , d’environ 15 keV, ce qui correspond à une résolution en profondeur de l’ordre de 10 nm dans le spinelle.

La figure 4 présente des spectres de RBS/C enregistrés en direction aléatoire et en direction axiale $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de spinelle, avant et après implantation avec des ions Cs d’énergie 150 keV à une fluence de 10^{15} cm^{-2} . Le spectre enregistré en direction aléatoire présente trois plateaux correspondant à la rétrodiffusion des particules d’analyse sur les atomes Al, Mg et O de l’échantillon, et un pic à haute énergie attribué à la rétrodiffusion des particules d’analyse sur les ions Cs implantés dans l’échantillon. Le spectre enregistré en direction axiale $\langle 100 \rangle$ sur le monocristal vierge montre les mêmes caractéristiques des sous-réseaux Al, Mg et O, avec un rendement de rétrodiffusion plus faible dû aux effets de canalisation. Le spectre enregistré en direction axiale $\langle 100 \rangle$ sur le monocristal irradié avec des ions Cs montre une forte augmentation des rendements de rétrodiffusion sur les éléments Al et Mg (entre les canaux 250-300) et O (vers le canal 170), due à la création de défauts dans une région de l’échantillon située à faible profondeur.

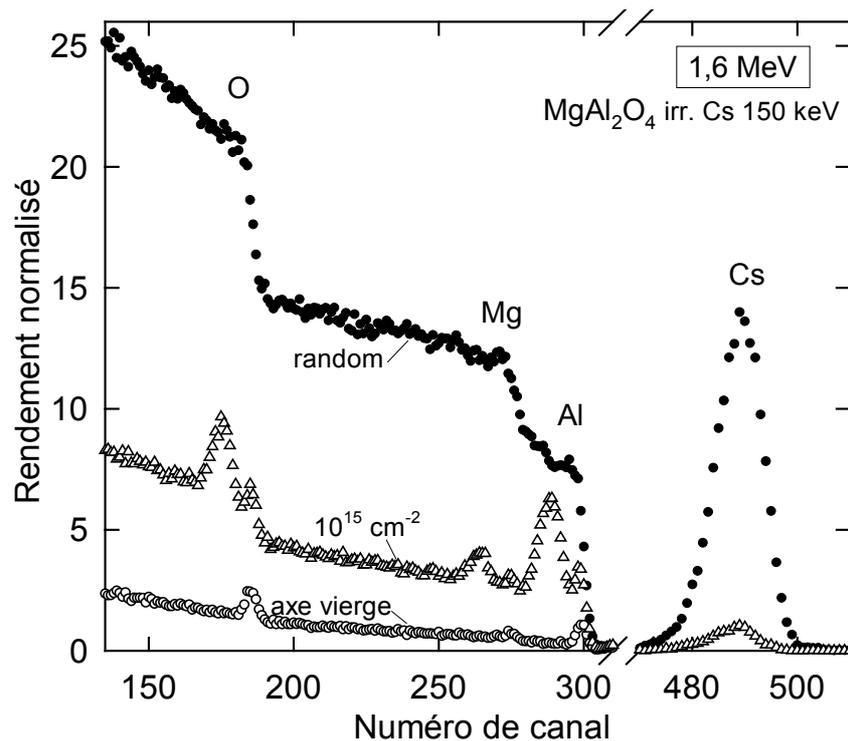


Figure 4 : Spectres RBS enregistrés en directions aléatoire (symboles fermés) et alignée selon l’axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) dans le spinelle vierge (cercles) et irradié (triangles) avec des ions Cs d’énergie 150 keV à la fluence de 10^{15} cm^{-2} .

La figure 5 montre une représentation schématique de la procédure utilisée pour l’évaluation du désordre créé par l’irradiation dans : (a) les sous-réseaux Mg et Al, (b) le sous-réseau O. Cette procédure est basée sur le principe décrit dans les références [2,3] et dans l’annexe 5. Comme l’indique la figure 5a, dans le cas du spinelle, l’analyse des sous-réseaux

Al et Mg est réalisée simultanément à cause de l'interférence des signaux du spectre RBS/C correspondant aux deux sous-réseaux, alors que l'analyse du sous-réseau O est faite séparément. Dans les deux cas, les lignes pointillées représentent la contribution due à la fraction décanalisée du faisceau d'analyse (bruit de fond), et les lignes pleines sont les ajustements des spectres expérimentaux à l'aide d'une expression analytique qui inclut le bruit de fond et la contribution de la rétrodiffusion des particules canalisées sur les atomes déplacés du réseau. Cette dernière contribution est représentée par quatre distributions gaussiennes correspondant aux pics de défauts et de surface des sous-réseaux Al et Mg (figure 5a), et par deux distributions gaussiennes correspondant aux pics de défauts et de surface du sous-réseau O (figure 5b).

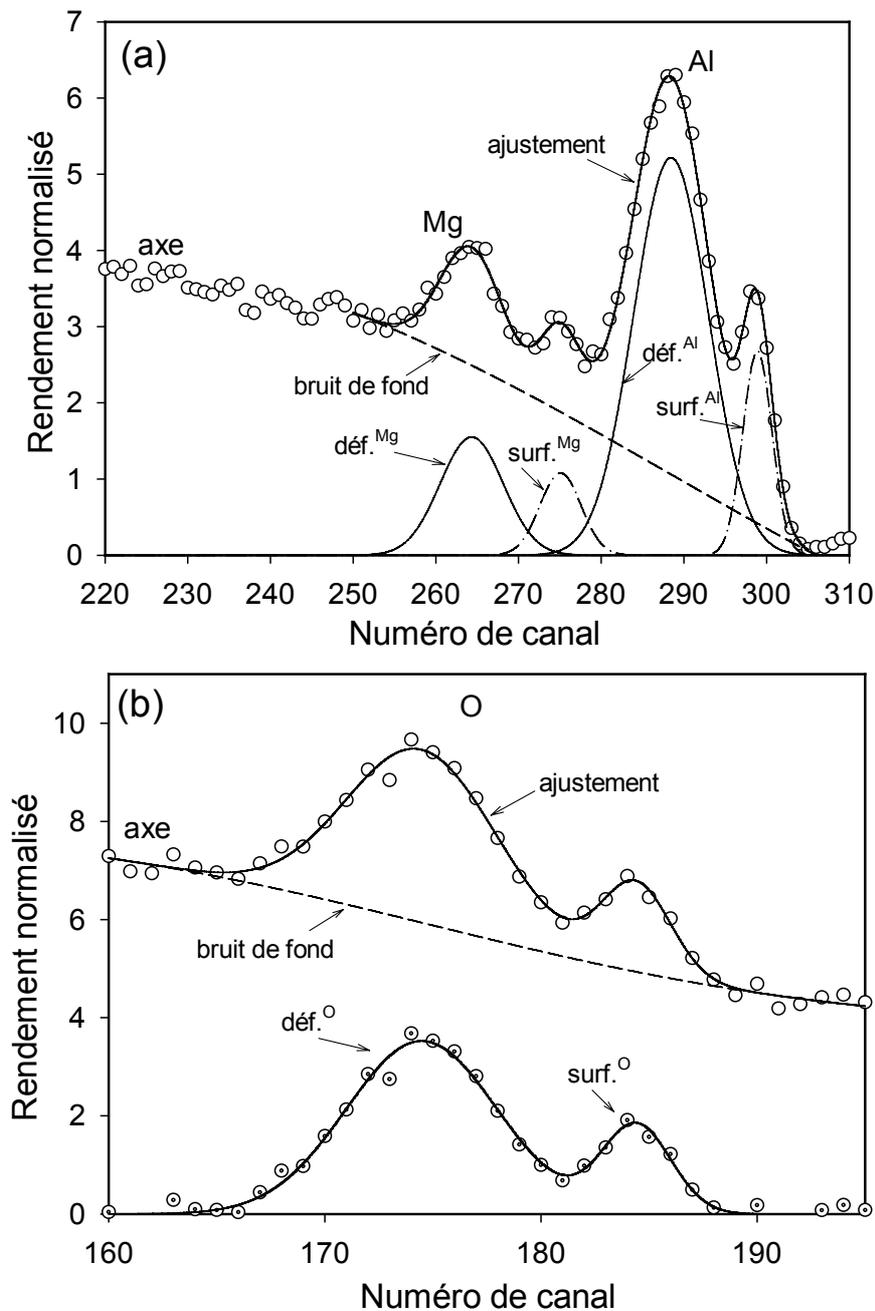


Figure 5 : Représentation schématique de l'analyse du désordre induit dans les différents sous-réseaux du spinelle $MgAl_2O_4$: (a) sous-réseaux Al et Mg ; (b) sous-réseau O.

1.2. Comparaison de l'analyse classique avec les simulations numériques

Les techniques de simulation numériques avec la méthode de Monte-Carlo offrent de nombreux avantages pour l'évaluation du désordre créé dans un monocristal irradié, tels que : (i) l'utilisation de diverses configurations de défauts pour ajuster les spectres expérimentaux, (ii) l'analyse des spectres RBS/C et des courbes de balayage angulaire, (iii) une décomposition directe des spectres RBS/C en sous-spectres relatifs à chaque élément, (iv) la possibilité de prendre en compte les données obtenues grâce à la résonance sur l'oxygène, (v) l'absence de limitation de l'épaisseur de la couche endommagée (jusqu'au maximum de la profondeur accessible par RBS), ce qui permet l'analyse des irradiations réalisées à grande énergie (cf. Section 2). Inversement, les principaux inconvénients de ces techniques sont, d'une part, la disponibilité réduite des codes de simulation qui incluent des fichiers d'entrée sophistiqués (contenant des informations sur la géométrie de l'expérience, la structure cristalline du matériau considéré, l'orientation du cristal, l'amplitude des vibrations thermiques, le type et la distribution de défauts...), et d'autre part la nécessité de connaître la nature des défauts créés. Bien que différents types de défauts puissent être introduits comme paramètres initiaux dans le code McChasy, les simulations des spectres RBS/C enregistrés sur les monocristaux irradiés ont été faites, pour des raisons de simplicité, en considérant une configuration particulière de défauts : des atomes déplacés aléatoirement, aussi bien dans le sous-réseau anionique que cationique. L'utilisation d'options plus avancées pour la simulation d'autres configurations de défauts demanderait des analyses complémentaires avec des techniques appropriées pour déterminer la nature exacte des réarrangements atomiques induits par l'irradiation.

Le code de simulation McChasy réalisé à l'Institut Soltan pour les Recherches Nucléaires de Varsovie, décrit dans le chapitre 3, a été utilisé pour l'analyse des défauts induits dans les monocristaux de zircon et de spinelle par irradiation avec des ions de basse énergie dans le but de comparer les résultats obtenus avec ceux de l'analyse classique présentée dans la section 1.1.

1.2.1. Zircon

La structure cristalline de la zircon cubique stabilisée considérée dans les simulations numériques est de type fluorine (CaF_2) avec un paramètre cristallin égal à 512,5 pm [5]. Comme les masses atomiques des atomes de Zr et Y sont très proches, et qu'un signal non différentiable est obtenu pour ces deux atomes en RBS, nous avons omis le fait qu'une partie des atomes de Zr étaient substitués par des atomes d'Y. Cependant, des lacunes d'oxygène, aléatoirement distribuées, ont été introduites pour tenir compte du désordre induit par la stabilisation de la structure zircon cubique, et du changement de stœchiométrie du matériau. Le détail des positions des atomes est donné dans l'annexe 3.

La première étape de la procédure de simulation a consisté à déterminer l'amplitude des vibrations thermiques de chaque sous-réseau, égale au déplacement quadratique moyen des atomes autour de leur position d'équilibre $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$, notée u_{Zr} et u_{O} dans la suite du manuscrit. Elles ont été déterminées pour les sous-réseaux Zr et O en ajustant les spectres RBS enregistrés autour de la direction $\langle 100 \rangle$ sur des monocristaux vierges de zircon afin de reproduire les courbes de balayage angulaire obtenues lors des expériences de canalisation. Comme il est indiqué au chapitre 3, l'obtention de courbes de balayage angulaire est réalisée en tournant l'échantillon autour de la position d'un axe par incréments successifs de l'angle de décanalisation ψ . Pour chaque nouvelle position angulaire, on enregistre un spectre en

énergie, tels que ceux représentés sur la figure 6. On mesure ensuite le rendement χ par rapport au spectre réalisé selon la procédure du random tournant dans une fenêtre d’énergie située juste derrière le pic de surface. La courbe de balayage angulaire ainsi obtenue est représentée sur la figure 7 pour les sous-réseaux Zr (symboles fermés) et O (symboles ouverts). Ces courbes sont alors simulées à l’aide du code McChasy décrit dans le chapitre 3 avec la procédure indiquée ci-dessus. Un très bon accord est obtenu entre les simulations numériques (lignes) et les données expérimentales pour $u_{\text{Zr}} = 10$ pm et $u_{\text{O}} = 14$ pm. Ces résultats valident les simulations numériques pour l’étude de la zircone.

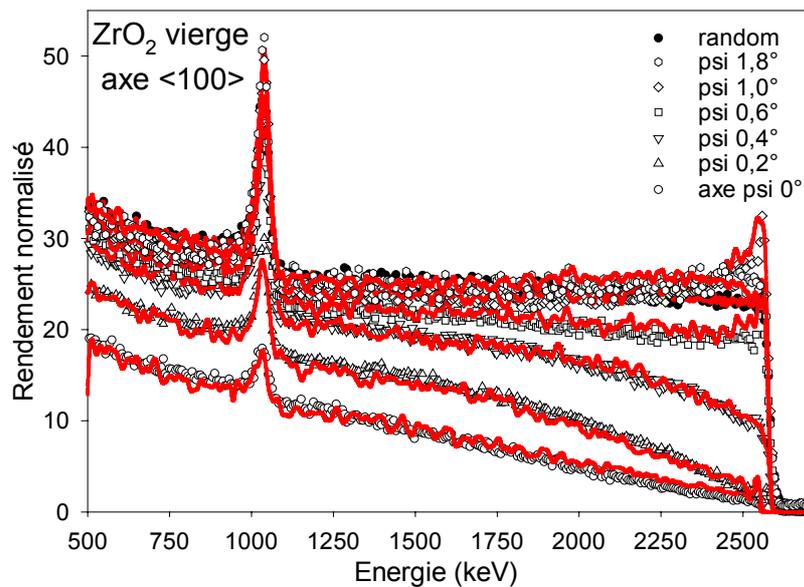


Figure 6 : Spectres RBS/C enregistrés pour chaque position angulaire psi autour de l’axe $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de zircone vierge (symboles), avec leur simulation numérique (lignes).

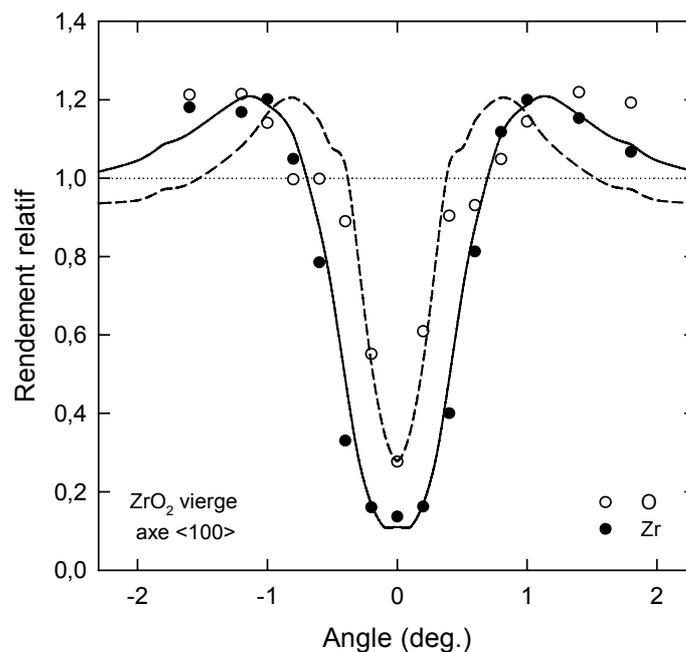


Figure 7 : Simulations (lignes) des courbes de balayages angulaires enregistrées selon l’axe $\langle 100 \rangle$ pour les sous-réseaux Zr (symboles fermés) et O (symboles ouverts) sur un monocristal de zircone vierge.

Des essais de simulation d’un spectre RBS/C enregistré en direction axiale $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de zirconie vierge en fonction de différentes valeurs de l’amplitude des vibrations thermiques sont représentés sur la figure 8a. Cette figure montre qu’une variation relativement faible de l’amplitude des vibrations thermiques induit un changement notable des spectres simulés, le meilleur ajustement étant obtenu pour $u_{Zr} = 10$ pm et $u_O = 14$ pm (valeurs obtenues à l’aide des courbes de balayage angulaire précédemment décrites). Cependant, dans le cas de la zirconie, un accord satisfaisant entre les spectres expérimentaux et les simulations ne peut être obtenu qu’en considérant qu’une faible fraction (de l’ordre de 5%) des atomes de Zr et O sont déplacés de leur position initiale. Cette hypothèse est étayée par le fait que la présence de lacunes d’oxygène conduit vraisemblablement à un endommagement de la structure du cristal. Des essais de simulation en considérant différentes valeurs de la concentration de défauts dans le monocristal vierge sont représentés sur la figure 6b. Là encore, les ajustements sont mauvais dans le cas où la concentration de défauts utilisée est soit nulle, soit le double de la valeur obtenue pour le meilleur ajustement du spectre expérimental ($c = 0,05$).

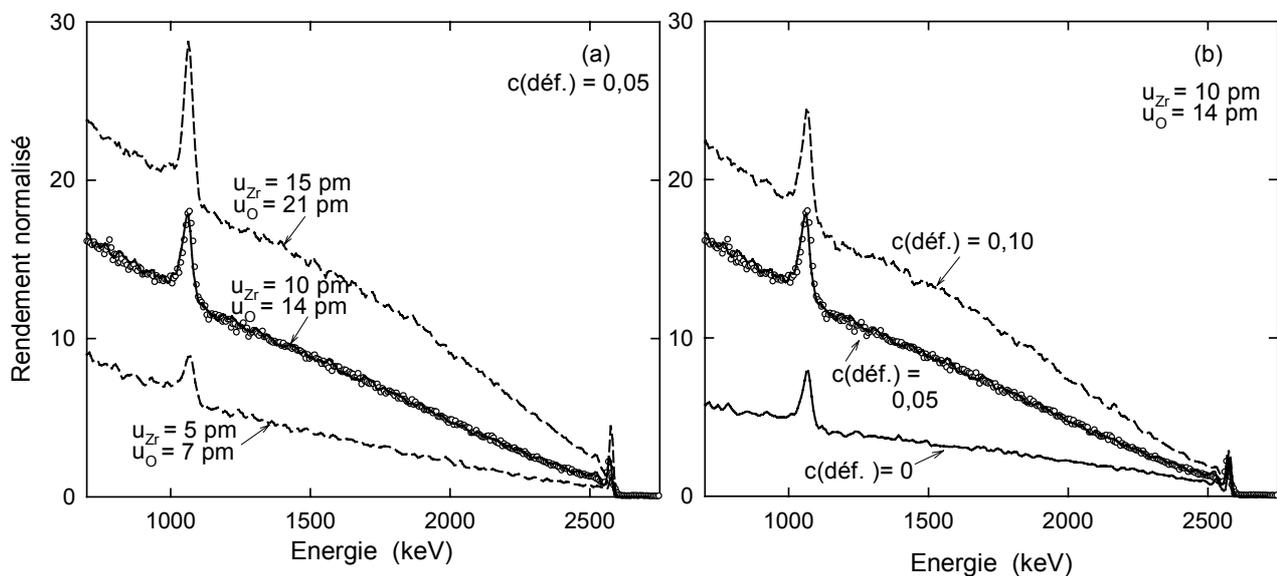


Figure 8 : Simulations numériques (lignes) d’un spectre RBS/C enregistré sur un monocristal de zirconie vierge (cercles ouverts) obtenues en faisant varier l’amplitude des vibrations thermiques (a) ou la concentration de défauts dans le cristal (b).

Les meilleures simulations des spectres de RBS/C enregistrés dans des directions aléatoire et axiale $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de zirconie vierge sont représentées par les lignes continues sur la figure 9. Ces simulations reproduisent parfaitement les spectres expérimentaux et valident ainsi définitivement l’utilisation des simulations numériques. La figure 9 présente également les simulations obtenues pour chacun des sous-réseaux (lignes pointillées), le spectre final étant la somme des contributions des sous-réseaux Zr et O.

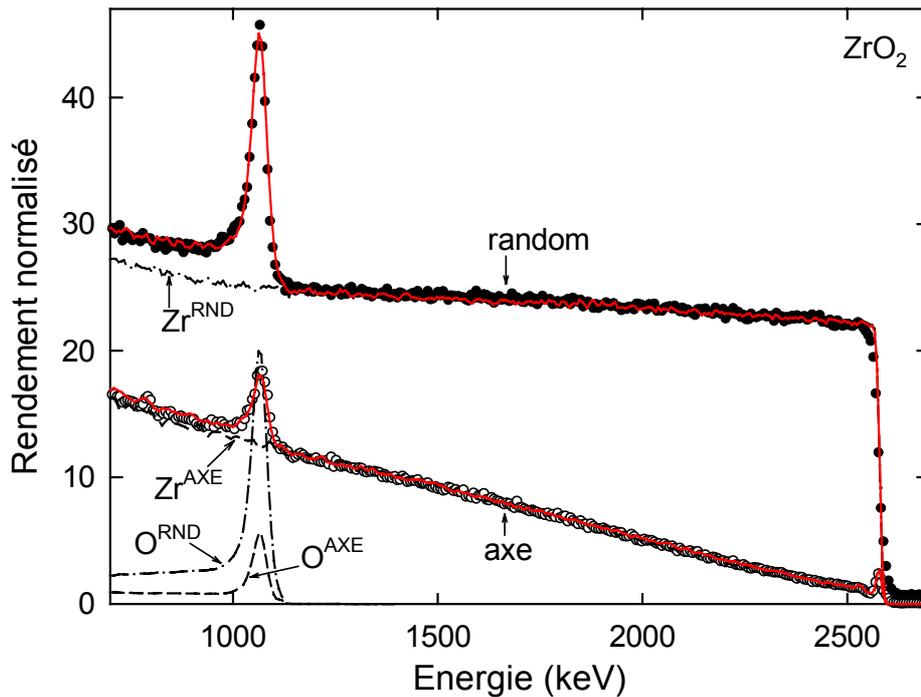


Figure 9 : Simulations des spectres RBS/C enregistrés dans des directions aléatoire (cercles pleins) et axiale $\langle 100 \rangle$ (cercles ouverts) sur un monocristal vierge de zircone (lignes continues), décomposées selon les sous-réseaux Zr et O (lignes pointillées).

Les spectres de RBS/C enregistrés sur des monocristaux de zircone irradiés avec des ions Ne d'énergie 80 keV ont été simulés avec la technique de Monte-Carlo afin de comparer cette analyse numérique à la décomposition classique utilisée dans la section 1.1.1. Les simulations des spectres RBS/C enregistrés sur les monocristaux irradiés ont été faites, pour des raisons de simplicité, en considérant une configuration particulière de défauts : des atomes distribués aléatoirement, aussi bien dans le sous-réseau anionique que cationique. La figure 10 présente le spectre enregistré à une fluence typique de $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (triangles), ainsi que le meilleur ajustement par simulations numériques (lignes continues), obtenu avec la distribution en profondeur de l'endommagement représentée sur la figure 11 (histogramme). Cette figure compare les valeurs du taux de désordre obtenues par simulations numériques avec celles extraites de la décomposition classique faite selon la procédure de la figure 2a (cercles), dans le cas du sous-réseau Zr (l'analyse en profondeur du sous-réseau O est impossible avec la résonance, car l'énergie du faisceau était fixe). La comparaison montre que les deux types d'analyse donnent des distributions en profondeur de défauts très similaires, ce qui confirme la validité des simulations Monte-Carlo dans le cas des monocristaux de zircone irradiés.

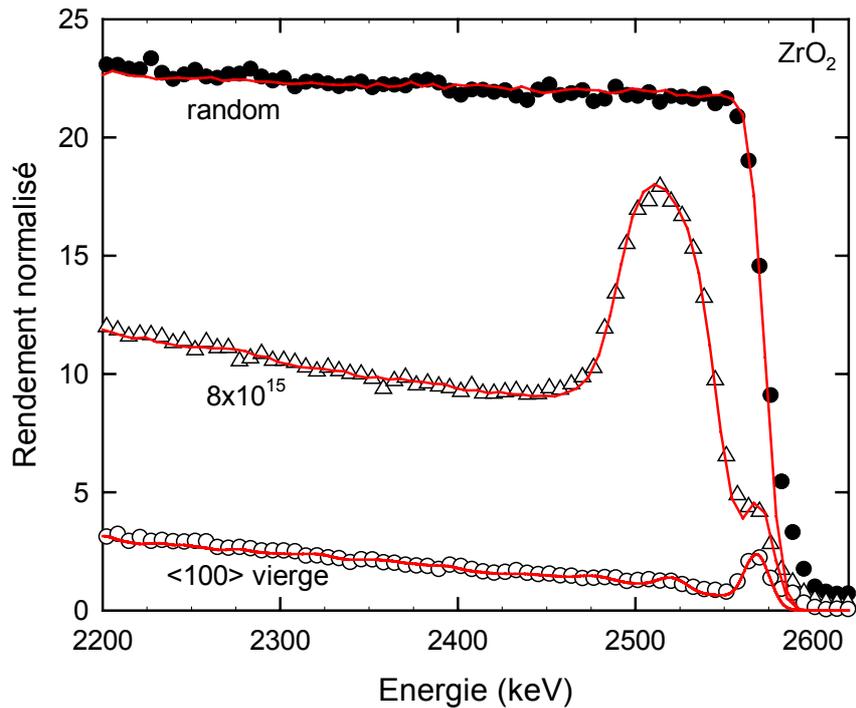


Figure 10 : Simulations (lignes continues) des spectres RBS/C enregistrés en directions aléatoire (symboles pleins) et alignée selon l’axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) sur un monocristal de zircon vierge (cercles) et irradié avec des ions Ne d’énergie 80 keV à une fluence de $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (triangles).

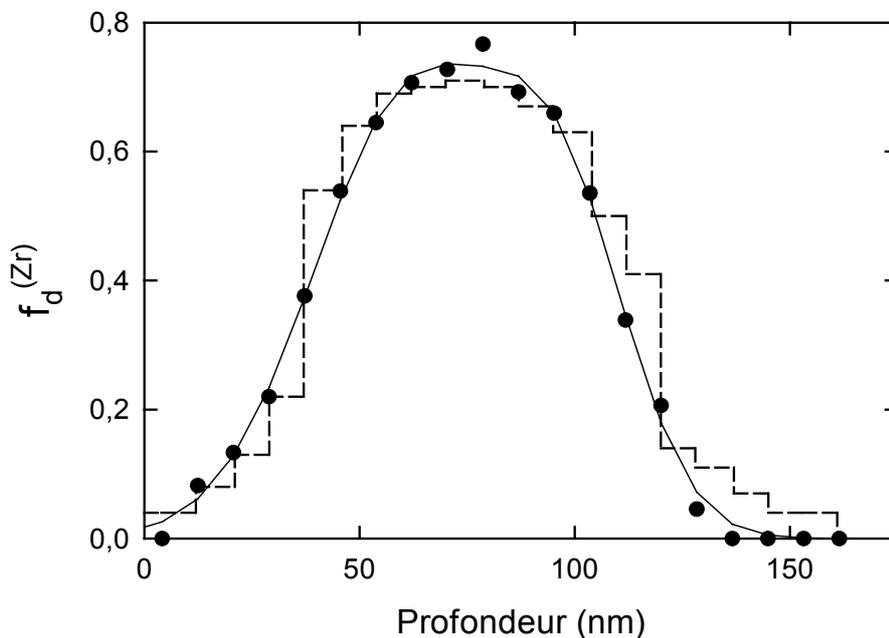


Figure 11 : Comparaison des distributions en profondeur de défauts extraites de l’analyse classique (cercles) et des simulations numériques (histogramme) du spectre de RBS/C de la figure 10. La ligne continue est l’ajustement des données extraites de l’analyse classique.

1.2.2. Spinelle

L’analyse classique du sous-réseau Mg s’étant révélée très délicate, nous avons utilisé les simulations numériques validées précédemment dans le cas de la zircone pour analyser les différents sous-réseaux des spectres RBS/C enregistrés sur un monocristal de spinelle irradié avec des ions Cs de 150 keV.

Les détails des paramètres physiques introduits dans les simulations dans le cas des spinelles sont les suivants. La structure spinelle est constituée d’un empilement cubique à faces centrées d’ions O^{2-} , et de cations Mg^{2+} et Al^{3+} situés dans des sites interstitiels. Cette structure tient compte du pourcentage d’inversion cationique qui existe dans les spinelles synthétiques, de l’ordre de 20% [6]. Cette inversion partielle signifie que 20% des cations Mg^{2+} sont en position octaédrique, et que 10% des cations Al^{3+} sont en position tétraédrique. Le détail des positions des atomes est donné dans l’annexe 4.

Les valeurs de l’amplitude des vibrations thermiques pour les sous-réseaux Mg, Al et O et la concentration de défauts dans le cristal vierge ont été déterminées, comme dans le cas de la zircone vierge, en ajustant les courbes de balayage angulaire (figure 13) obtenues à partir des spectres RBS enregistrés dans la direction $\langle 100 \rangle$ (figure 12). Il faut noter que l’analyse du sous-réseau Mg à l’aide de la décomposition classique présentée dans le paragraphe 1.1.2. s’est révélée impossible à cause de l’interférence avec le sous-réseau Al dans le cas des spectres enregistrés pour différentes valeurs de psi. Par hypothèse, l’amplitude des vibrations thermiques pour le sous-réseau Mg a donc été considérée égale à celle déterminée pour le sous-réseau Al. Les valeurs retenues sont : $u_{Mg} = u_{Al} = 2,4$ pm et $u_O = 9$ pm.

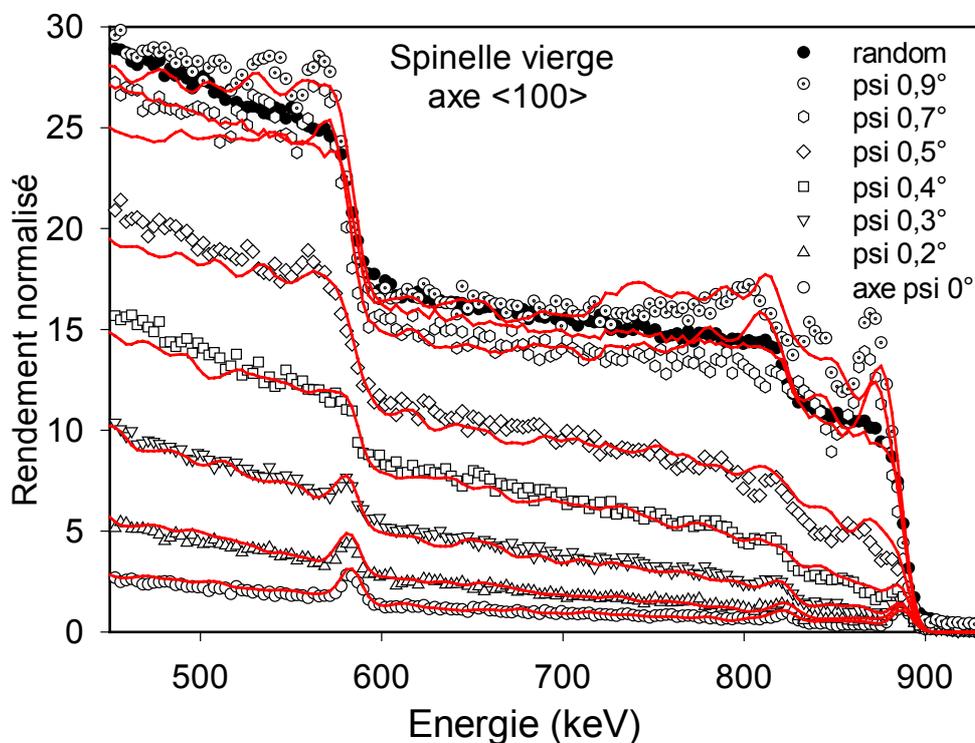


Figure 12 : Spectres RBS/C enregistrés pour chaque position angulaire psi autour de l’axe $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de spinelle vierge (symboles), avec leurs simulations numériques (lignes).

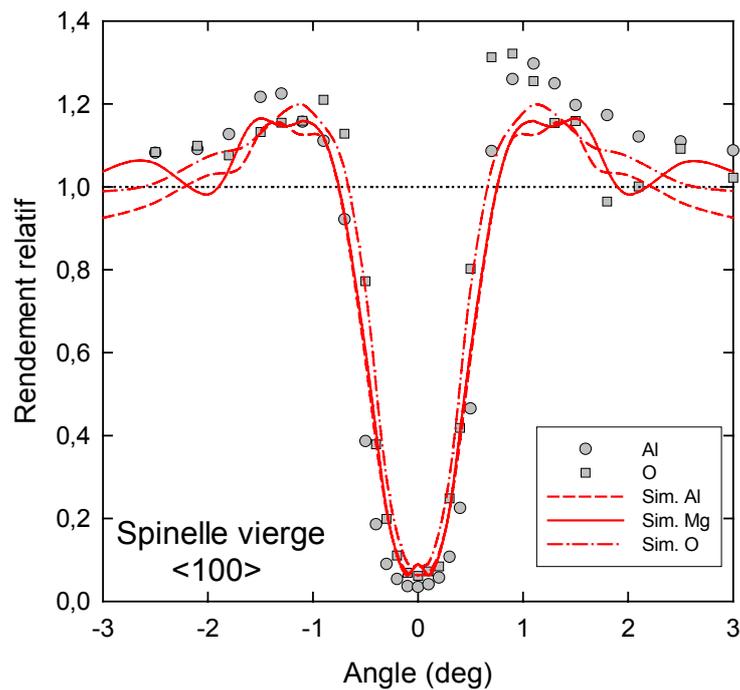


Figure 13 : Simulations (lignes) des courbes de balayages angulaires enregistrées selon l'axe $\langle 100 \rangle$ pour les sous-réseaux Al (cercles) et O (carrés) sur un monocristal de spinelle vierge.

Des essais de simulations d'un spectre RBS/C enregistré en direction axiale $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de spinelle vierge en fonction de différentes valeurs de l'amplitude des vibrations thermiques (a) ainsi que de la variation de la concentration de défauts dans le cristal (b) sont représentés sur la figure 14. Cette figure montre qu'une variation relativement faible de l'amplitude des vibrations thermiques et de la concentration de défauts induit un changement notable des spectres simulés, le meilleur ajustement étant obtenu pour $u_{Mg} = u_{Al} = 2,4$ pm et $u_O = 9$ pm, avec une concentration de défauts égale à 2,1% dans chaque sous-réseau.

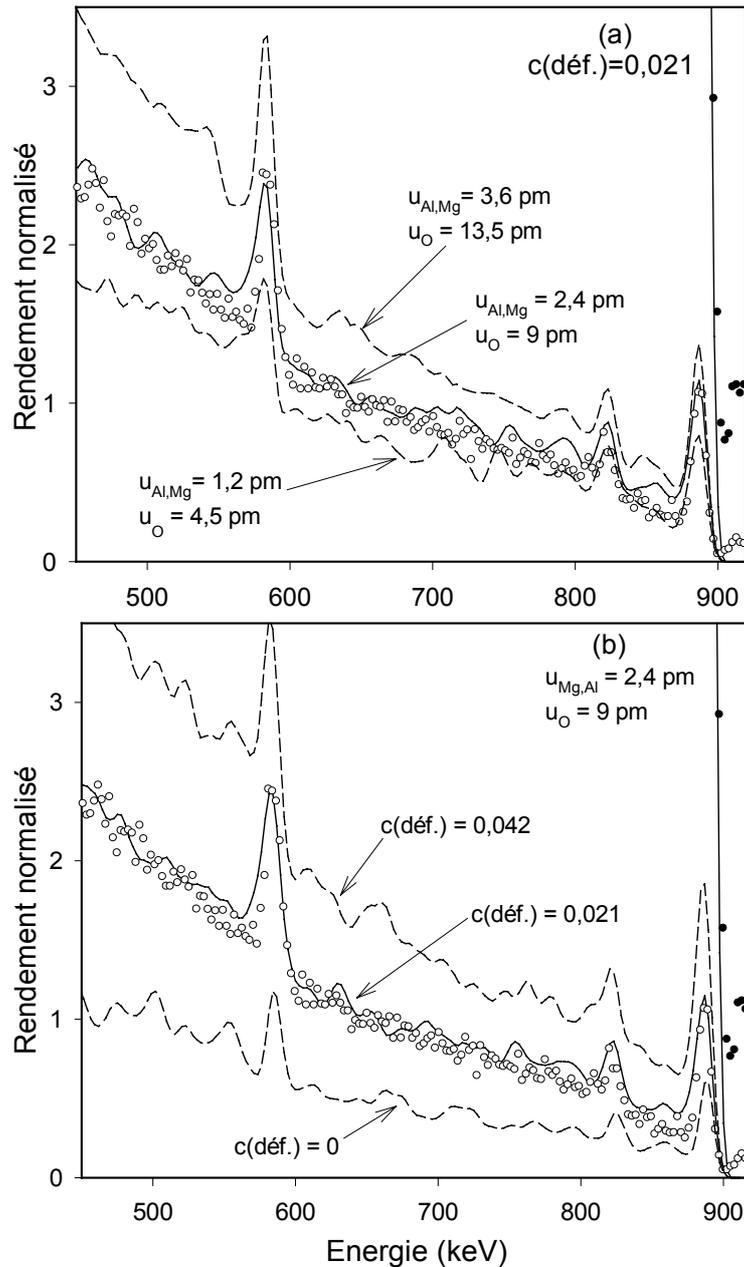


Figure 14 : Simulations numériques (lignes) d'un spectre RBS enregistré sur un monocristal vierge de spinelle (cercles ouverts) obtenues en faisant varier l'amplitude des vibrations thermiques (a), la concentration de défauts.

Les meilleures simulations des spectres de RBS/C enregistrés dans des directions aléatoire et axiale $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de spinelle vierge sont représentées par les lignes continues sur la figure 15. Ces simulations reproduisent parfaitement les spectres expérimentaux et valident ainsi l'utilisation des simulations numériques. La figure 15 présente également les simulations obtenues pour chacun des sous-réseaux (lignes pointillées), le spectre final étant la somme des simulations des sous-réseaux Mg, Al et O.

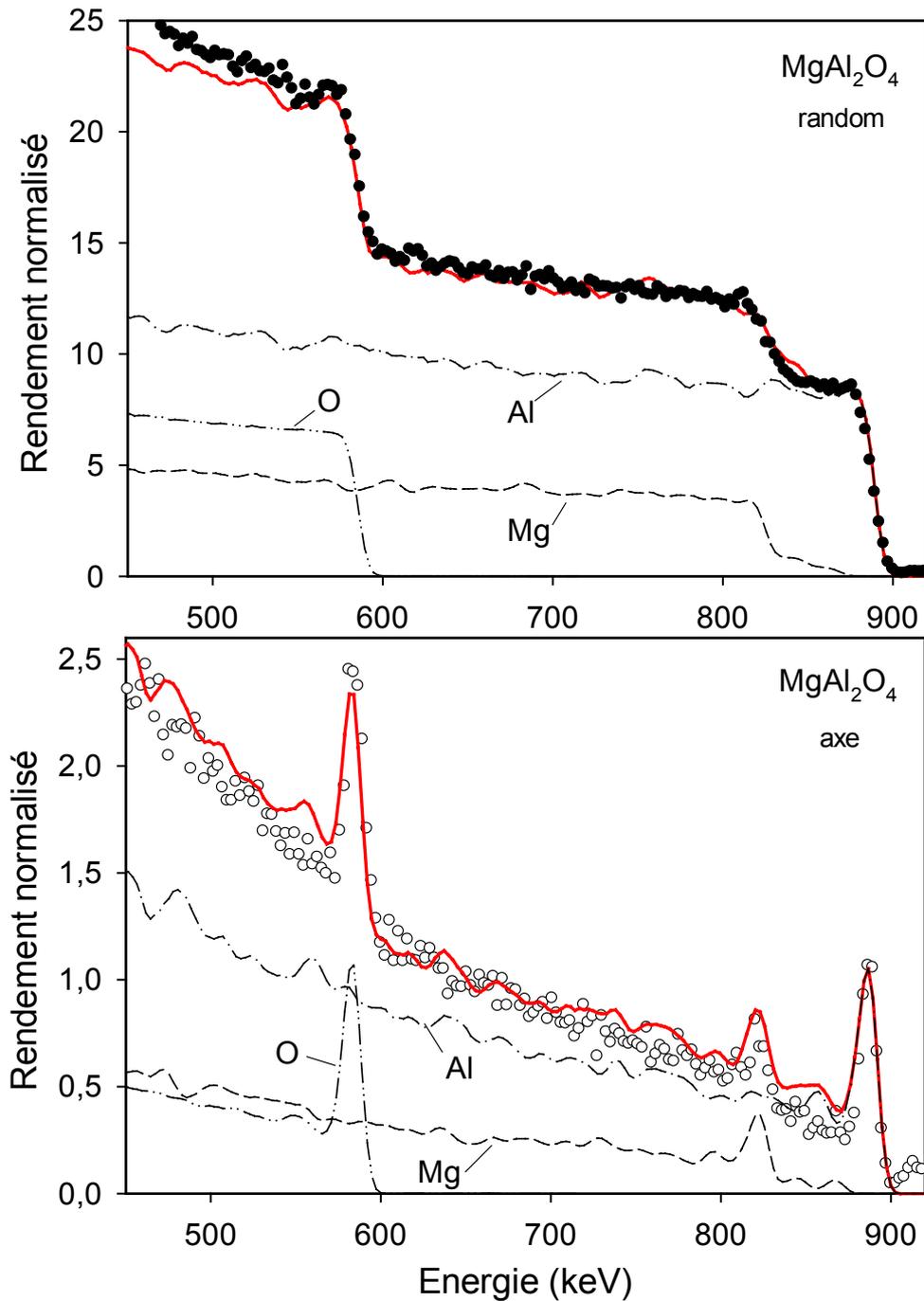


Figure 15 : Simulations des spectres RBS/C enregistrés dans des directions aléatoire (cercles pleins) et axiale $\langle 100 \rangle$ (cercles ouverts) sur un monocristal vierge de spinelle (lignes continues), décomposées selon les sous-réseaux Mg, Al et O (lignes pointillées).

Les simulations des spectres RBS/C enregistrés sur les monocristaux irradiés ont été faites, pour des raisons de simplicité, en considérant une configuration particulière de défauts : des atomes distribués aléatoirement, aussi bien dans le sous-réseau anionique que cationique (comme dans le cas de la zirconite). Des simulations de spectres enregistrés en directions aléatoire et axiale $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de spinelle vierge et irradié avec des ions Cs à une fluence de 10^{15} cm^{-2} sont représentées sur la figure 16 par les lignes continues.

On observe ici encore un excellent accord entre les données expérimentales et les simulations numériques.

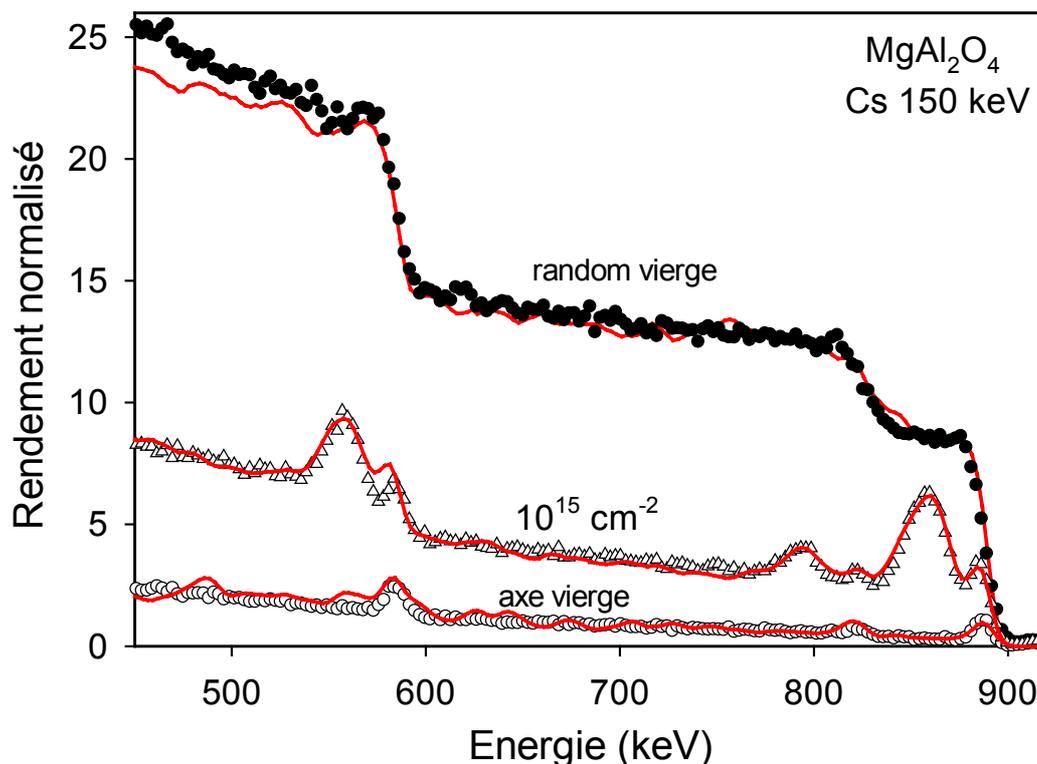


Figure 16 : Simulations (lignes continues) de spectres RBS enregistrés dans des directions aléatoire (cercles pleins) et axiale $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) sur un monocristal de spinelle avant (cercles) et après irradiation avec des ions Cs à une fluence de 10^{15} cm^{-2} (triangles).

La figure 17 compare les distributions en profondeur du dommage dans les sous-réseaux Mg, Al et O obtenues avec les différentes procédures d’analyse des spectres RBS/C : (i) les cercles pleins sont extraits de la décomposition classique faite selon la procédure schématisée sur la figure 5 (la ligne continue représente un ajustement de cette courbe)^{*} ; (ii) les histogrammes sont extraits des simulations numériques du spectre RBS/C enregistré sur le monocristal irradié, représentée sur la figure 16 par la ligne continue. Cette comparaison montre que les deux types d’analyse donnent des distributions en profondeur proches, avec un écart plus important dans le cas des sous-réseaux Mg et O. Ce léger désaccord subsiste pour les atomes les plus légers car l’évolution du taux d’inversion entre les atomes Al et Mg en fonction de la profondeur n’est pas prise en compte dans les simulations.

^{*} L’analyse du sous-réseau Mg a pu être réalisée dans le cas des spectres enregistrés sur un monocristal de spinelle irradié à basse énergie (150 keV) car l’interférence entre les sous-réseaux Mg et Al est moindre que dans le cas des spectres enregistrés sur un monocristal vierge de spinelle en fonction de l’angle ψ .

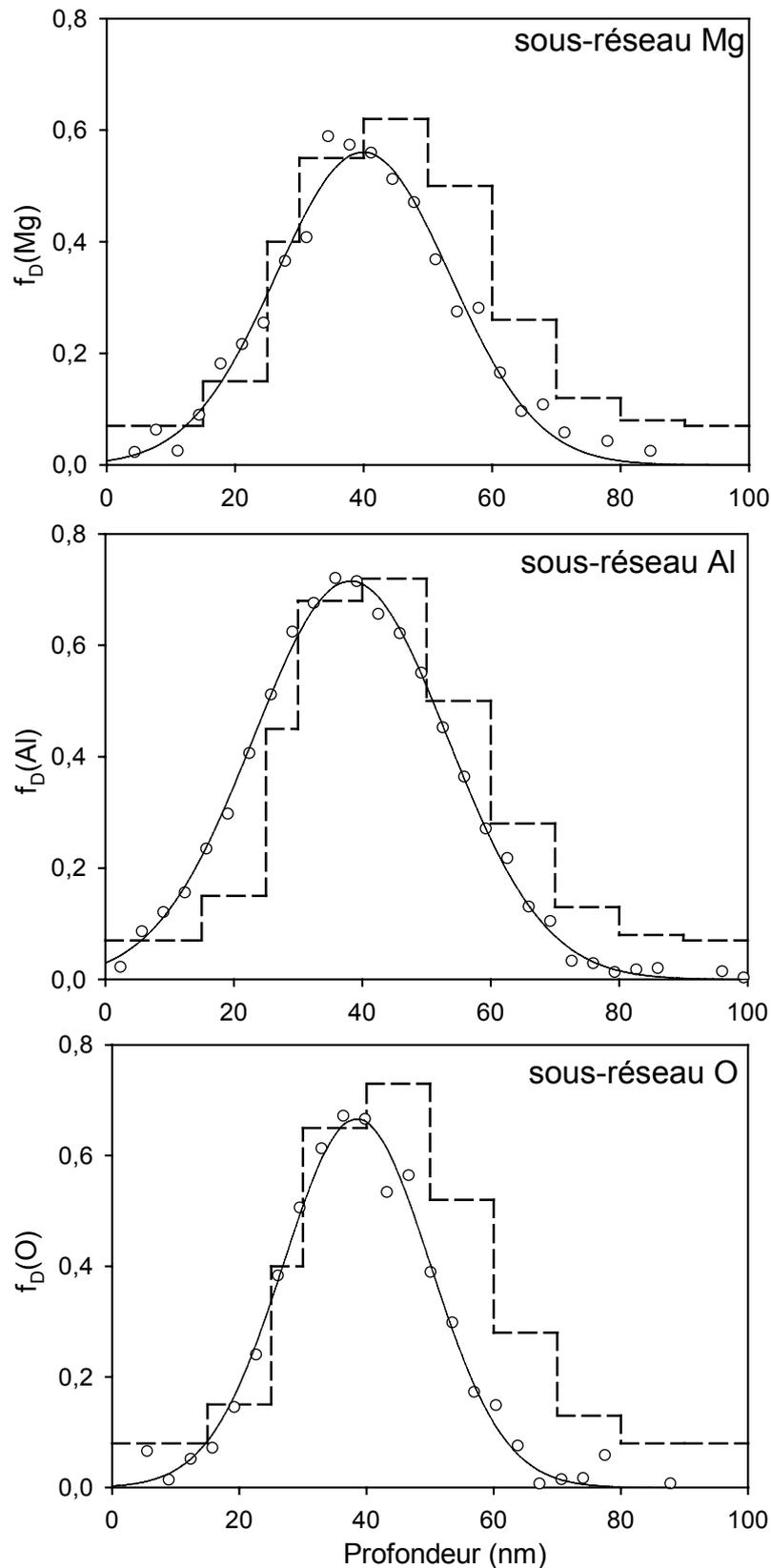


Figure 17 : Distributions en profondeur du taux de désordre obtenues par la méthode classique (cercles) et par simulations numériques (histogrammes) pour chaque sous-réseau d'un monocristal de spinelle irradié avec des ions Cs de 150 keV (fluence : 10^{15} cm^{-2}). Les lignes continues sont un ajustement des points expérimentaux obtenus avec l'analyse classique.

1.3. Résultats des effets d’irradiation dans la zirconite

1.3.1. Profils de défauts et cinétique d’endommagement par RBS/C

Les irradiations réalisées à basse énergie sur la zirconite sont récapitulées dans le tableau 1. L’énergie des différents ions a été choisie pour obtenir un profil de défauts à une profondeur comprise entre 60 et 100 nm, d’après le code de calcul SRIM [7]. Les fluences maximales atteintes dépendent principalement de deux contraintes : (i) obtenir une saturation de l’endommagement, (ii) réaliser l’expérience dans une durée raisonnable, selon le courant disponible pour l’isotope sélectionné.

Ion	Masse atomique	Énergie (keV)	Fluence maximale (cm ⁻²)
Ne ⁺	20	80	7x10 ¹⁶
Ar ⁺	40	160	2x10 ¹⁶
Xe ³⁺	132	450	2x10 ¹⁶
Cs ²⁺	133	300	10 ¹⁶

Tableau 1 : Irradiations réalisées à basse énergie dans la zirconite

La figure 18 représente un exemple typique de spectres de RBS/C enregistrés à 3,065 MeV en direction aléatoire et en direction de canalisation axiale sur un monocristal de zirconite, avant et après irradiation *in situ* avec des ions Ne d’énergie 80 keV. L’irradiation induit une forte augmentation du rendement de rétrodiffusion sur le zirconium (autour du canal 380) et du rendement sur l’oxygène (à la position du pic) en fonction de la fluence d’irradiation pour les spectres enregistrés en direction de canalisation axiale. Cet effet est dû à la création de défauts dans une région de l’échantillon située à faible profondeur.

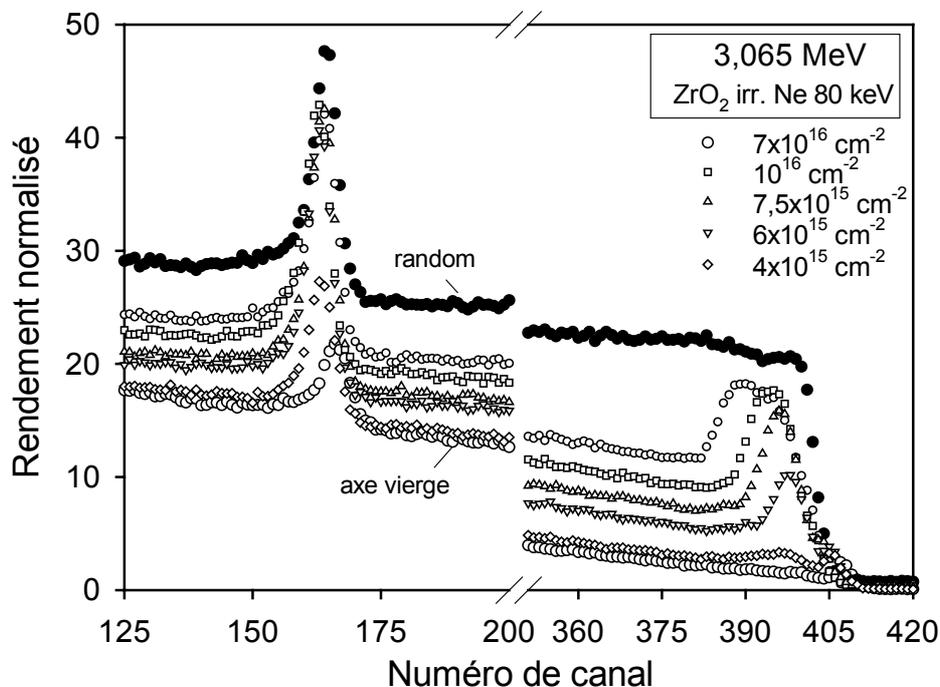


Figure 18 : Spectres RBS/C enregistrés à 3,065 MeV en directions aléatoire (symboles fermés) et alignée selon l’axe <100> (symboles ouverts) dans la zirconite irradiée avec différentes fluences d’ions Ne d’énergie 80 keV.

Les distributions en profondeur du taux de désordre créé dans le sous-réseau Zr ($f_D^{(Zr)}$) par l’irradiation avec les différents ions ont été extraites à l’aide de la procédure classique décrite dans la section 1.1.1* et dans l’annexe 5. Ces distributions sont représentées sur la figure 19 pour différentes fluences d’irradiation, après soustraction du pic de surface et normalisation par les rendements des spectres RBS enregistrés en direction aléatoire. Les remarques suivantes peuvent être faites à propos de la figure 19 : (i) dans chaque cas, le maximum et la largeur des distributions de défauts augmentent avec la fluence d’ions ; (ii) l’augmentation de la largeur de ces distributions est plus prononcée pour les profondeurs les plus grandes ; (iii) la fluence requise pour atteindre la saturation de l’endommagement dépend fortement de la masse de l’ion ($\sim 1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour Xe et Cs, $\sim 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour Ar, $\sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour Ne) ; (iv) l’endommagement sature à un niveau plus élevé pour les ions légers (f_D de l’ordre de 0,8 pour Ne et Ar) que pour les ions lourds (f_D de l’ordre de 0,6 pour Xe et Cs).

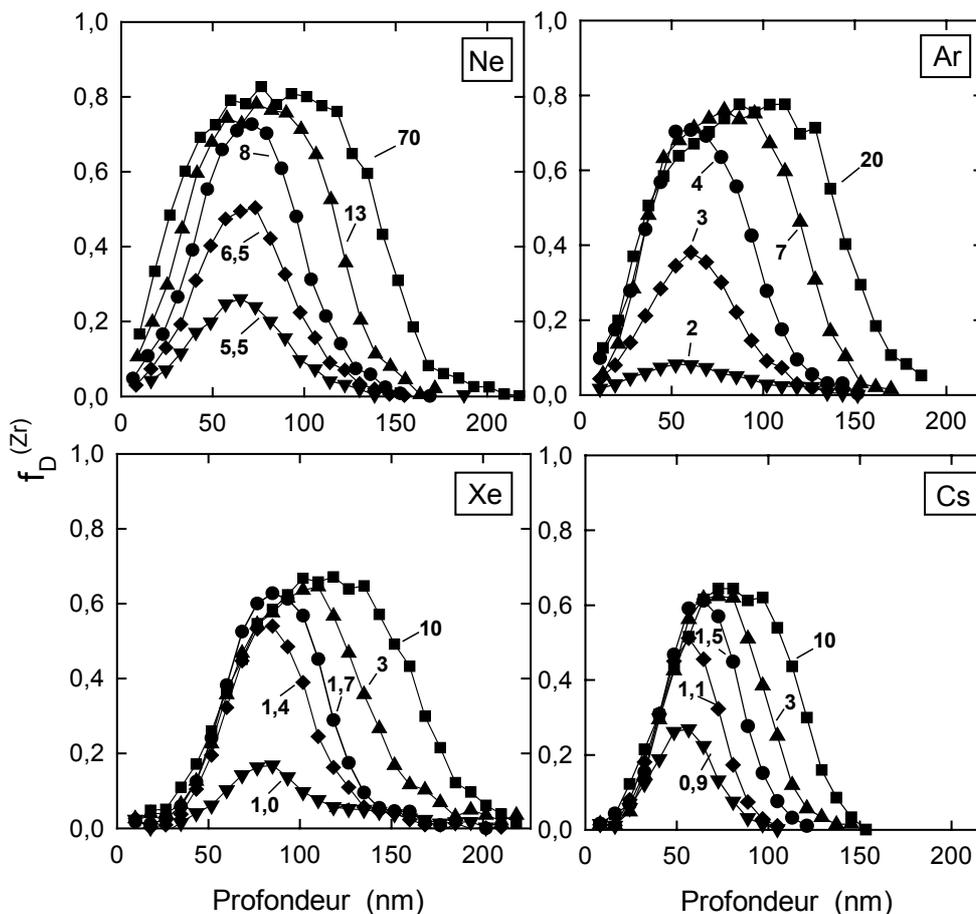


Figure 19 : Distributions en profondeur du taux de désordre créé dans le sous-réseau Zr par irradiation avec des ions Ne, Ar, Xe et Cs. Les fluences sont indiquées en unité de 10^{15} cm^{-2} .

Les distributions en profondeur du taux de désordre créé dans le sous-réseau O par l’irradiation avec les différents ions ont été extraites des spectres enregistrés à 2,95 MeV (comme indiqué dans l’analyse, cf. 1.1.1.). Elles sont représentées sur la figure 20 pour la fluence d’irradiation maximale atteinte (cf. valeurs dans le tableau 1), c’est-à-dire pour le maximum d’endommagement du sous-réseau O. Il est à noter qu’il n’est pas possible de tracer

* Note : Des résultats similaires auraient été obtenus avec les simulations numériques, comme le démontre la figure 11. Toutefois, ces calculs longs ne se justifient pas quand l’analyse classique donne des résultats fiables. Ils ont donc été uniquement utilisés pour l’analyse des expériences d’irradiation à haute énergie (cf. section 2).

l’évolution du désordre en fonction de la fluence d’ions (comme dans le cas du sous-réseau Zr) en utilisant les spectres enregistrés à 2,95 MeV car la statistique est insuffisante pour une analyse fiable lorsque le taux de désordre est faible.

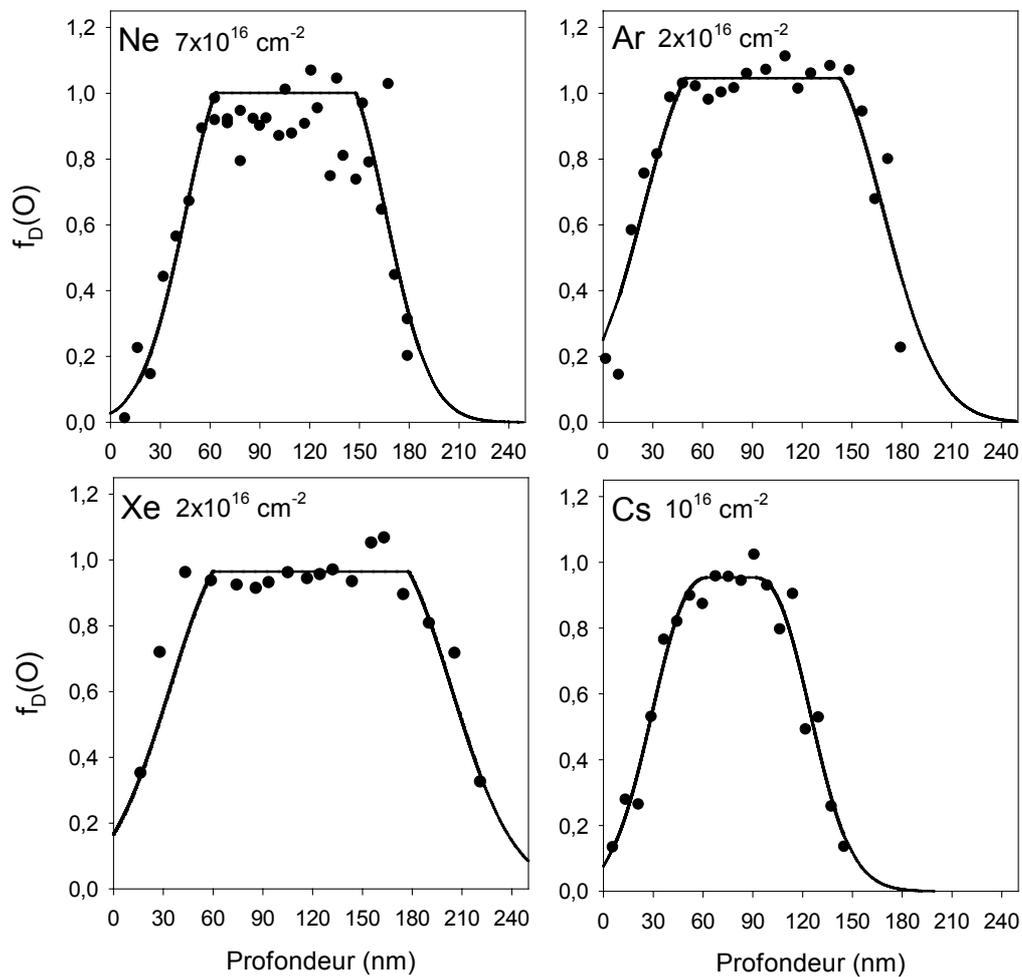


Figure 20 : Distributions en profondeur du taux de désordre créé dans le sous-réseau O obtenues à 2,95 MeV par irradiations avec des ions Ne, Ar, Xe, et Cs.

La figure 21 présente la variation du taux de désordre maximum (*i.e.* au sommet du pic de défauts) dans les sous-réseaux Zr et O en fonction de la fluence d’ions Ne. Les valeurs de $f_D^{(Zr)}$ et $f_D^{(O)}$ ont été obtenues à l’aide de l’analyse indiquée précédemment (cf. annexe 5). Ces courbes montrent un comportement similaire en fonction de la fluence d’ions pour les sous-réseaux Zr et O. Cependant, le taux de désordre mesuré dans le sous-réseau O est toujours supérieur à celui mesuré dans le sous-réseau Zr, même à faible fluence. Pour les autres ions, la variation du taux de désordre maximum du sous-réseau O est également similaire à celle du sous-réseau Zr, la seule différence étant (comme dans le cas du néon) un taux de désordre plus élevé dans le sous-réseau O.

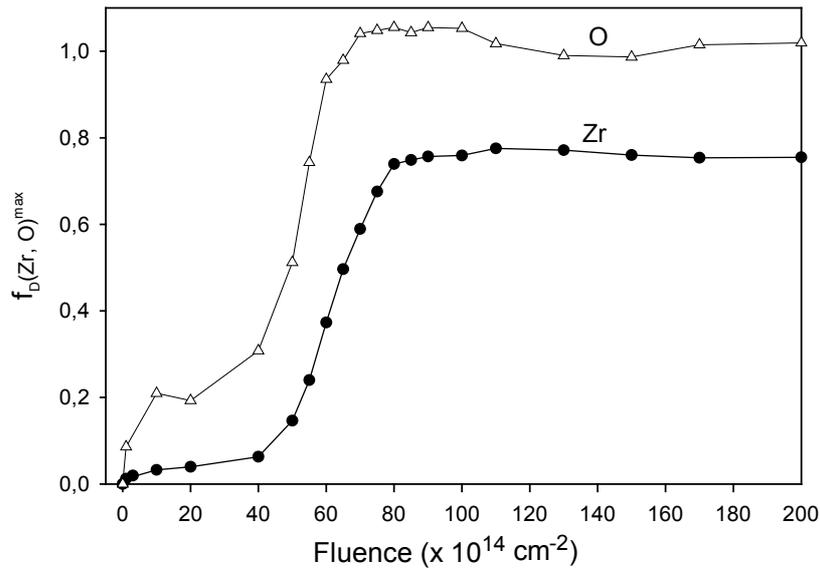


Figure 21 : Taux de désordre mesuré dans les sous-réseaux Zr (cercles fermés) et O (triangles ouverts) en fonction de la fluence d’ions Ne.

Les cinétiques d’endommagement obtenues pour le sous-réseau Zr pour l’ensemble des irradiations réalisées sont représentées sur la figure 22. Ces courbes montrent un comportement similaire pour tous les ions : (i) un premier plateau à faible fluence caractérisé par un faible endommagement ; (ii) une augmentation rapide de f_D à une fluence critique ϕ_c qui dépend fortement de l’ion ; (iii) un second plateau à plus haute fluence. Il est important de noter que la fluence ϕ_c est presque identique pour les irradiations avec les ions Xe et Cs, *i.e.* des ions qui ont des masses atomiques très proches, alors qu’elle augmente quand la masse des ions décroît ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour Xe, $\sim 3 \times 10^{15}$ pour Ar, et $\sim 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour Ne).

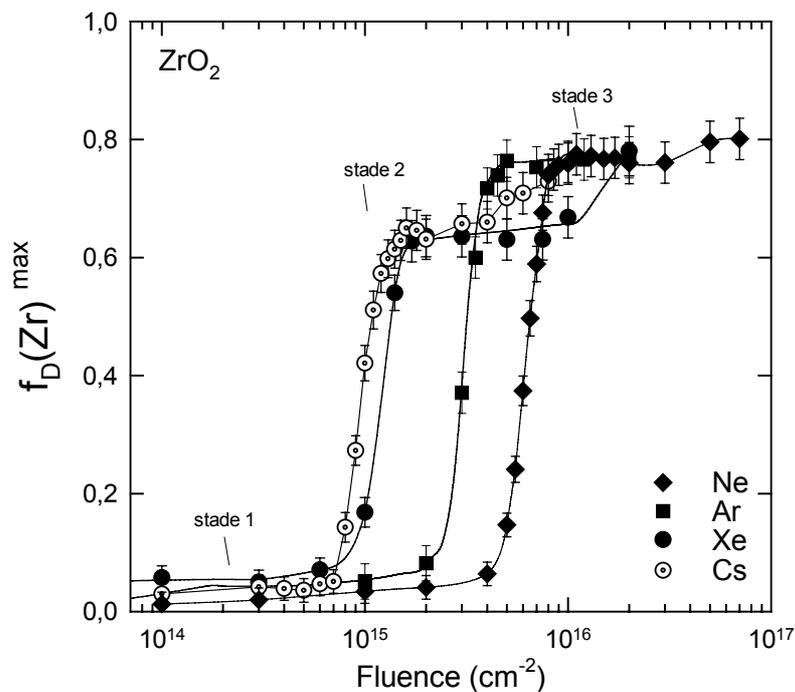


Figure 22 : Taux de désordre dans le sous-réseau Zr en fonction de la fluence d’ions pour toutes les irradiations répertoriées dans le tableau 1.

1.3.2. Résultats des expériences d’absorption optique

Les mesures d’absorption optique montrent (figure 23) la formation d’une large bande d’absorption centrée vers 530 nm et s’étalant de 350 à 800 nm pour des échantillons irradiés avec des ions Xe de 450 keV (fluences de 10^{15} et 10^{16} cm⁻²). On observe que l’intensité de cette bande croît avec la fluence d’irradiation. Afin d’interpréter ces résultats, nous les avons comparés à des résultats antérieurs portant sur l’absorption optique des défauts dans la zircone cubique. Une bande centrée vers 530 nm n’a jamais été observée dans les travaux précédents [8,9]. Une interprétation rigoureuse des propriétés optiques nécessiterait de recourir à des simulations numériques fondées sur la théorie des champs cristallins, ce qui n’a pas été fait dans ce travail. Il faut noter cependant la coloration violette des échantillons, après irradiation, caractéristique de la formation de défauts ponctuels [10].

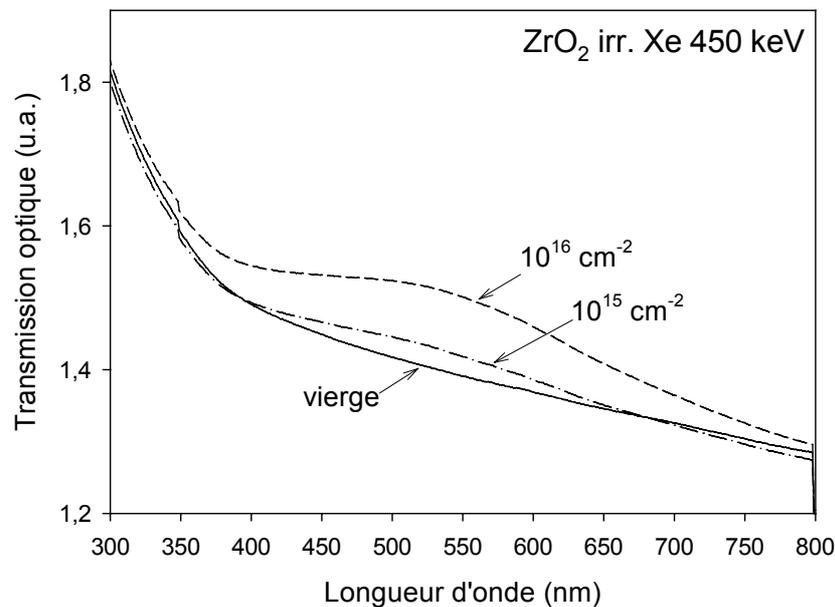


Figure 23 : Bandes d’absorption optique observées sur un monocristal de zircon irradié avec des ions Xe de 450 keV, aux fluences indiquées sur la figure.

1.3.3. Caractérisation des défauts par microscopie électronique à transmission

Des lames minces de zircon ont été irradiées *in situ* à température ambiante avec des ions césium de 70 keV, à des fluences comprises entre 10^{14} et 10^{16} cm⁻². Un flux modéré de 4×10^{12} cm⁻².s⁻¹ a été utilisé pendant l’irradiation afin de limiter le plus possible l’échauffement local de l’échantillon. Au cours de l’expérience, la température globale de l’échantillon est stabilisée à $\pm 2^\circ\text{C}$. Pour l’échantillon vierge et pour chaque fluence d’ions césium, on a enregistré des images en champ clair et en champ sombre, ainsi que des clichés de diffraction électronique. Une étude quantitative du désordre similaire à celle présentée en RBS/C n’a pas pu être faite car les clichés de diffraction n’ont pas été pris à une fluence d’électrons constante, et avec des conditions semblables de diffraction pour le cristal (notamment la zone d’observation n’est pas toujours exactement identique).

A une fluence de 10^{14} cm⁻², aucun amas de défauts dû à l’irradiation n’a été observé, comme on peut le voir sur la figure 24b.

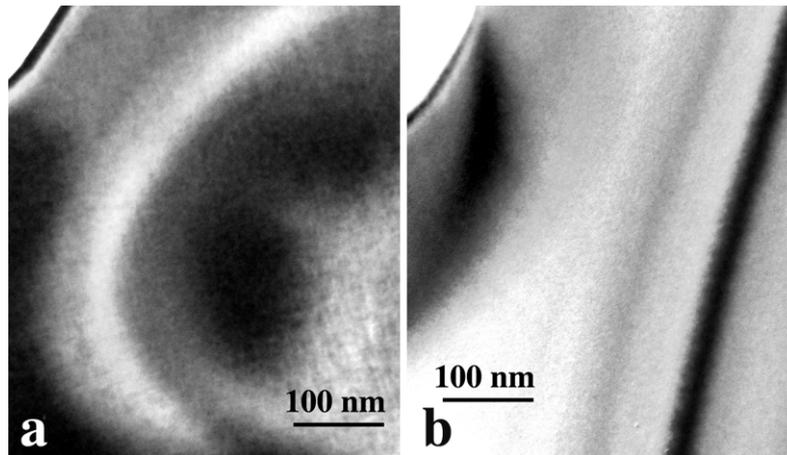


Figure 24 : Images en champ clair de la zircone (a) vierge et (b) irradiée à une fluence de 10^{14} cm^{-2} .

Pour une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, on observe un anneau diffus faible en conditions de diffraction favorables (cf. figure 25). Ces raies de diffusion autour des taches fondamentales de la zircone cubique sont caractéristiques des lacunes d’oxygène dues à la stabilisation par l’yttrium. On observe de plus la présence d’amas de défauts contraints ($\leq 5 \text{ nm}$) sur l’image en champ sombre associée.

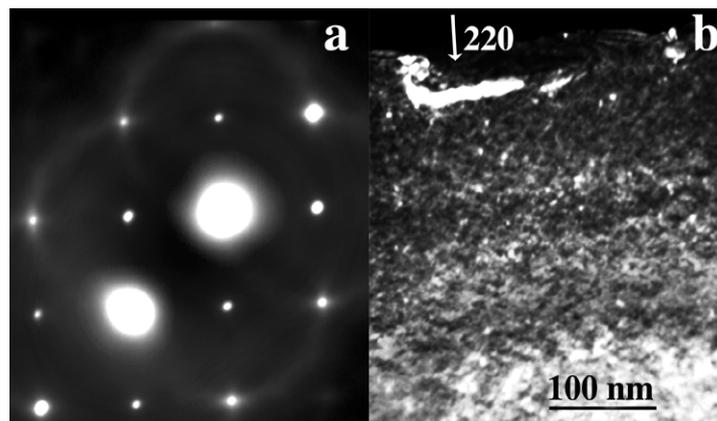


Figure 25 : Cliché de diffraction électronique (a) et champ sombre associé (b) pour la zircone irradiée à une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

La figure 26 montre des images en champ sombre ainsi que des clichés de diffraction électronique pour des fluences d’ions croissantes de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ à 10^{16} cm^{-2} . On constate sur les images en champ sombre que la densité des amas de défauts augmente avec la fluence, ainsi que l’intensité de l’anneau visible sur les clichés de microdiffraction électronique. Pour des fluences supérieures à 10^{15} cm^{-2} , un recouvrement des amas de défauts apparaît, ainsi que des anneaux diffus caractéristiques de la présence de zones très désordonnées.

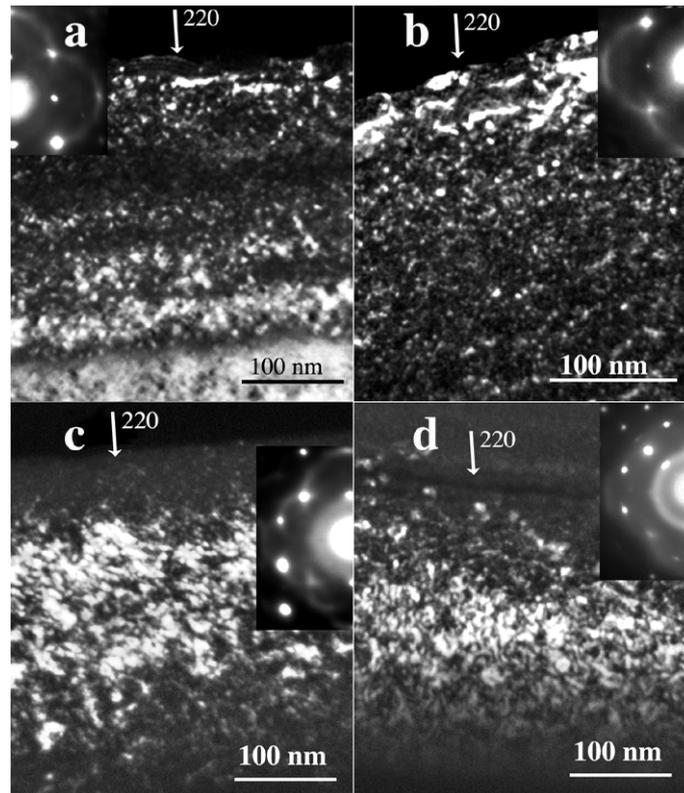


Figure 26 : Champs sombres et clichés de diffraction électronique associés pour des fluences croissantes d’ions Cs implantés dans la zircone (a) $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, (b) 10^{15} cm^{-2} , (c) $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (d) 10^{16} cm^{-2} .

Jusqu’à la fluence finale de 10^{16} cm^{-2} , nous n’avons observé que des nano-amas de défauts dont le nombre croît avec la fluence. Ces nano-amas ne possèdent pas les contrastes caractéristiques des boucles de dislocations (noirs-blancs), mais apparaissent soit totalement blancs, soit totalement noirs, selon leur position sur les franges d’égale épaisseur. Ce comportement est typique d’amas de défauts ne possédant pas d’orientation privilégiée, comme des zones très désordonnées. De plus la présence d’anneaux diffus nous permet de conclure de façon très probable que ces nano-amas sont associés à des zones très désordonnées, de type amorphe contraint.

1.4. Résultats des effets d’irradiation dans le spinelle

Les effets d’irradiation dans le spinelle ont été étudiés uniquement dans le cas des ions Cs, dans le but de corréler ces résultats avec ceux des expériences décrites dans le chapitre 5. L’énergie des ions Cs a été sélectionnée à 150 keV afin de permettre la meilleure analyse de l’endommagement induit par l’irradiation, notamment pour obtenir des signaux caractéristiques des défauts créés dans chaque sous-réseau (Al, Mg et O). La fluence maximale atteinte (10^{16} cm^{-2}) permet d’obtenir une saturation de l’endommagement dans les différents sous-réseaux du spinelle.

La figure 27 présente des spectres de RBS/C enregistrés en direction aléatoire et en direction axiale $\langle 100 \rangle$ sur un monocristal de spinelle, avant et après implantation *in situ* avec des ions Cs d’énergie 150 keV. L’irradiation induit une forte augmentation des rendements de rétrodiffusion sur les éléments Al et Mg (entre les canaux 250-300) et O (vers le canal 170) en

fonction de la fluence d'irradiation pour les spectres enregistrés en direction de canalisation axiale. Cet effet est dû à la création de défauts dans une région de l'échantillon située à faible profondeur.

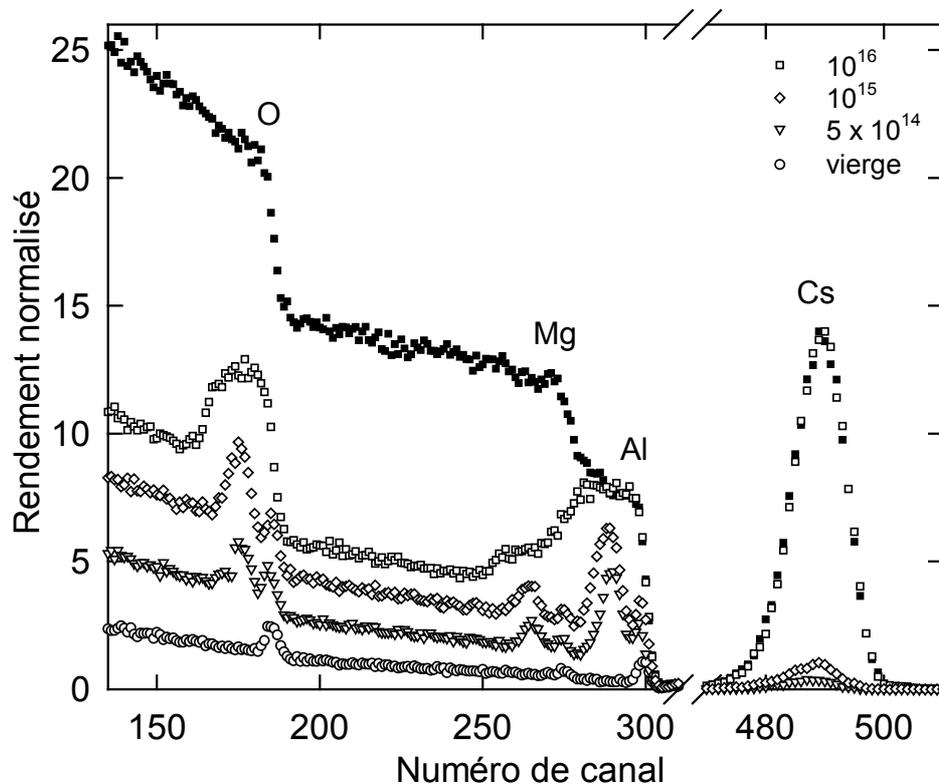


Figure 27 : Spectres RBS enregistrés en directions aléatoire (symboles fermés) et alignée selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) dans le spinelle vierge (cercles) et irradié avec différentes fluences d'ions Cs d'énergie 150 keV.

Les distributions en profondeur du taux de désordre créé dans les sous-réseaux Mg, Al et O par l'irradiation avec les ions Cs ont été extraites à l'aide de la procédure classique décrite dans la section 1.1.2. Ces distributions sont représentées sur la figure 28 pour différentes fluences d'implantation.

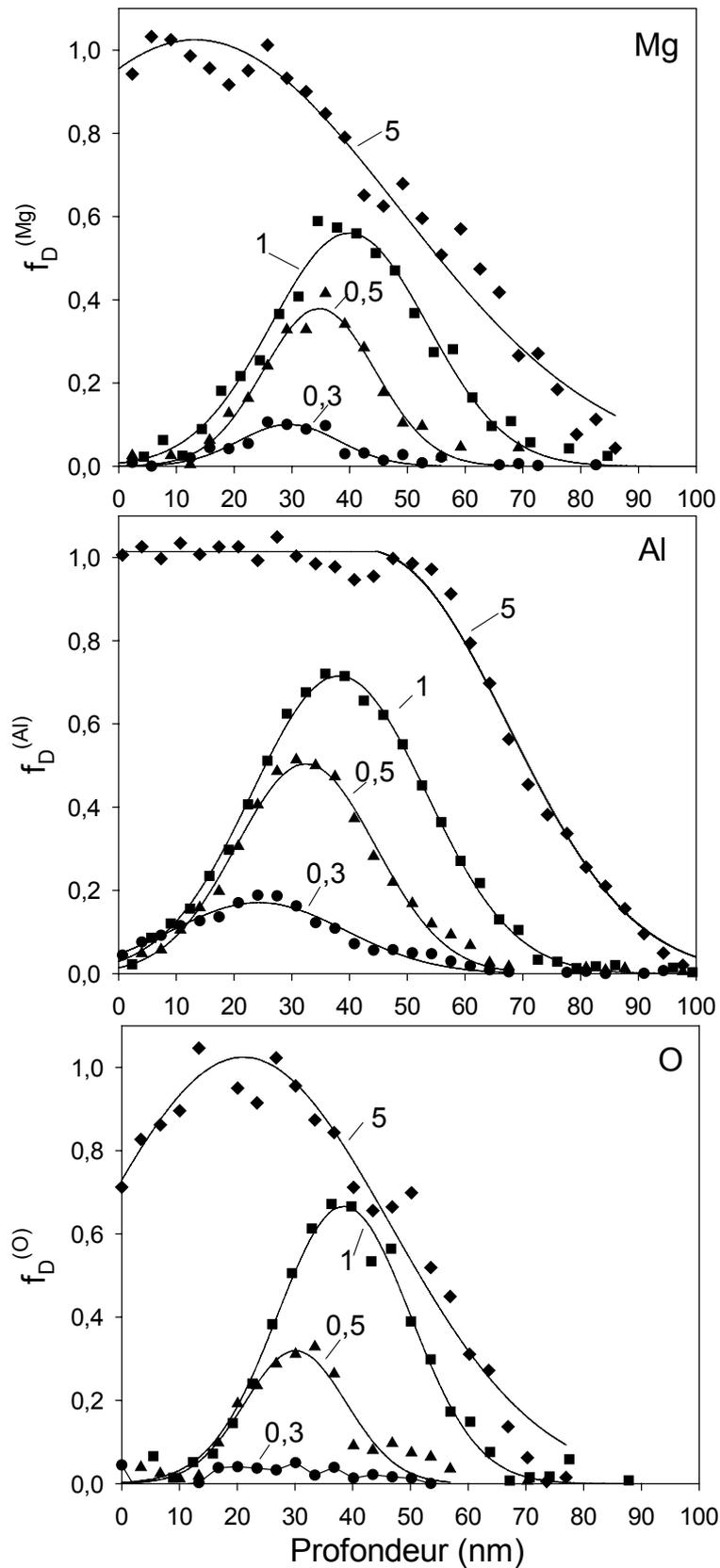


Figure 28 : Distributions en profondeur du taux de désordre créé dans les sous-réseaux Mg, Al et O par irradiation avec des ions Cs d'énergie 150 keV. Les fluences sont indiquées en unité de 10^{15} cm^{-2} .

Les cinétiques d’endommagement obtenues pour les sous-réseaux Mg, Al et O en utilisant les procédures analytiques décrites dans la section 1.1.2. sont présentés sur la figure 29. Comme on l’a vu précédemment, l’analyse du sous-réseau Mg est rendue difficile (particulièrement pour des taux de désordre élevés) du fait de l’interférence entre les signaux correspondant aux sous-réseaux Mg et Al. Seules quelques fluences ont été analysées et sont représentées sur la figure 29 par des triangles. La figure 29 montre qu’on observe un comportement identique pour les sous-réseaux Mg, Al et O. L’ensemble des données représentées sur cette figure montre plusieurs stades : (i) un très faible niveau d’endommagement ($f_D < 0,1$) en-dessous de $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, (ii) une augmentation rapide de l’endommagement sur une faible gamme de fluence, (iii) un plateau en légère augmentation entre 3 et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Il existe cependant un stade supplémentaire au-dessus de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, non observé dans le cas de la zircone, pour lequel les valeurs de f_D sont égales à 1.

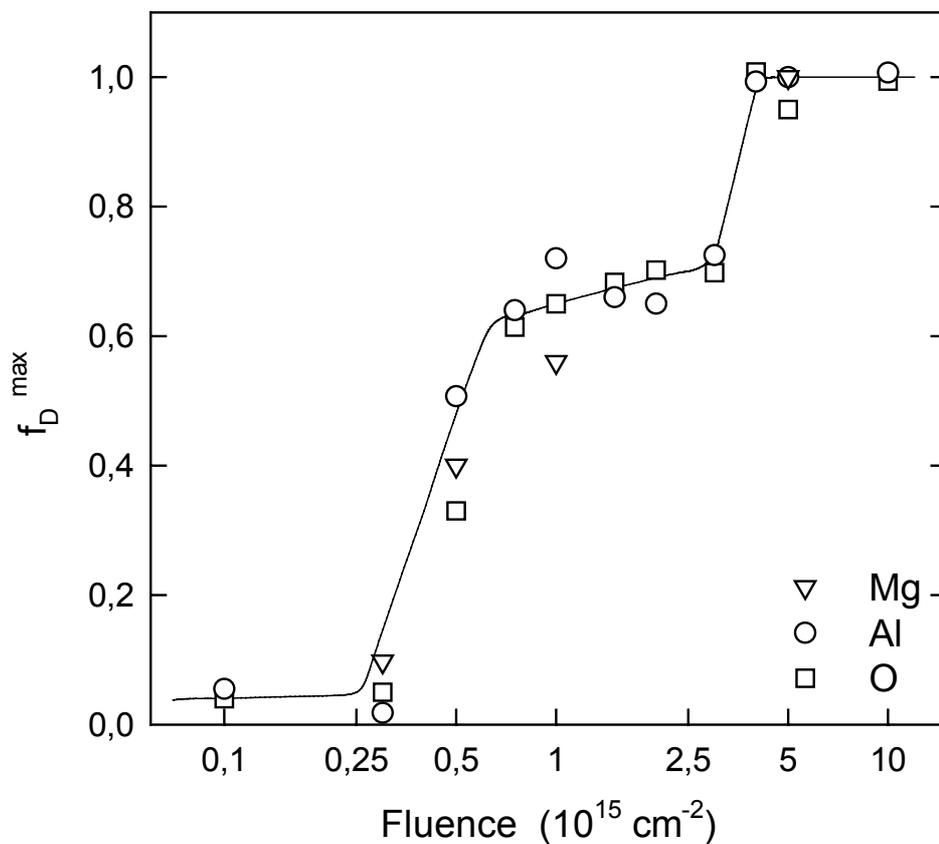


Figure 29 : Taux de désordre f_D dans les sous-réseaux Al et O d’un monocristal de spinelle en fonction de la fluence d’ions Cs.

1.5. Discussion

Les figures 19 et 28 montrent la variation des distributions en profondeur du taux de désordre dans la zirconite et le spinelle en fonction de la fluence d’irradiation. On constate essentiellement une extension de la distribution en profondeur du taux de désordre vers l’intérieur du cristal, avec une saturation du maximum de ces distributions. Certains auteurs ont attribué cette extension en profondeur à un phénomène de migration des défauts induits par l’irradiation.

La figure 30 montre l’évolution du taux de désordre pour trois fluences dans le cas d’une irradiation avec des ions Ne correspondant aux trois stades observés sur la figure 22. Ces distributions en profondeur du taux de désordre obtenues expérimentalement par RBS/C sont comparées aux distributions des atomes déplacés calculées avec le code de calcul SRIM [7]. Pour cela, une unité standard d’évaluation du désordre créé par l’irradiation, le nombre de déplacements par atome de la cible (dpa) a été introduite. Cette analyse est justifiée par le fait que la variation du taux de désordre doit suivre celle du dépôt d’énergie nucléaire, puisque les ions lourds de basse énergie utilisés pour cette étude se ralentissent principalement par collisions élastiques avec les atomes de la cible (cf. chapitre 1). La valeur de l’énergie seuil de déplacement utilisée pour ce calcul est de 40 eV pour les atomes de Zr et O [11,12]. Le calcul SRIM a été réalisé en considérant le détail de chaque cascade de collision. Dans ce mode de calcul, chaque atome de recul est pris en compte jusqu’à ce que son énergie devienne inférieure à la valeur de son énergie seuil de déplacement. Il faut noter que compte tenu du fait que SRIM ne prend pas en compte l’intégralité des phénomènes de relaxation des atomes après la cascade de collision, le nombre d’atomes déplacés donné par le calcul surestime systématiquement le nombre réel obtenu dans l’expérience.

À basse fluence, correspondant au stade 1 de la figure 22, on observe une saturation du taux de désordre à une faible valeur ($\sim 0,05$). La distribution en profondeur du taux de désordre expérimental est en bon accord avec le profil des atomes déplacés calculé avec le code SRIM (figure 30a). Pour des fluences correspondant au stade 2 (environ $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), on observe une augmentation rapide de f_D jusqu’à une valeur de 0,7 (figure 30b). Dans cette gamme de fluences, le profil de défauts expérimental est toujours comparable au profil calculé avec le code SRIM. Ce calcul donne pour le stade 2 une valeur de 3 dpa. À fortes fluences ($> 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), on observe une extension de la distribution du taux de désordre vers la profondeur du cristal (figure 30c). Les calculs SRIM montrent que le front du profil de désordre correspond à la profondeur où la concentration des atomes déplacés dépasse 3 dpa. Un mécanisme d’accumulation des défauts identique est observé pour les autres ions. Il faut noter que le profil de défauts n’évolue pas avec la fluence en direction de la surface. Cette observation peut s’interpréter par le fait que la zone de surface est déplétée en défauts, comme nous le verrons également dans les expériences d’irradiation à haute énergie (cf. paragraphe 2 du chapitre 4).

Notre interprétation est donc sensiblement différente de la littérature puisque nous pouvons reproduire l’ensemble des résultats expérimentaux en considérant que l’élargissement de la distribution en profondeur du taux de désordre est essentiellement due à une accumulation de défauts créés, sans migration de ces derniers.

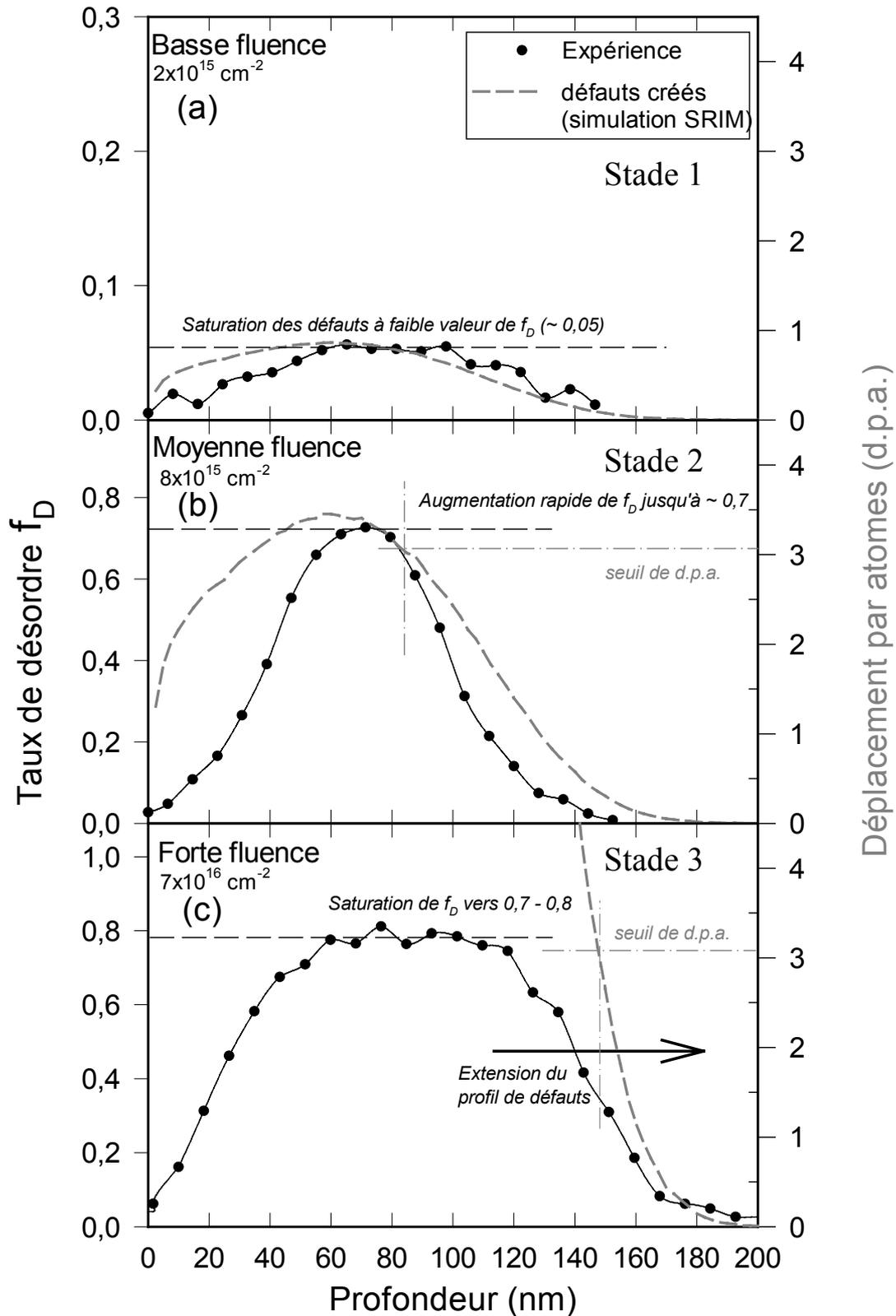


Figure 30 : Comparaison des distributions en profondeur du taux de désordre mesurées par les expériences RBS/C (cercles) et calculées avec le code SRIM (lignes pointillées) dans le cas de la zircone irradiée avec des ions Ne de 80 keV à différentes fluences (a) $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (b) $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (c) $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Pour démontrer la corrélation mise en évidence sur la figure 30 entre l’extension de la distribution en profondeur du taux de désordre expérimental et la distribution en profondeur des atomes déplacés calculée par SRIM, nous avons tracé ces deux paramètres dans le cas des ions Xe, Ne et Cs pour une valeur de 3 dpa (figure 31). L’extension de la distribution en profondeur du taux de désordre expérimental ξ_{exp} est extraite, pour des raisons de simplicité, à la profondeur à laquelle la valeur de f_D est supérieure à 0,6 (saturation du taux de désordre pour les irradiations avec les ions lourds, cf. figure 19), et ξ_{sim} est la profondeur à laquelle le taux de désordre créé par l’irradiation atteint le seuil critique de 3 dpa (transition du stade 2), calculée à partir du code de simulations SRIM. Un très bon accord est obtenu entre ξ_{exp} et ξ_{sim} pour les irradiations avec les différents ions, ce qui indique que l’hypothèse de la migration de défauts n’est pas nécessaire pour rendre compte de l’extension de la distribution en profondeur du taux de désordre observée expérimentalement.

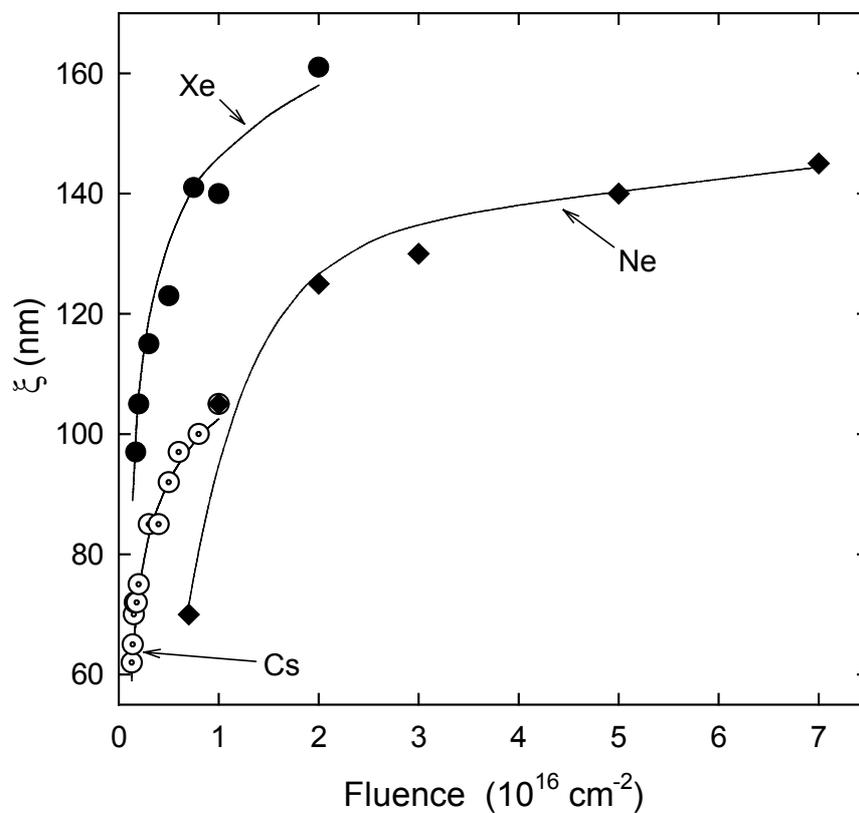


Figure 31 : Epaisseur (ξ) de la couche endommagée en fonction de la fluence d’irradiation pour les ions Ne, Xe et Cs. Les symboles représentent les données expérimentales (fin de la région où f_D dépasse 0,6) et les lignes sont des simulations effectuées à l’aide du code SRIM (profondeur où le taux d’atomes déplacés dépasse 3 dpa).

Le nombre d’atomes déplacés apparaît donc comme le seul paramètre qui contrôle la distribution en profondeur du taux de désordre. Cette observation suggère de retracer les courbes donnant la cinétique de formation du désordre (figure 22) en fonction non plus de la fluence de l’ion mais du nombre d’atomes déplacés (dpa). La figure 32 montre ces courbes renormalisées en abscisse pour l’ensemble des ions utilisés pour les irradiations. L’information essentielle que souligne cette figure est que le nombre de dpa est un paramètre adéquat pour représenter l’augmentation de l’endommagement accumulé dans les

monocristaux de zircone. Aucun effet spécifique (autre que balistique) dû à l’utilisation d’espèces chimiques (telles que le Cs) n’est observé. L’ensemble des données représentées sur cette figure quasi-universelle indique ainsi l’existence de plusieurs stades de création de défauts, quel que soit l’ion avec lequel l’irradiation a été réalisée : (i) un très faible niveau d’endommagement ($f_D^{Zr} < 0,1$) en-dessous de ~ 2 dpa (stade 1), (ii) une augmentation rapide de l’endommagement sur une faible gamme de dpa (stade 2), (iii) un plateau au-dessus de ~ 5 dpa (stade 3). Ces observations sont en accord avec des expériences précédentes de RBS/C réalisées sur la zircone cubique irradiée avec des ions de gaz rares de moyenne énergie [12-14].

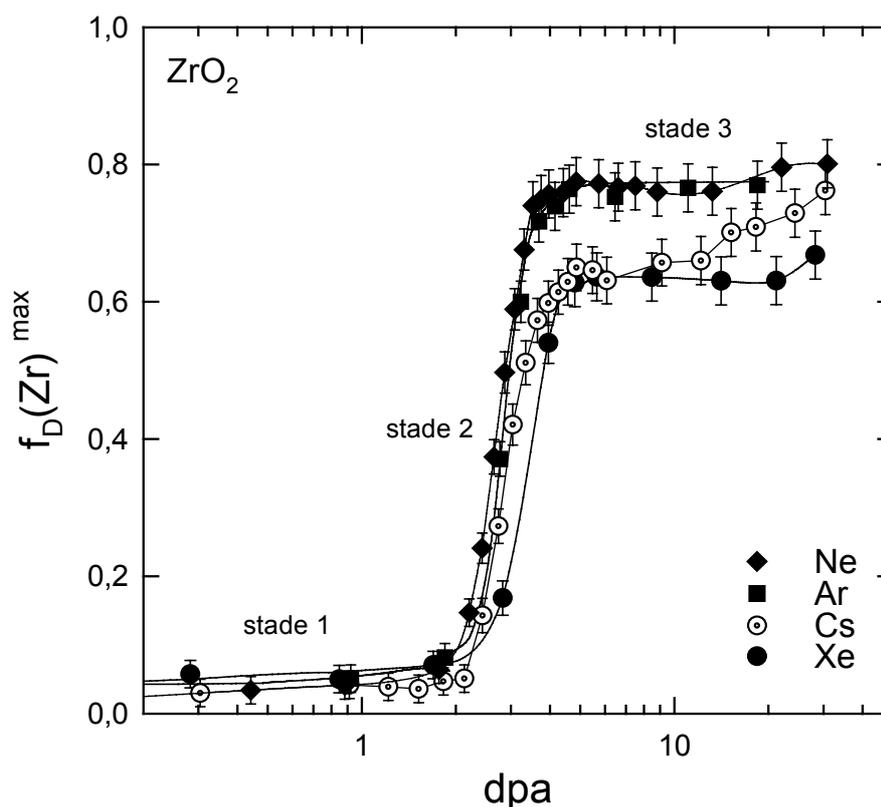


Figure 32 : Taux de désordre dans le sous-réseau Zr d’un monocristal de zircone irradié avec différents ions en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa).

La nature des défauts créés par irradiation à basse énergie dans la zircone a été précédemment observée par des expériences de microscopie électronique à transmission. Ces expériences ont été réalisées avec trois techniques différentes de préparation des lames minces. L.M. Wang *et al.* [15] ont utilisé des échantillons irradiés puis préparés en coupes transverses, ou des échantillons amincis ioniquement. K. Yasuda *et al.* [14] ont préparé des lames minces à partir de poudre d’échantillons massifs, afin d’éviter les défauts pouvant être créés lors de l’amincissement ionique. Chacune de ces techniques possède une spécificité particulière :

- l’utilisation des coupes transverses est limitée à une seule fluence d’irradiation par échantillon
- l’amincissement ionique peut introduire des défauts dans la structure du cristal
- l’utilisation de poudre implique que la forme du matériau étudié n’est pas celle utilisée lors d’expériences autres que la microscopie électronique à transmission (problème des joints de grains), sauf si un grain de poudre est de taille inférieure à $1 \mu\text{m}$, et peut donc être observé entièrement.

K. Yasuda *et al.* [14] ont irradié les lames minces réalisées à partir d'une poudre d'échantillons massifs avec des ions Xe^{2+} d'énergie 350 keV, à température ambiante. Ils ont sélectionné trois fluences d'irradiation (7×10^{13} , 2×10^{14} et $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) correspondant à chaque stade observé en RBS. Ils ont observé la formation d'amas de défauts au premier stade, qui percolent au second stade pour former un réseau de dislocations. Ce réseau est complètement saturé au troisième stade. L.M. Wang *et al.* [15] ont noté la présence de boucles de dislocations à partir d'une fluence de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ d'ions Cs^+ d'énergie 70 keV dans des échantillons préparés par amincissement ionique. La formation d'une région amorphe à une fluence de 10^{17} cm^{-2} a été observée dans les coupes transverses.

Dans notre travail, la préparation des lames minces a été effectuée par amincissement chimique. Des tests d'amincissement ionique ont également été effectués, mais on a observé une déformation de la lame mince dès l'implantation à une fluence de 10^{14} cm^{-2} d'ions césium, qui s'est aggravée à plus haute fluence. Ces résultats nous ont convaincu d'utiliser l'amincissement chimique qui a plusieurs avantages : (i) l'absence de défauts dus à l'amincissement ionique, (ii) une meilleure résistance de la lame mince à l'irradiation.

Nos expériences réalisées sur des échantillons de zircone amincis et irradiés *in situ* avec des ions Cs d'énergie 70 keV ont montré, à partir d'une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, la présence d'amas de défauts, très probablement de type « amorphe » contraint. A plus forte fluence, nous notons seulement une augmentation du nombre de ces nano-amas jusqu'à leur recouvrement à partir de 10^{15} cm^{-2} . Néanmoins, aucune boucle de dislocation n'est observée. La différence avec les résultats obtenus par d'autres auteurs peut être due soit à une technique de préparation de l'échantillon différente, soit à des différences éventuelles de température d'irradiation (pour des fluences élevées), soit aux fluences d'irradiation utilisées (deux fois notre fluence finale pour L.M. Wang).

Des expériences complémentaires ont alors été réalisées hors situ à une fluence de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ dans les conditions de L.M. Wang (lames minces préparées par amincissement ionique (PIPS), implantation aux mêmes flux et température) afin de comprendre les différences observées entre nos résultats et ceux de L.M. Wang. Les clichés de diffraction obtenus pour tous les échantillons irradiés (à l'exception d'un échantillon décrit ci-après) ont montré la présence d'anneaux diffus identiques à ceux observés à une fluence de 10^{16} cm^{-2} dans nos expériences *in situ*. Pour l'échantillon où les anneaux diffus n'ont pas été observés, ceci est dû à un contact thermique déficient entre l'échantillon et son support pendant l'irradiation, responsable d'une élévation de température (nécessairement difficile à chiffrer). Les observations en champ clair ont montré dans ce cas la présence de dislocations, comme mentionnée par L.M. Wang. Ces dislocations sont de plus en plus visibles au cours de recuits *in situ* jusqu'à 700°C. De plus ces recuits montrent l'absence de « recristallisation » de nanocristaux de ZrO_2 , confirmant que l'échantillon n'a pas subi d'amorphisation. La présence de dislocations dans le cas de L.M. Wang est vraisemblablement due à une élévation de la température d'irradiation.

Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus avec la technique RBS/C, nous avons calculé le nombre de dpa correspondant aux irradiations réalisées pour les études en MET *in situ* : une fluence de 10^{14} cm^{-2} pour des ions Cs d'énergie 70 keV correspond à 0,3 dpa. Ainsi, le nombre de dpa calculé pour les expériences MET est égal à 10% près à celui obtenu à la même fluence dans le cas des irradiations avec des ions Cs de 300 keV réalisées pour les expériences RBS/C. Ce résultat autorise une comparaison directe des fluences d'ions utilisées dans les deux types d'expériences. Les observations des expériences de microscopie réalisées à basse fluence montrent une augmentation du nombre d'amas de défauts dans la

structure cristalline quand la fluence augmente. A haute fluence (au-dessus de 10^{15} cm⁻²), un recouvrement de ces amas de défauts se produit. Les résultats de RBS/C montrent la présence de trois stades différents (cf. figure 22) à basse, moyenne et haute fluence. On peut donc conclure que le stade 1 observé en RBS/C à faible fluence d’irradiation correspond à la formation d’amas de défauts isolés, et que le stade 3 observé aux fortes fluences correspond à une situation où les amas de défauts se recouvrent. Le stade 2, caractérisant la transition entre ces deux stades, semble être cependant trop brusque pour être expliqué uniquement par la percolation des amas de défauts. Ainsi, il est possible que, quand la densité des amas de défauts augmente (à la fin du stade 1), les contraintes dues à l’incorporation des atomes de Cs dans la structure cristalline de la zircone, ainsi que le gonflement du volume des amas de défauts cumulé avec la dégradation de la structure (causée par la présence des amas), résultent en une perte brutale de la cristallinité de la matrice. Le processus de percolation serait donc amplifié par l’effondrement de l’organisation à longue distance de la structure de la zircone. L’interaction de ces deux processus (percolation et effondrement de la structure) produirait l’augmentation rapide du rendement de rétrodiffusion visible au stade 2. La structure de la zircone au stade 3 pourrait donc être décrite par des zones cristallines dans une matrice très désordonnée. De telles zones désordonnées non contraintes ne sont pas visibles par microscopie électronique à transmission. Il est important de noter que les expériences RBS/C et MET sont complémentaires, car la technique RBS/C a permis de quantifier le taux de désordre créé par l’irradiation, alors que l’identification des défauts a été réalisée par microscopie électronique à transmission *in situ*.

Les résultats de microscopie électronique à transmission *in situ* complètent ceux obtenus dans la littérature en présentant l’évolution détaillée de la formation d’amas de défauts en fonction de la fluence d’irradiation. Il aurait été intéressant d’observer ces amas de défauts à basse concentration en microscopie à haute résolution afin de confirmer la nature des zones très désordonnées associées aux amas. Compte-tenu de la résolution du microscope du CSNSM, ces études n’étaient pas envisageables pendant l’expérience *in situ*.

Dans le cas du spinelle, la représentation de f_D en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) induits par l’irradiation est montrée sur la figure 33. Le nombre de dpa a également été calculé au maximum de la distribution en profondeur des défauts (cf. figure 28) à l’aide du code SRIM [7]. La valeur de l’énergie seuil de déplacement utilisée était pour ce calcul de 30 eV pour les atomes de Mg et Al, et de 60 eV pour les atomes d’O [16, 17]. Comme pour la zircone, l’ensemble des données représentées sur cette figure indique l’existence de plusieurs stades de création de défauts : (i) un très faible niveau d’endommagement ($f_D^{Zr} < 0,1$) en-dessous de $\sim 0,6$ dpa (stade 1), (ii) une augmentation rapide de l’endommagement sur une faible gamme de dpa (stade 2), (iii) un plateau au-dessus de ~ 2 dpa (stade 3). On observe cependant un stade supplémentaire par rapport au cas de la zircone, au-dessus de ~ 10 dpa, pour lequel les valeurs de f_D sont égales à 1. La signification de ce stade où le cristal apparaît fortement désordonné n’est pas accessible par des expériences de canalisation seules. La conclusion que ces expériences permettent de tirer est que la structure des monocristaux obtenue à ce stade ultime d’irradiation est soit amorphe, soit polycristalline (due par exemple à un phénomène de polyгонisation déjà observé dans UO₂ irradié) [18].

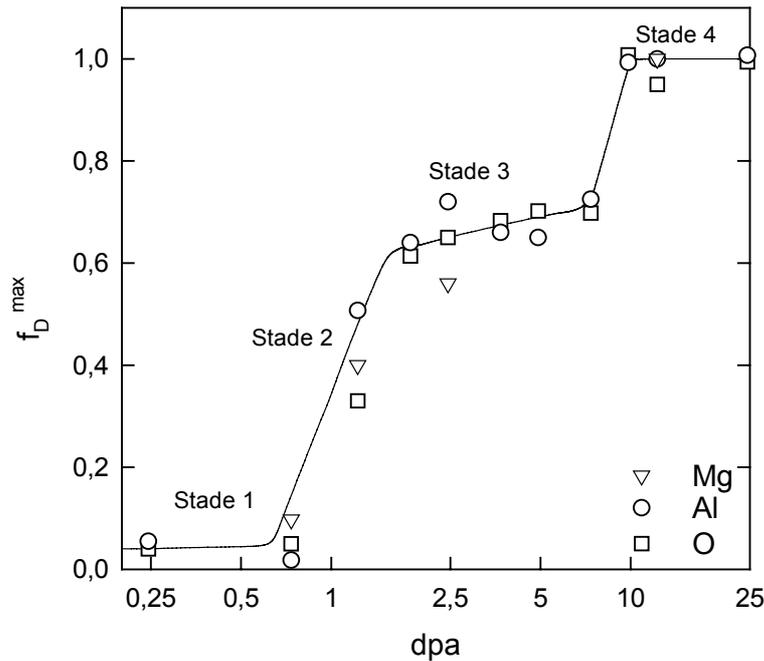


Figure 33 : Taux de désordre dans les différents sous-réseaux d’un monocristal de spinelle irradié avec des ions Cs en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa).

2. Effets d’irradiation à haute énergie

Pour simuler les effets d’irradiation des fragments de fission dans la zirconie et le spinelle, nous avons utilisé des ions lourds de grande énergie, dans la gamme 70 MeV - 1 GeV, délivrés par différents accélérateurs. Toutes les irradiations ont été réalisées à température ambiante. Nous avons adopté la démarche expérimentale suivante : mesurer l’endommagement créé par des ions de haute énergie en fonction de (i) la fluence d’ions dans le cas d’une irradiation avec un ion donné (xénon), et (ii) du pouvoir d’arrêt électronique $(dE/dx)_e$ dans le cas d’irradiations avec des ions de différentes masses.

Les échantillons ont été caractérisés par RBS et canalisation hors situ avec l’accélérateur ARAMIS. L’analyse par RBS/C des défauts créés par irradiation à haute énergie est délicate. En effet, la procédure utilisée pour les irradiations à basse énergie, décrite dans la première partie de ce chapitre, n’est utilisable que dans le cas où la profondeur analysée est plus grande que l’épaisseur de la région endommagée, c’est-à-dire pour des régions endommagées d’épaisseur inférieure au micromètre. Or, dans le cas de cristaux irradiés avec des ions lourds de haute énergie, l’épaisseur des couches endommagées atteint souvent quelques dizaines de micromètres, empêchant l’observation d’une bosse de décanalisation dans les spectres alignés. Une analyse élémentaire employée par la plupart des auteurs pour évaluer le taux de désordre induit par ce type d’irradiation est d’utiliser le paramètre χ_{\min} (égal au rapport des nombres de coups enregistrés dans le spectre aligné et dans le spectre enregistré en direction aléatoire dans une fenêtre en énergie située derrière le pic de surface). Cependant, cette évaluation donne uniquement une analyse semi-quantitative du désordre, et peut même conduire à des résultats erronés dans le cas de distributions de défauts non uniformes. Nous avons donc utilisé la méthode d’analyse basée sur les simulations numériques, validée dans la section 1 de ce chapitre, pour mesurer le profil de défauts créés et interpréter les résultats obtenus.

2.1. Analyse du désordre par simulation numérique

2.1.1. Cas de la zirconne

Les spectres RBS/C enregistrés en directions aléatoire et selon l’axe $\langle 100 \rangle$ sur la zirconne irradiée avec des ions de haute énergie ont été reproduits en utilisant le code de simulations numériques McChasy, décrit dans le chapitre 3. Les détails des paramètres physiques introduits dans les simulations utilisées ont été décrits dans la première partie de ce chapitre. Bien que différents types de défauts puissent être introduits comme paramètres initiaux dans le code McChasy, les simulations des spectres RBS/C enregistrés sur les monocristaux irradiés à haute énergie ont été faites, pour des raisons de simplicité, en considérant une configuration particulière de défauts : des atomes déplacés aléatoirement, aussi bien dans le sous-réseau anionique que cationique. L’utilisation d’options plus avancées pour la simulation d’autres configurations de défauts demanderait des analyses complémentaires avec des techniques appropriées pour déterminer la nature exacte des réarrangements atomiques induits par l’irradiation. Les paramètres ajustables qui influencent les simulations des spectres alignés enregistrés sur des monocristaux irradiés sont les fractions d’atomes déplacés dans les deux sous-réseaux de la zirconne, notées respectivement f_D^{Zr} et f_D^O pour Zr et O. Ces paramètres peuvent varier selon la profondeur analysée, de sorte que les simulations sont effectuées en découpant le cristal en tranches de profondeurs croissantes (cf. tableau 2). La valeur de f_D^{Zr} est accessible sur toute la profondeur analysée, alors que la valeur absolue de f_D^O ne peut être déterminée qu’à la profondeur de la résonance (t_r) puisque l’amplitude du pic de rétrodiffusion résonante sur l’oxygène dépend du désordre créé à cette profondeur. Une fois fixées les valeurs de f_D^{Zr} et f_D^O à t_r , on fait l’hypothèse que le rapport f_D^{Zr}/f_D^O est constant sur toute l’épaisseur analysée et on ajuste les valeurs des paramètres à chaque profondeur. Le tableau 2 donne la valeur des fractions f_D^{Zr} et f_D^O qui fournissent le meilleur ajustement du spectre expérimental dans le cas de l’irradiation avec des ions Xe à une fluence de 10^{13} cm^{-2} (cf. figure 34). Il indique que la concentration de défauts augmente avec la profondeur pour se stabiliser à partir de 500 nm. Le rapport f_D^{Zr}/f_D^O est de l’ordre de 0,27 pour cette fluence d’irradiation. L’effet d’un changement des valeurs des paramètres f_D^{Zr} et f_D^O sur le spectre simulé est illustré sur la figure 34. On voit qu’une modification de l’ordre de 20% de ces valeurs induit un changement important du taux de rétrodiffusion en canalisation axiale, qui entraîne un mauvais ajustement des données expérimentales.

Sous-couches (nm)	f_D^{Zr}	f_D^O
0-40	0,045	0,170
40-100	0,040	0,150
100-200	0,055	0,200
200-300	0,070	0,260
300-400	0,080	0,300
400-500	0,085	0,320
500-2200	0,095	0,355

Tableau 2 : Valeurs de f_D^{Zr} et f_D^O déduites de l’ajustement du spectre RBS enregistré sur un monocristal de zirconne irradié avec des ions Xe à une fluence de 10^{13} cm^{-2} .

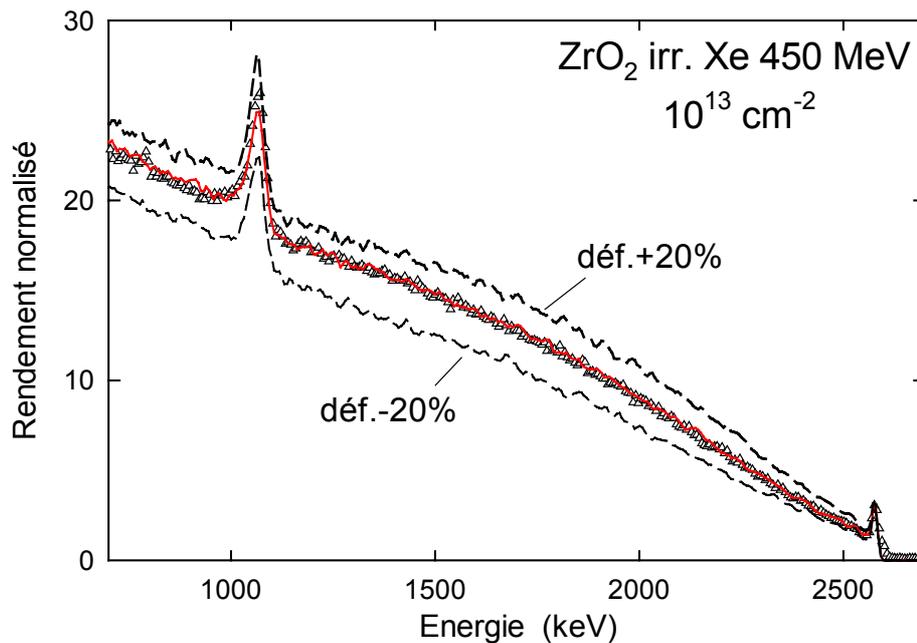


Figure 34 : Effet d’un changement des valeurs des paramètres f_D^{Zr} et f_D^O sur la simulation du spectre RBS enregistré en direction de canalisation axiale selon l’axe $\langle 100 \rangle$ sur un cristal de zirconne irradié avec des ions Xe de 450 MeV à une fluence de 10^{13} cm^{-2} . La ligne continue indique la simulation effectuée avec les valeurs de f_D^{Zr} et f_D^O du tableau 1. Les lignes pointillées sont des simulations effectuées en augmentant ou diminuant ces valeurs de 20%.

2.1.2. Cas du spinelle

On a vu dans la section 1.1.2. que l’analyse de l’endommagement du spinelle irradié avec des ions de basse énergie par la méthode classique est difficile à cause de l’interférence des signaux Mg et Al. A haute énergie, une telle analyse est totalement impossible, de sorte que le recours aux simulations numériques s’avère indispensable.

Trois paramètres ajustables influencent les simulations des spectres alignés enregistrés sur des monocristaux irradiés : les fractions d’atomes déplacés de manière aléatoire dans les trois sous-réseaux du spinelle, notées respectivement f_D^{Mg} , f_D^{Al} , f_D^O pour Mg, Al et O. Ces trois paramètres peuvent varier selon la profondeur analysée, de sorte que les simulations ont été effectuées comme dans le cas de la zirconne en découpant le cristal en tranches de profondeur croissantes. Cependant, pour simplifier l’analyse et réduire le nombre de paramètres nécessaire à un bon ajustement des données expérimentales, on a émis l’hypothèse supplémentaire, étayée par les résultats obtenus à basse énergie (cf. section 1), que les valeurs de ces fractions d’atomes déplacés sont égales dans les trois sous-réseaux à une profondeur donnée. Le tableau 3 donne les valeurs de f_D qui fournissent le meilleur ajustement du spectre expérimental dans le cas de l’irradiation avec des ions Xe à une fluence de $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Comme pour la zirconne, une modification de 20% de ces valeurs induit un changement important du taux de rétrodiffusion en canalisation axiale, qui entraîne un mauvais ajustement des données expérimentales (cf. figure 35).

Sous-couches (nm)	f_D
0-3	1
3-10	0,125
10-20	0,145
20-30	0,165
30-40	0,195
40-50	0,235
50-60	0,275
60-70	0,315
70-80	0,355
80-90	0,375
90-100	0,395
100-200	0,415
200-300	0,435
300-400	0,465
400-1100	0,495

Tableau 3 : Valeurs de f_D déduites de l’ajustement du spectre RBS enregistré sur un monocristal de zircon irradié avec des ions Xe à une fluence de $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

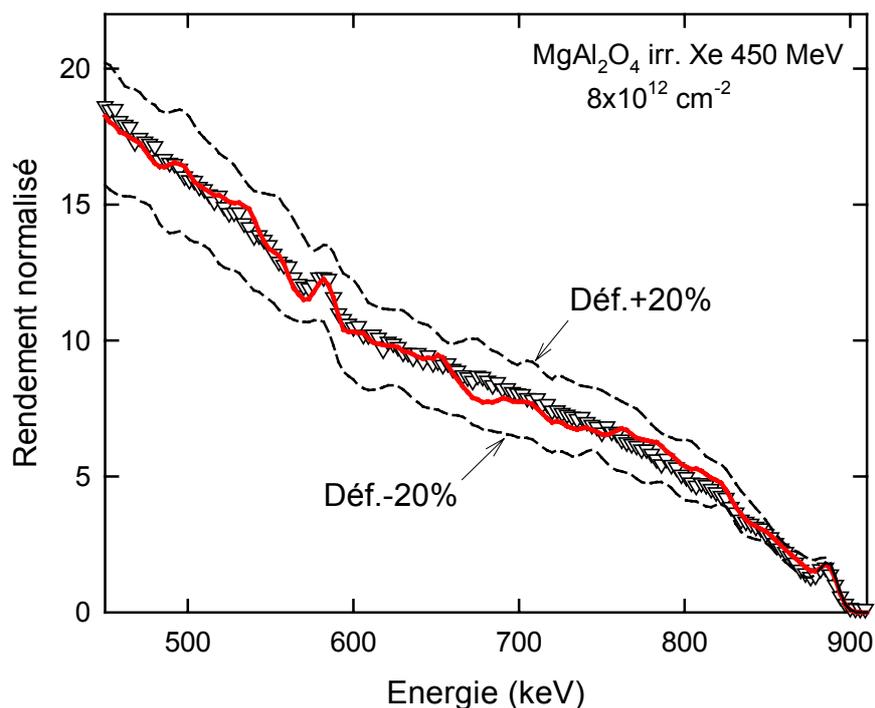


Figure 35 : Effet d’un changement des valeurs du paramètre f_D sur la simulation du spectre RBS enregistré en direction de canalisation axiale selon l’axe $\langle 100 \rangle$ sur un cristal de spinelle irradié avec des ions Xe de 450 MeV à une fluence de $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. La ligne continue indique la simulation effectuée avec les valeurs de f_D du tableau 2. Les lignes pointillées sont des simulations effectuées en augmentant ou diminuant ces valeurs de 20%.

2.2. Résultats des effets d’irradiation dans la zirconne

Le tableau 4 indique les conditions expérimentales utilisées lors des irradiations à haute énergie dans la zirconne. Les valeurs de la troisième colonne donnent la perte d’énergie linéique moyenne par excitation électronique $(dE/dx)_e$ dans la région analysée par RBS (de la surface à une profondeur inférieure à 3 μm).

ion	énergie MeV	$(dE/dx)_e$ $\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$	fluence maximale cm^{-2}	accélérateur
^{20}Ne	70	2,9	10^{15}	CyclotronVarsovie
^{40}Ar	100	7,9	10^{16}	CyclotronVarsovie
^{84}Kr	732	15,1	10^{14}	Ganil Caen
^{129}Xe	450	29,5	2×10^{14}	ISL Berlin
^{208}Pb	931	45,8	10^{14}	Ganil Caen

Tableau 4 : Irradiations réalisées à haute énergie dans la zirconne.

La figure 36 présente les spectres RBS/C enregistrés en directions aléatoire et alignée selon l’axe $\langle 100 \rangle$ sur des monocristaux de zirconne irradiés avec des fluences croissantes d’ions Xe d’énergie 450 MeV. Une augmentation continue du taux de rétrodiffusion est observée dans les spectres alignés pour une gamme de fluences comprises entre 10^{13} et 5×10^{13} cm^{-2} , suivie par une saturation aux fluences supérieures. Puisque, même à la plus grande fluence utilisée, le rendement du spectre aligné n’atteint pas celui du spectre random, on peut conclure à l’absence d’amorphisation des monocristaux de zirconne irradiés dans ces conditions. Les résultats de l’ensemble des simulations effectuées dans le cas de la zirconne irradiée avec des ions Xe de 450 MeV sont représentés par des lignes continues sur la figure 36. Cette figure montre que les simulations reproduisent parfaitement les spectres expérimentaux à toute fluence.

La figure 37 présente les spectres RBS/C enregistrés sur des monocristaux de zirconne irradiés avec les ions indiqués dans le tableau 4 pour une fluence de 10^{14} cm^{-2} . On observe pour les spectres alignés une augmentation du taux de rétrodiffusion avec la masse de l’ion, et donc avec la perte d’énergie linéique par excitation électronique. Là encore, aucune amorphisation des monocristaux de zirconne n’est observée. Les résultats des simulations effectuées dans le cas de la zirconne irradiée avec différents ions de grande énergie à une fluence de 10^{14} cm^{-2} sont représentés par des lignes continues sur cette figure. Ici encore, les simulations reproduisent les spectres expérimentaux de manière satisfaisante.

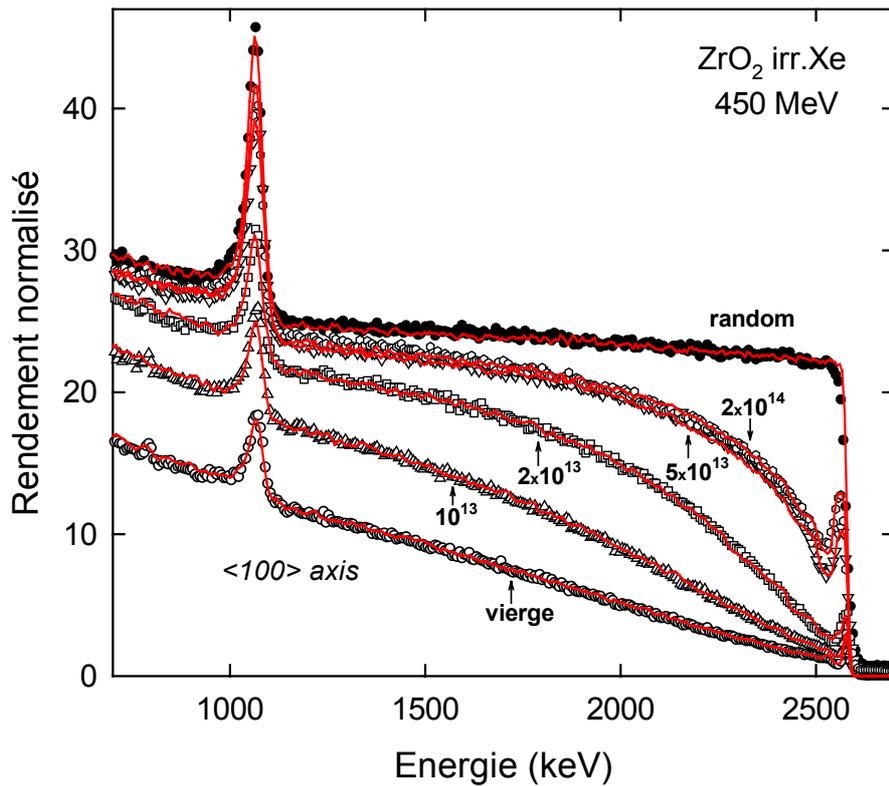


Figure 36 : Simulations numériques (lignes continues) des spectres RBS enregistrés sur les échantillons irradiés avec des ions Xe de 450 MeV (symboles fermés : direction aléatoire, symboles ouverts : axe <100>).

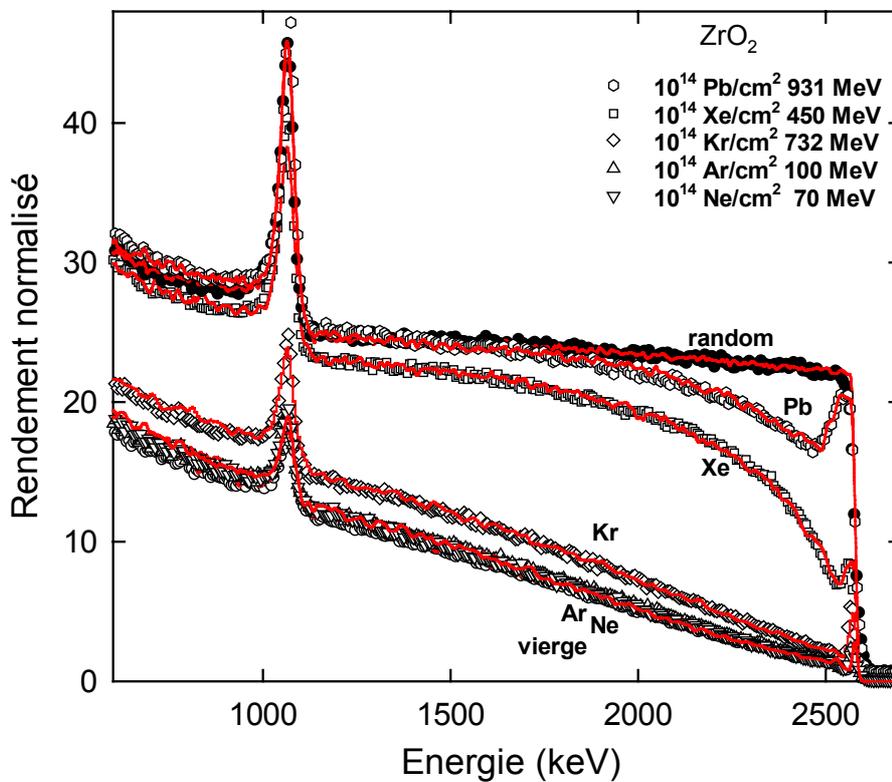


Figure 37 : Simulations numériques (lignes continues) des spectres RBS enregistrés sur les échantillons irradiés avec les différents ions à une fluence de 10^{14} cm^{-2} (symboles fermés : direction aléatoire, symboles ouverts : axe <100>).

Les ajustements des spectres expérimentaux enregistrés en direction de canalisation axiale avec les simulations numériques, présentés dans les figures 36 et 37, permettent de déterminer les distributions en profondeur des fractions d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Zr et O (un exemple est donné dans le tableau 2). Ces distributions sont présentées sur la figure 38 pour les irradiations avec des ions Xe à différentes fluences, et sur la figure 39 pour les irradiations avec les autres ions à une fluence de 10^{14} cm⁻². Toutes les courbes montrent une faible concentration de défauts dans la région proche de la surface, qui augmente avec la profondeur, jusqu’à une valeur stable pour une profondeur supérieure à 500 nm environ. En outre, la concentration maximale de défauts est toujours supérieure dans le sous-réseau O par rapport à celle du sous-réseau Zr. En fait, le rapport f_D^{Zr}/f_D^O varie de 0,22 pour un cristal vierge jusqu’à une valeur de 0,45 pour un cristal fortement endommagé. Il est à noter que la présence d’une couche de surface avec une faible concentration de défauts ne peut pas être attribuée à une diminution de la production de défauts car le pouvoir d’arrêt électronique induit par les ions Xe incidents est à peu près constant sur toute la zone analysée. Dans le cas de l’irradiation avec des ions Xe, la valeur de f_D à une profondeur supérieure à 500 nm augmente avec la fluence d’ions, avec une saturation à une fluence de 5×10^{13} cm⁻². Dans le cas des autres irradiations, on note une forte augmentation de f_D entre les ions Kr et les ions Pb, ce qui suggère l’existence d’un seuil en $(dE/dx)_e$ au-dessus duquel le cristal s’endommage fortement.

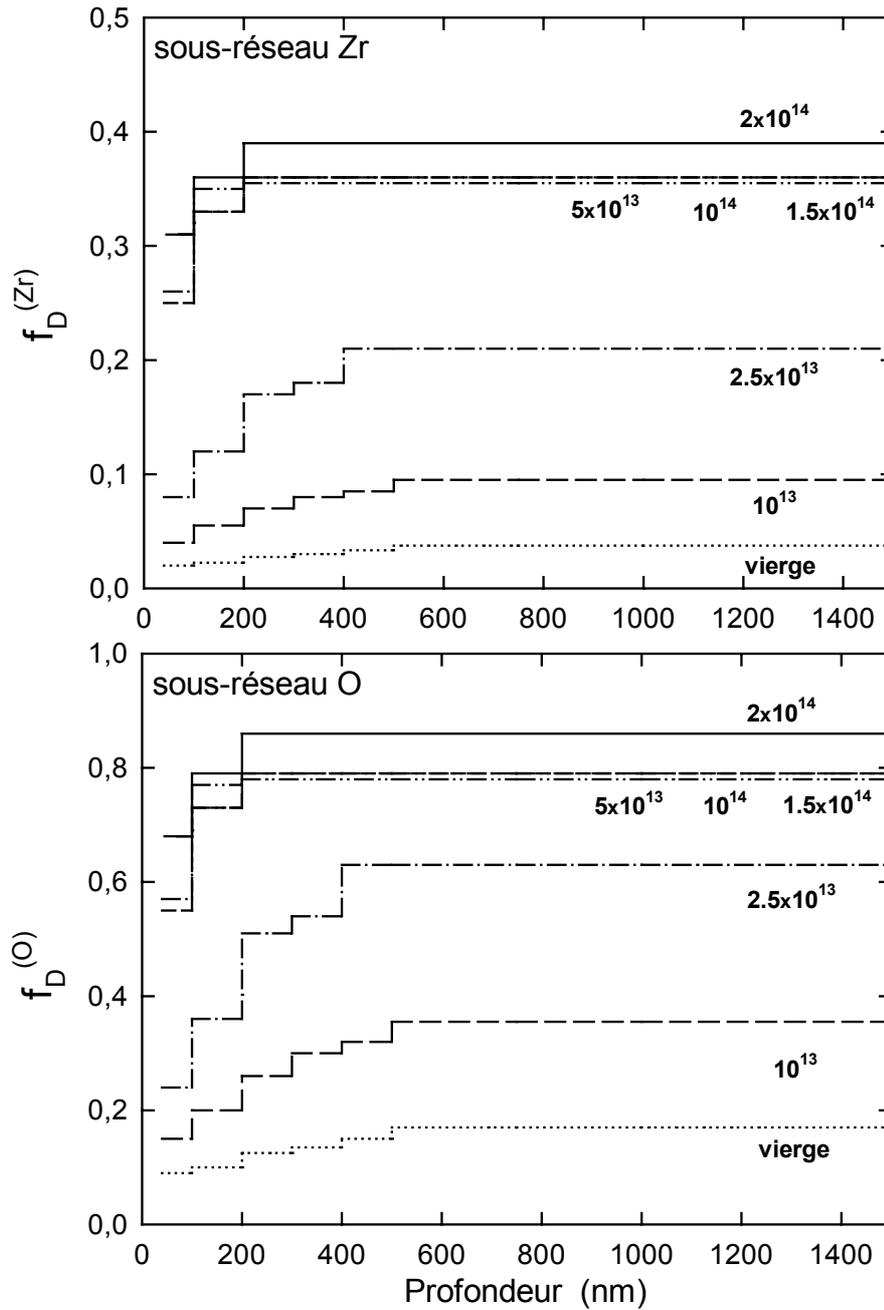


Figure 38 : Distributions en profondeur de la fraction d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Zr et O, extraites des simulations numériques des spectres RBS, pour des irradiations avec des ions Xe de 450 MeV à différentes fluences (indiquées en cm^{-2}).

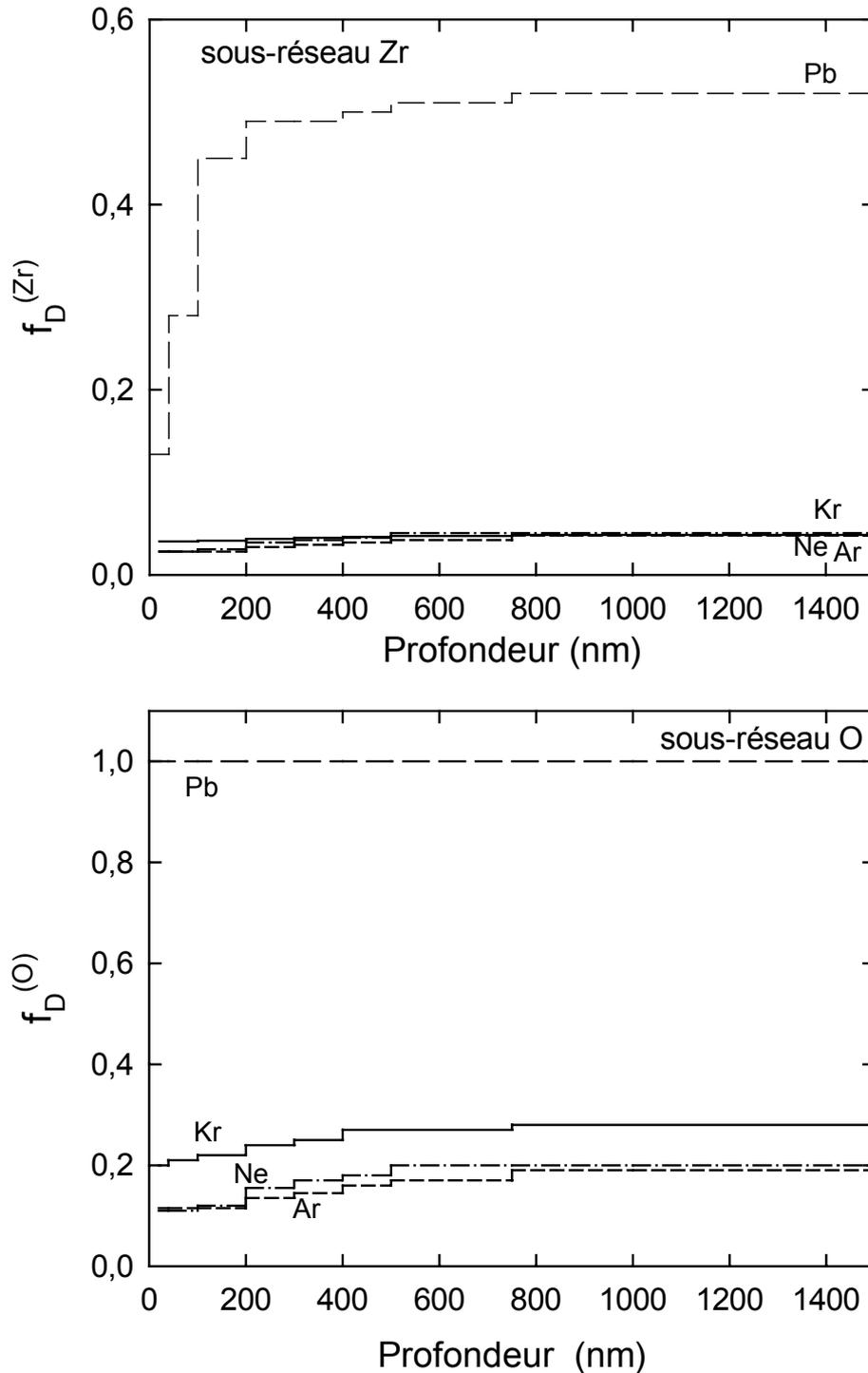


Figure 39 : Distributions en profondeur de la fraction d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Zr et O, extraites de simulations numériques des spectres RBS, pour les irradiations avec les différents ions à une fluence de 10^{14} cm^{-2} .

A partir des courbes de distributions en profondeur des défauts présentées dans les figures 38 et 39, on peut déterminer des cinétiques d’endommagement, définies comme la variation du désordre dans les différents sous-réseaux en fonction de la fluence d’ions pour une irradiation avec un type d’ion donné. Dans notre cas, une telle analyse n’a pu être faite que dans le cas des irradiations avec des ions Xe pour lesquelles un nombre de fluences

suffisant a été utilisé (cf. figure 40). Il est à noter que les points de cette figure représentent les valeurs de f_D à saturation $f_D^{(sat)}$ données dans la figure 38. Ces valeurs de $f_D^{(sat)}$ ont été normalisées pour s’affranchir de l’endommagement du cristal vierge (c’est-à-dire non dû à l’irradiation avec les ions Xe) de la façon suivante :

$$(4.1) \quad f_D^{(sat)} = \frac{f_D(x) - f_D(x)_0}{1 - f_D(x)_0}$$

où $f_D(x)_0$ est la fraction d’atomes déplacés dans le cristal vierge et où l’indice x représente soit le sous-réseau Zr, soit le sous-réseau O.

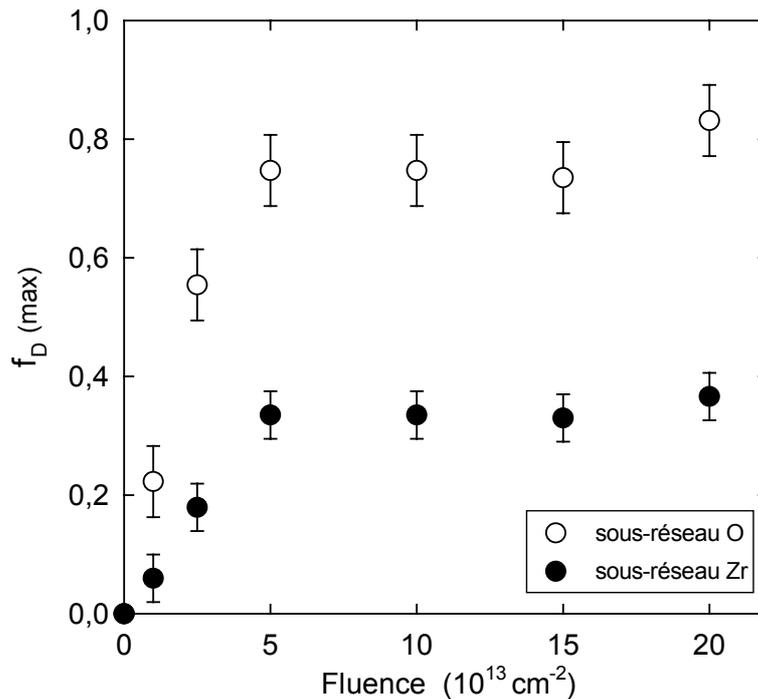


Figure 40 : Valeur maximale de la fraction d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Zr et O de monocristaux de zircon en fonction de la fluence pour des irradiations avec des ions Xe de 450 MeV.

2.3. Résultats des effets d’irradiation dans le spinelle

Une étude similaire a été réalisée dans le spinelle. L’endommagement a été mesuré en fonction de la fluence d’ions pour des irradiations avec des ions Xe, et en fonction du pouvoir d’arrêt électronique $(dE/dx)_e$ pour des irradiations avec des ions de masses différentes. Le tableau 5 récapitule les expériences réalisées.

ion	Énergie (MeV)	$(dE/dx)_e$ en keV.nm^{-1}	fluence maximale (cm^{-2})	accélérateur
^{20}Ne	70	2,4	10^{15}	CyclotronVarsovie
^{40}Ar	100	6,6	10^{16}	CyclotronVarsovie
^{84}Kr	732	11,8	10^{14}	Ganil Caen
^{129}Xe	450	24,5	2×10^{14}	ISL Berlin
^{208}Pb	931	37,0	10^{14}	Ganil Caen

Tableau 5 : Irradiations réalisées à haute énergie dans le spinelle

Les spectres RBS/C enregistrés en directions aléatoire et alignée selon l’axe $\langle 100 \rangle$ sur des monocristaux de spinelle irradiés avec différentes fluences d’ions Xe d’énergie 450 MeV sont présentés sur la figure 41. Les spectres enregistrés pour des fluences de 5×10^{13} et 2×10^{14} cm^{-2} ne sont pas montrés sur cette figure car ils sont totalement similaires au spectre enregistré en direction aléatoire. Comme dans le cas de la zircone, l’endommagement augmente avec la fluence d’ions jusqu’à une fluence de 5×10^{13} cm^{-2} . Toutefois, contrairement à la zircone, un désordre total, du point de vue de la canalisation, est obtenu à cette fluence. Les résultats des simulations numériques des spectres RBS/C sont représentés sur la figure 41 dans le cas des irradiations avec des ions Xe. On peut noter que la simulation du spectre enregistré en direction aléatoire n’est pas très bonne pour le sous-réseau O, à cause de l’imprécision des données sur les valeurs de la section efficace de rétrodiffusion à basse énergie (< 600 keV). Par contre, les spectres alignés sont bien ajustés et il n’est donc pas nécessaire de lever l’hypothèse l’égalité des valeurs de f_D dans les trois sous-réseaux.

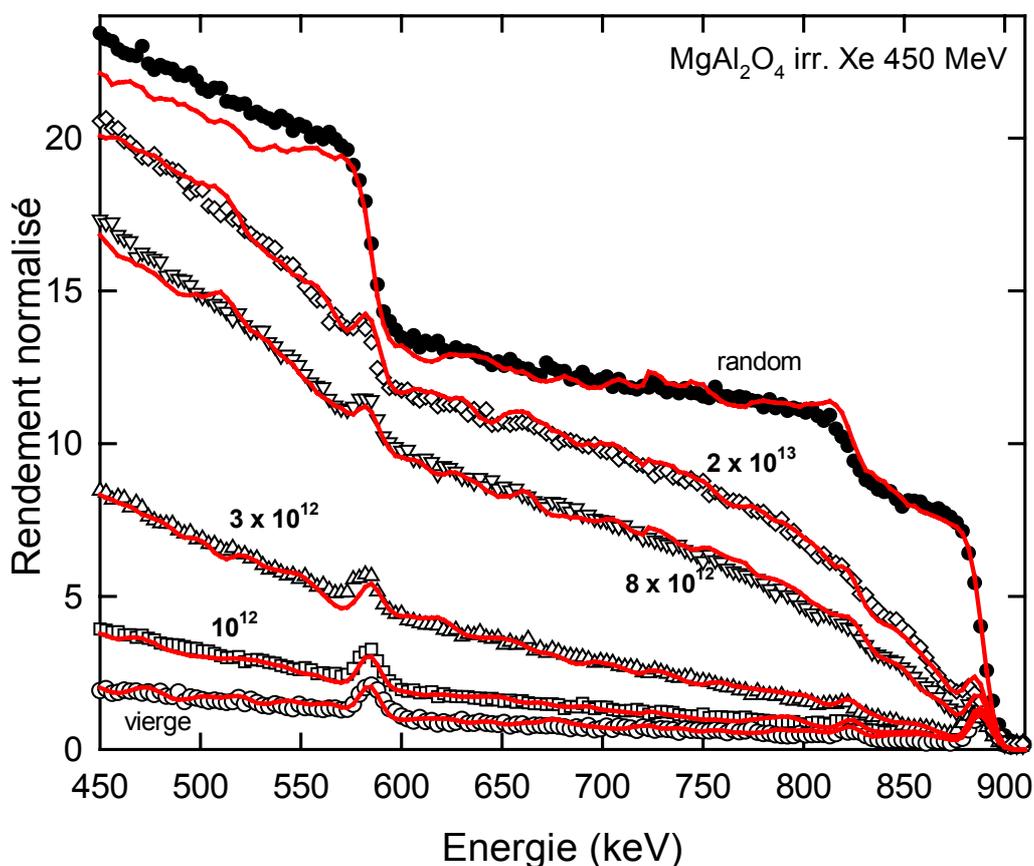


Figure 41 : Simulations numériques (lignes continues) des spectres RBS enregistrés en direction aléatoire (symboles fermés) et alignée selon l’axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) sur des monocristaux de spinelle irradiés avec des ions Xe de 450 MeV pour différentes fluences.

Les spectres RBS/C enregistrés sur des monocristaux de spinelle irradiés avec les ions indiqués dans le tableau 5 à une fluence de 10^{14} cm^{-2} sont représentés sur la figure 42. Ces résultats montrent que l’endommagement augmente fortement avec la masse de l’ion incident, donc avec la valeur de $(dE/dx)_e$ dans la région irradiée, et est total pour l’irradiation avec des ions Xe et Pb. Les résultats des simulations des spectres de RBS/C sont représentés par des

lignes continues sur cette figure. Comme dans le cas de l’irradiation avec des ions Xe, ces simulations reproduisent parfaitement les spectres expérimentaux.

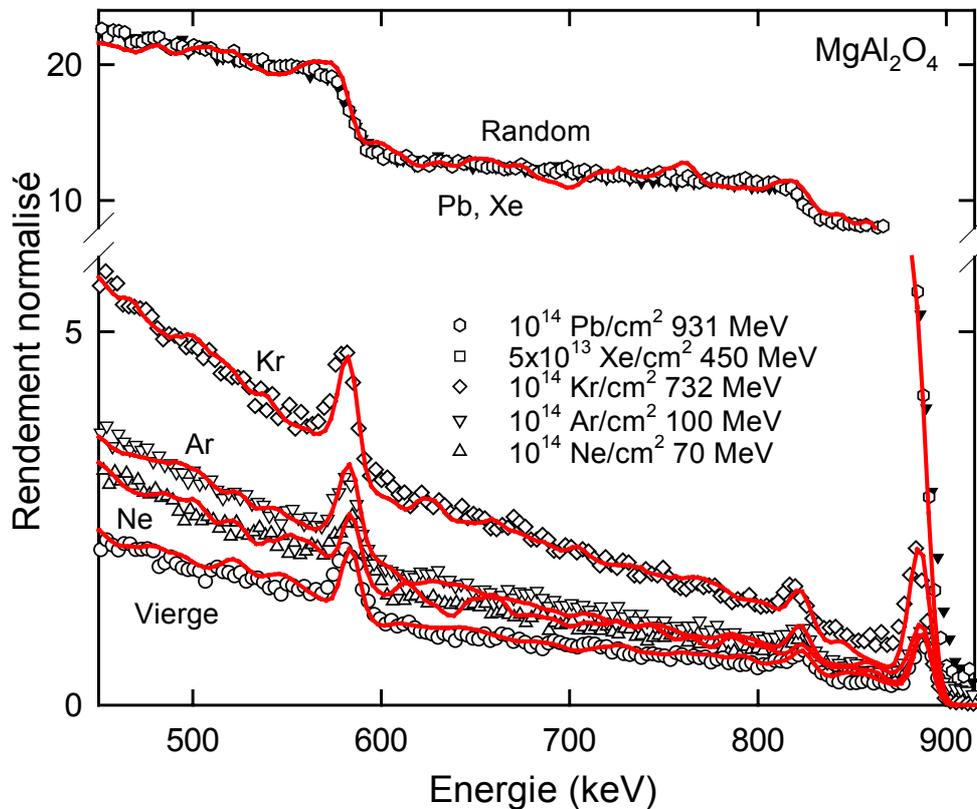


Figure 42 : Simulations numériques (lignes continues) des spectres RBS enregistés en directions aléatoire (symboles fermés) et alignée selon l’axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) sur des monocristaux de spinelle irradiés avec différents ions à une fluence de 10^{14} cm^{-2} .

Les ajustements des spectres expérimentaux enregistrés en direction de canalisation axiale avec les simulations numériques permettent de déterminer les distributions en profondeur de la fraction d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Mg, Al et O. Ces distributions sont présentées sur la figure 43 pour les irradiations avec des ions Xe à fluences croissantes, et sur la figure 44 pour les irradiations avec les autres ions à une fluence de 10^{14} cm^{-2} . Toutes les courbes montrent une faible concentration de défauts dans la région proche de la surface, qui augmente avec la profondeur, jusqu’à une valeur stable pour une profondeur supérieure à 500 nm environ.

L’observation d’une évolution en profondeur de l’endommagement est un résultat surprenant pour les expériences d’irradiation à haute énergie où la perte d’énergie est à peu près constante sur l’épaisseur analysée. En outre la profondeur à laquelle la saturation apparaît est de l’ordre de 300-400 nm, donc trop grande pour qu’il s’agisse d’un simple effet de surface (comme celui observé à basse énergie). Ces résultats, observés aussi dans le cas de la zirconne, sont contraires à ceux présentés par C. Dodane *et al.* [19,20] sur le spinelle MgAl_2O_4 , où une évolution avec la profondeur a également été signalée mais dans le sens inverse : la fraction amorphe et le taux d’inversion diminuent avec la profondeur.

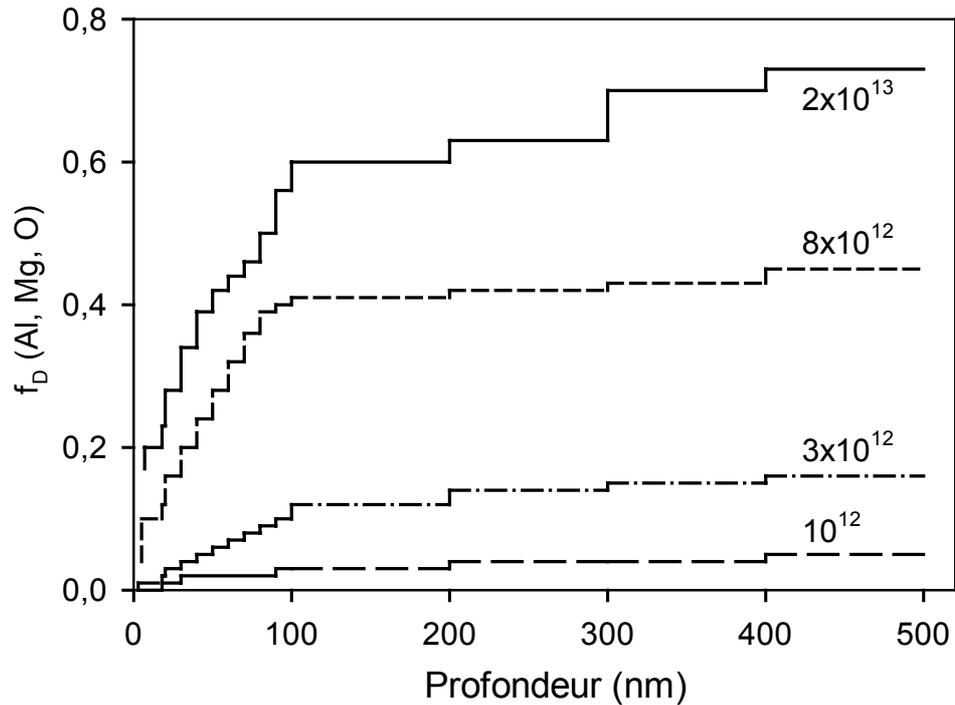


Figure 43 : Distribution en profondeur de la fraction d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Al, Mg et O, extraite des simulations numériques des spectres RBS pour des irradiations avec des ions Xe de 450 MeV à différentes fluences (indiquées en cm⁻²).

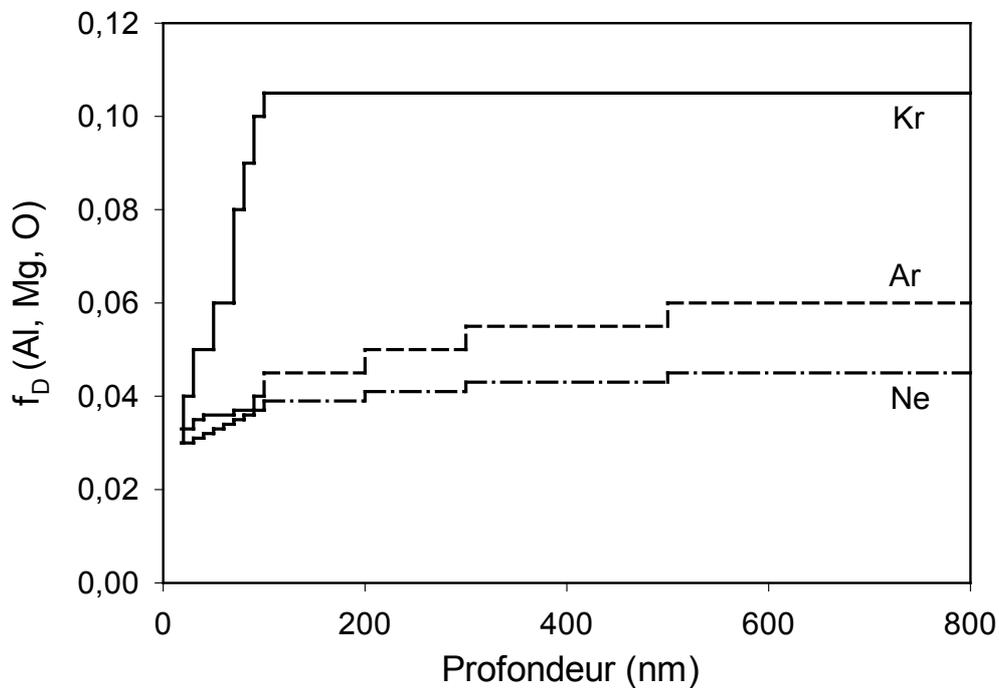


Figure 44 : Distributions en profondeur de la fraction d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Mg, Al et O extraites des simulations numériques pour les irradiations avec les ions du tableau 4 à une fluence de 10^{14} cm⁻². Les ions Xe et Pb ne sont pas représentés car dans leur cas, le taux de désordre est égal à 1.

A partir des courbes de distributions en profondeur des défauts présentées dans les figures 43 et 44, on peut déterminer des cinétiques d’endommagement. Dans notre cas, une telle analyse n’a pu être faite que dans le cas des irradiations avec des ions Xe (cf. figure 45) pour lesquelles un nombre de fluences suffisant a été utilisé. Il est à noter que les données présentées dans cette figure représentent les valeurs de f_D à saturation $f_D^{(sat)}$ données dans la figure 43. Ces valeurs de $f_D^{(sat)}$ ont été normalisées pour s’affranchir de l’endommagement du cristal vierge (c’est-à-dire non dû à l’irradiation avec les ions Xe) à l’aide de l’équation (4.1).

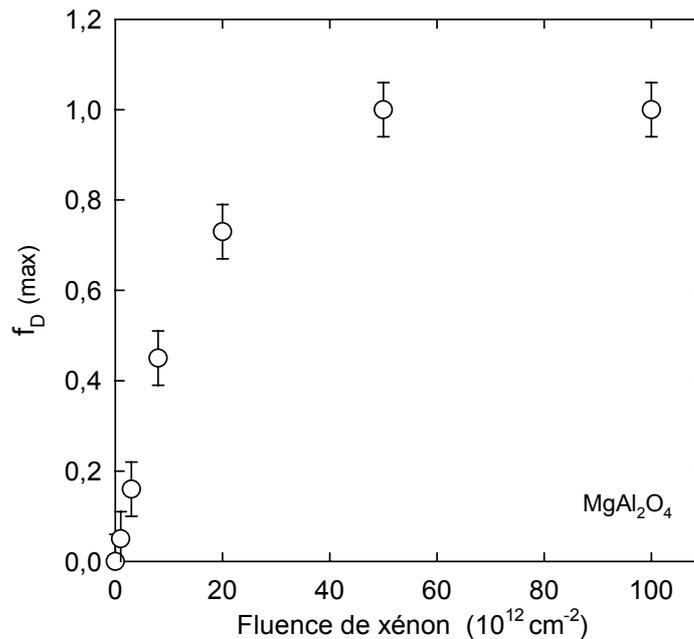


Figure 45 : Valeur maximale de la fraction d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Al, Mg et O de monocristaux de spinelle en fonction de la fluence pour des irradiations avec des ions Xe de 450 MeV.

2.4. Discussion

Les cinétiques d’endommagement présentées dans les figures 40 et 45 peuvent être reproduites à l’aide de modèles basés sur le fait que le désordre créé résulte de l’impact d’un ou plusieurs ions lors de l’irradiation d’un cristal à haute énergie [21].

Le mécanisme d’endommagement le plus simple appelé « par impact direct », est basé sur le fait que chaque ion incident crée une région désordonnée de forme cylindrique lors de son passage dans le cristal. L’équation représentant ce mécanisme d’impact direct s’écrit :

$$(4.3) \quad f_D = f_D^S [1 - \exp(-\sigma_D \Phi)]$$

où f_D^S est la valeur de la fraction d’atomes déplacés à saturation (c’est-à-dire pour des fortes fluences d’ions), Φ est la fluence d’irradiation, et σ_D la section efficace d’endommagement. Dans le modèle d’impact direct, σ_D représente la section des cylindres endommagés le long de la trajectoire de chaque ion incident, et peut donc donner une estimation du diamètre de la trace d’un ion.

Le mécanisme d’endommagement par « double impact » est basé sur le fait qu’un désordre important, conduisant à la saturation observée dans les courbes expérimentales,

n’apparaît que lors du passage d’un ion dans une région pré-endommagée par l’impact d’un ion précédent. L’équation représentative d’un mécanisme de double impact s’écrit :

$$(4.4) \quad f_D = f_D^S [1 - [(1 + \sigma_D \Phi + \sigma_D^2 \Phi^2 / 2) \exp(-\sigma_D \Phi)]]$$

De la même façon, le mécanisme d’endommagement par n impacts est basé sur le fait que le désordre mesuré est dû au passage d’un ion dans une région pré-endommagée par les $n-1$ impacts précédents (voir la référence 21 pour la forme de l’équation représentant ce mécanisme).

La forme des courbes des figures 40 et 45 suggère d’essayer d’ajuster les données expérimentales avec des modèles de « simple impact » ou de « double impact » représentés par les équations (4.3) et (4.4). Les figures 46 et 47 montrent le résultat de ces ajustements. Le meilleur accord dans les deux cas est obtenu avec le mécanisme d’impact direct. Pour la zirconite, les valeurs trouvées dans ce cas pour σ_D sont égales à $3,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ et $4,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ pour les sous-réseaux Zr et O, respectivement [22]. Puisque σ_D représente la section des cylindres endommagés le long de la trajectoire de chaque ion incident et est égale à $\pi d^2 / 2$ (d étant le diamètre de la trace), on obtient une valeur du diamètre de la zone endommagée de l’ordre de 2 nm. Dans le cas du spinelle, la valeur trouvée pour σ_D est égale à $6,67 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, ce qui donne un diamètre de la zone endommagée de l’ordre de 2,9 nm. Cette valeur du diamètre de trace est très proche de celle trouvée par des expériences de microscopie électronique à transmission [23]. Ces faibles valeurs obtenues aussi bien dans la zirconite que dans le spinelle peuvent être expliquées par l’une des deux hypothèses suivantes : (i) soit seule la zone centrale de la trace d’un ion est sévèrement endommagée, (ii) soit l’irradiation conduit à la formation de traces discontinues. Dans ces deux cas, les valeurs de d résultant des ajustements ne représenteraient qu’une fraction du « vrai » diamètre de la trace. La saturation du désordre sur un niveau relativement bas ($f_D \sim 0,35$ pour le sous-réseau Zr) suggère que les traces d’ions ne sont pas amorphes.

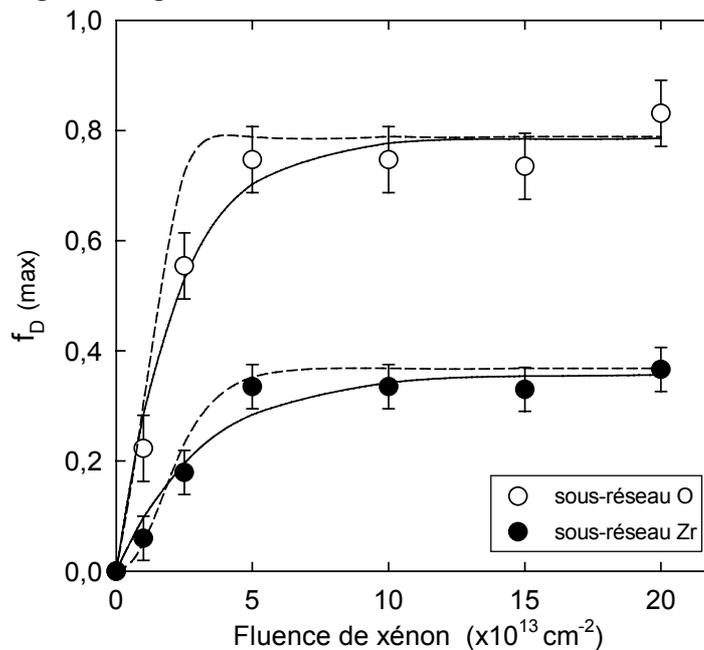


Figure 46 : Valeurs maximales des fractions d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Zr (cercles fermés) et O (cercles ouverts) de monocristaux de zirconite en fonction de la fluence pour des irradiations avec des ions Xe de 450 MeV, ajustées avec un modèle d’impact direct (lignes continues) ou de double impact (lignes pointillées).

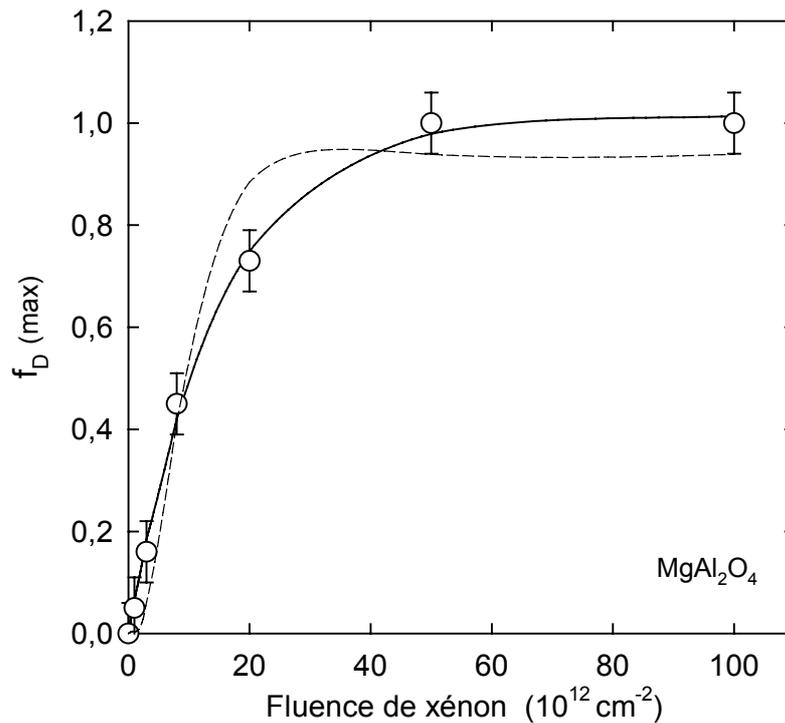


Figure 47 : Valeur maximale de la fraction d’atomes déplacés dans les sous-réseaux Al, Mg et O de monocristaux de spinelle en fonction de la fluence pour des irradiations avec des ions Xe de 450 MeV, ajustée avec un modèle d’impact direct (ligne continue) ou de double impact (ligne pointillée).

Les valeurs de $f_D^{(\text{sat})}$ obtenues pour les irradiations avec les différents ions sont représentées sur les figures 48 (zircon) et 49 (spinelle) en fonction de la valeur moyenne de $(dE/dx)_e$ dans la profondeur analysée. Il est à noter que, formellement, une valeur de $f_D^{(\text{sat})}$ ne peut être obtenue que dans le cas de l’irradiation avec des ions Xe, pour laquelle de nombreuses fluences d’ions ont été utilisées. Néanmoins, cette valeur peut être légitimée pour les ions Ne, Ar et Kr où une saturation a été obtenue pour des fluences supérieures à 10^{14} cm^{-2} et pour l’ion Pb pour lequel l’irradiation à 10^{14} cm^{-2} conduit vraisemblablement à la saturation du désordre.

La figure 48 montre un très faible taux de désordre à saturation, tant dans le sous-réseau Zr que dans le sous-réseau O pour les irradiations avec des ions légers (de masse inférieure à celle du Kr), pour lesquels la valeur de $(dE/dx)_e$ est inférieure à 20 keV.nm^{-1} . Au-dessus de ce seuil, le taux de désordre augmente fortement jusqu’à une valeur de $f_D^{(\text{sat})} \sim 0,5$ dans le sous-réseau zirconium et $f_D^{(\text{sat})} \sim 1$ dans le sous-réseau oxygène. Une saturation du niveau de désordre dans les deux sous-réseaux semble être obtenue à partir de 40 keV.nm^{-1} . Ces résultats suggèrent que la formation de traces contenant de la matière fortement désordonnée ne se produit que pour des irradiations avec des ions ayant un pouvoir d’arrêt supérieur à $20\text{-}25 \text{ keV.nm}^{-1}$ [23]. Toutefois, aucune amorphisation n’est observée dans ou en-dehors des traces, même aux valeurs de $(dE/dx)_e$ les plus fortes, puisque f_D sature à une valeur de l’ordre de 0,5 dans le sous-réseau Zr dans le cas de l’irradiation avec des ions Pb.

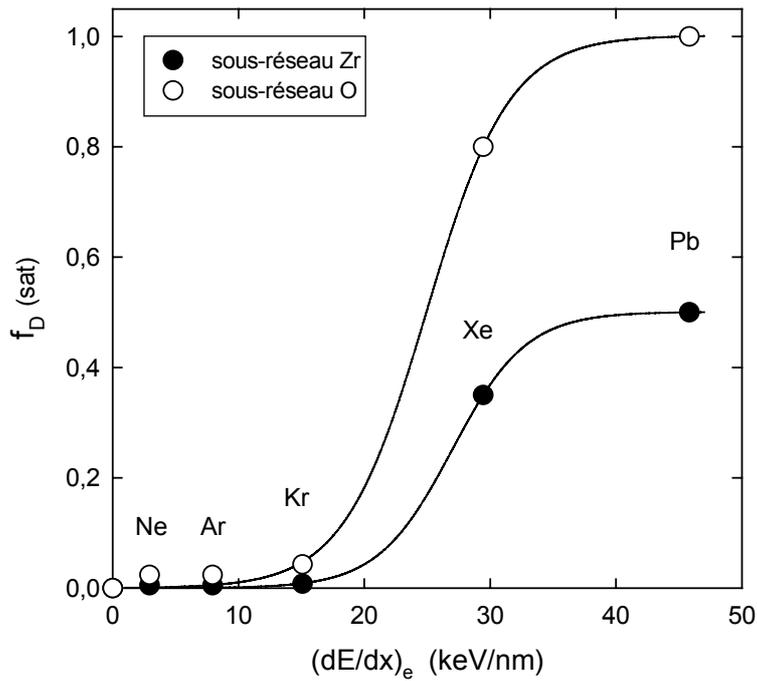


Figure 48 : Fractions d’atomes déplacés à saturation en fonction de la perte d’énergie par excitation électronique dans le cas de la zircone. Les traits pleins représentent un lissage des points expérimentaux avec une fonction de type sigmoïdal.

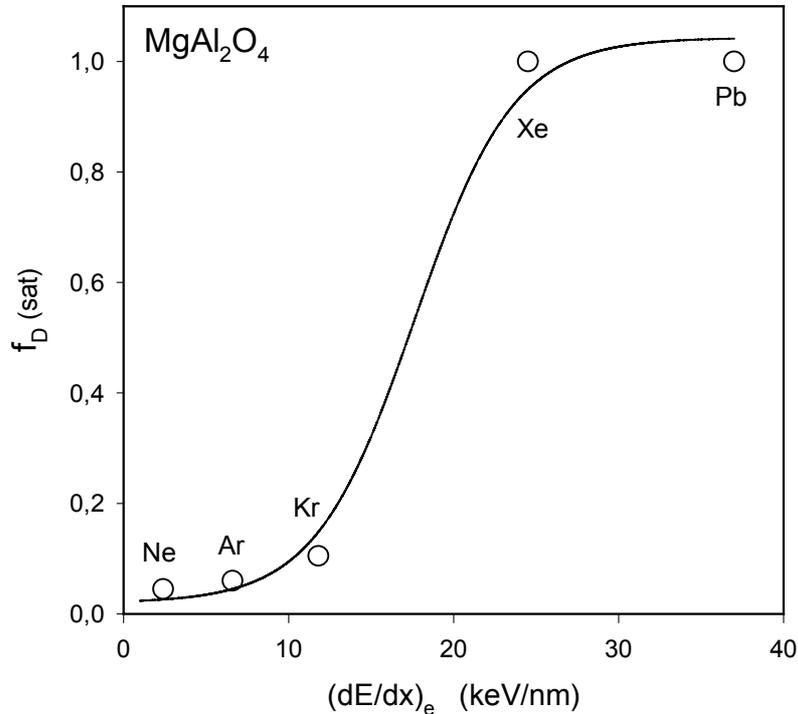


Figure 49 : Fractions d’atomes déplacés à saturation en fonction de la perte d’énergie par excitation électronique dans le cas du spinelle. Les traits pleins représentent un lissage des points expérimentaux avec une fonction de type sigmoïdal.

La figure 49 montre également un très faible taux de désordre à saturation pour les irradiations avec des ions légers (de masse inférieure à celle de l'Ar), pour lesquels la valeur de $(dE/dx)_e$ est inférieure à 10 keV/nm. Pour l'irradiation avec des ions Kr ($(dE/dx)_e = 11,8$ keV.nm⁻¹), le taux de désordre est de l'ordre de $\sim 0,1$. Il augmente ensuite fortement jusqu'à $f_D^{(sat)} \sim 1$ à partir de 25 keV.nm⁻¹. Ces résultats suggèrent que la formation de traces fortement désordonnées dans le spinelle ne se produit que pour des irradiations avec des ions ayant un pouvoir d'arrêt supérieur à 10-15 keV.nm⁻¹, seuil légèrement inférieur à celui obtenu dans le cas de la zircone. Une saturation du taux de désordre ($f_D^{(sat)} \sim 1$) semble être obtenue à partir de 30 keV.nm⁻¹. Comme dans le cas de l'irradiation avec des ions de basse énergie (section 1.4.), bien que la nature de l'endommagement ne puisse pas être déterminée seulement à l'aide de la technique de canalisation, ces résultats suggèrent que la structure finale des monocristaux de spinelle irradiés avec des ions conduisant à une valeur de $(dE/dx)_e > 30$ keV.nm⁻¹ est soit amorphe, soit polycristalline avec des grains de faible taille. Ce dernier résultat peut être obtenu quand l'irradiation induit un phénomène de polygonisation des monocristaux.

Une caractérisation plus complète de l'endommagement obtenu dans la zircone ou le spinelle pourrait être obtenue par des expériences de microscopie électronique à transmission sur des échantillons irradiés à haute énergie (comme dans le cas des irradiations à basse énergie), ou par des expériences de diffraction de rayons X. Ce dernier type d'expérience est prévu *in situ* sur l'accélérateur GANIL avec le dispositif CHEXPIR.

Chapitre 5 : Rétention des produits de fission

1.	Détermination de la distribution en profondeur des produits de fission par RBS	126
2.	Comportement des produits de fission dans la zirconne	130
2.1.	<i>Localisation des produits de fission</i>	<i>130</i>
2.2.	<i>Rétention des produits de fission</i>	<i>134</i>
2.2.1.	Etudes de relâchement (RBS)	134
2.2.2.	Caractérisation des phases formées (MET)	136
3.	Comportement des produits de fission dans le spinelle	137
3.1.	<i>Localisation des produits de fission</i>	<i>137</i>
3.2.	<i>Rétention des produits de fission</i>	<i>139</i>
3.3.	<i>Etude de l'exfoliation des monocristaux de spinelle</i>	<i>141</i>
4.	Discussion	145

1. Détermination de la distribution en profondeur des produits de fission par RBS

Des monocristaux de ZrO_2 stabilisé à l'yttrium et de $MgAl_2O_4$ sont dopés avec des atomes de Cs, I ou Xe par implantation ionique à température ambiante à l'aide de l'implanteur IRMA du CSNSM. L'énergie d'implantation est comprise entre 150 et 300 keV pour obtenir un profil d'implantation centré à une profondeur de 50-100 nm. Les fluences d'implantation varient de quelques 10^{14} cm^{-2} jusqu'à plusieurs 10^{16} cm^{-2} , ce qui correspond à des concentrations d'atomes implantés allant de 0,1 à 10 at.%. Après implantation, les échantillons sont caractérisés par des expériences de RBS et canalisation réalisées *in* ou *hors situ* avec l'accélérateur ARAMIS. L'énergie des ions ^4He d'analyse est fixée à 3,065 MeV pour la zirconie et à 1,6 MeV pour le spinelle dans le but d'obtenir des conditions optimales d'analyse des distributions en profondeur des atomes implantés et des défauts créés par implantation. Des recuits jusqu'à des températures de 1000°C et des traitements thermiques sous irradiation sont ensuite effectués pour étudier le relâchement des espèces dopantes.

Les figures 1 et 2 présentent des exemples de spectres RBS enregistrés dans des directions aléatoire et alignée selon l'axe $\langle 100 \rangle$ sur des monocristaux de zirconie et de spinelle implantés avec des ions Cs. En plus des signaux caractéristiques dus aux atomes des matériaux étudiés (déjà discutés dans le chapitre 4), l'implantation d'ions Cs donne lieu à un pic situé à haute énergie (vers les canaux 435 pour ZrO_2 et 450 pour $MgAl_2O_4$) dont l'amplitude dépend de la fluence d'implantation et d'effets de canalisation éventuels. Les encarts des figures 1 et 2 montrent un agrandissement du signal relatif aux atomes de Cs implantés.

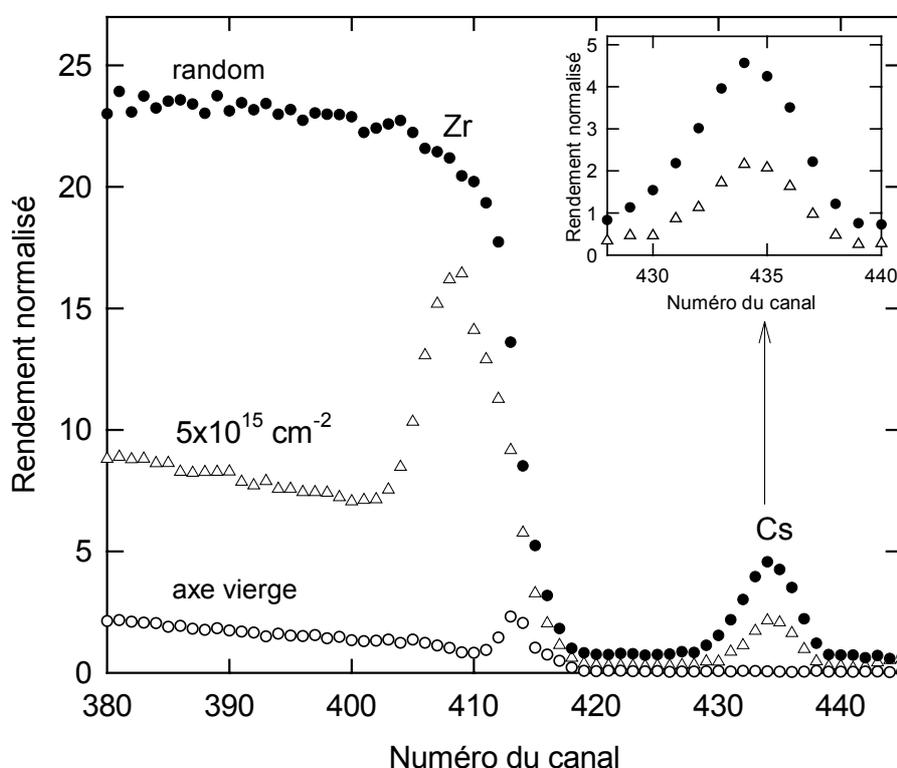


Figure 1 : Spectres RBS enregistrés dans des directions aléatoire (symboles fermés) et alignée selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) sur un monocristal de zirconie avant (cercles) et après implantation avec des ions Cs de 150 keV, à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (triangles). L'encart présente un agrandissement du pic de rétrodiffusion sur le césium.

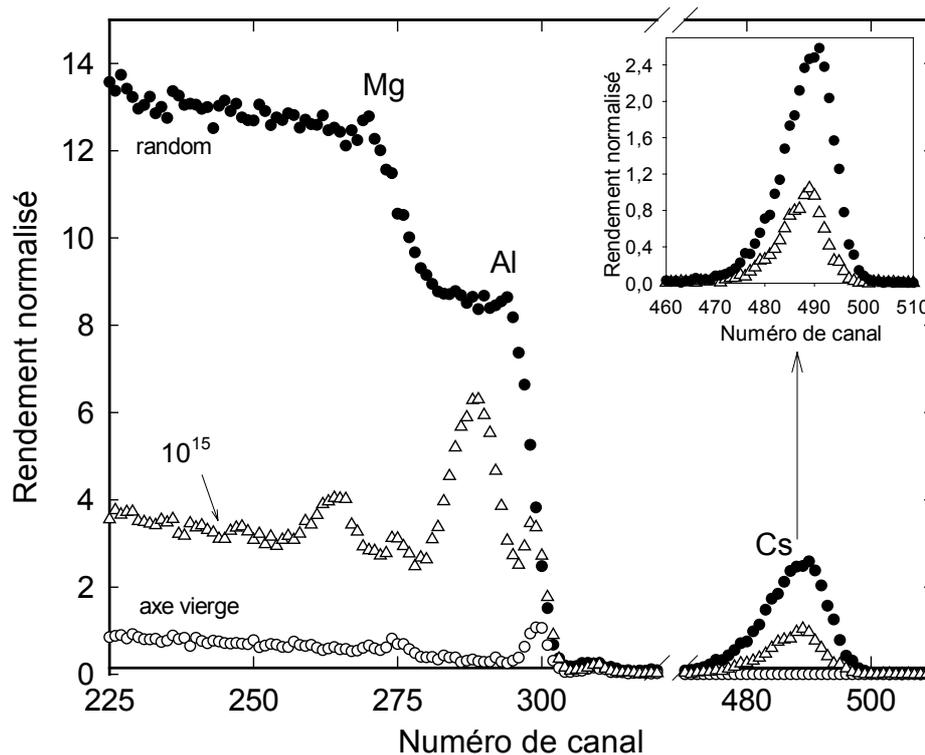


Figure 2 : Spectres RBS enregistrés dans des directions aléatoire (symboles fermés) et alignée selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts) sur un monocristal de spinelle avant (cercles) et après implantation avec des ions Cs à une fluence de 10^{15} cm^{-2} (triangles). L'encart présente un agrandissement du pic de rétrodiffusion sur le césium.

La détermination des distributions en profondeur des atomes implantés nécessite une décomposition soignée du pic situé à haute énergie, dont un exemple est donné sur la figure 3 pour des monocristaux de zircone. En effet, dans le cas de la zircone implantée avec des ions Cs, un signal correspondant aux atomes de Hf présents en tant qu'impureté dans le matériau interfère avec le pic de Cs. La soustraction de la contribution de Hf ne présente pas de difficulté majeure dans le cas du spectre enregistré en direction aléatoire (figure 3a), alors que cette décomposition est plus difficile dans le cas du spectre enregistré en direction de canalisation axiale. En effet, le problème est lié au fait que la partie Hf présente également un pic de défauts (figure 3b) avec le maximum situé autour du canal 435, très proche du pic de Cs. Pour résoudre ce problème, nous avons émis l'hypothèse que la distribution des atomes de Hf déplacés est similaire à celle des atomes de Zr. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les atomes de Hf se substituent aux atomes de Zr dans la maille cristalline de ZrO_2 . On peut ainsi utiliser la forme du signal RBS correspondant à la contribution des atomes de Zr pour prévoir celle du signal RBS correspondant aux atomes de Hf (ligne pointillée sur la figure 3b). Pour cela, la forme du signal Zr a été ajustée à la partie haute énergie du signal de Hf (partie visible devant le pic de Cs). Par souci de cohérence, la soustraction de la contribution de Hf dans le cas du spectre enregistré en direction aléatoire a également été faite selon la même procédure (lignes pointillées de la figure 3a).

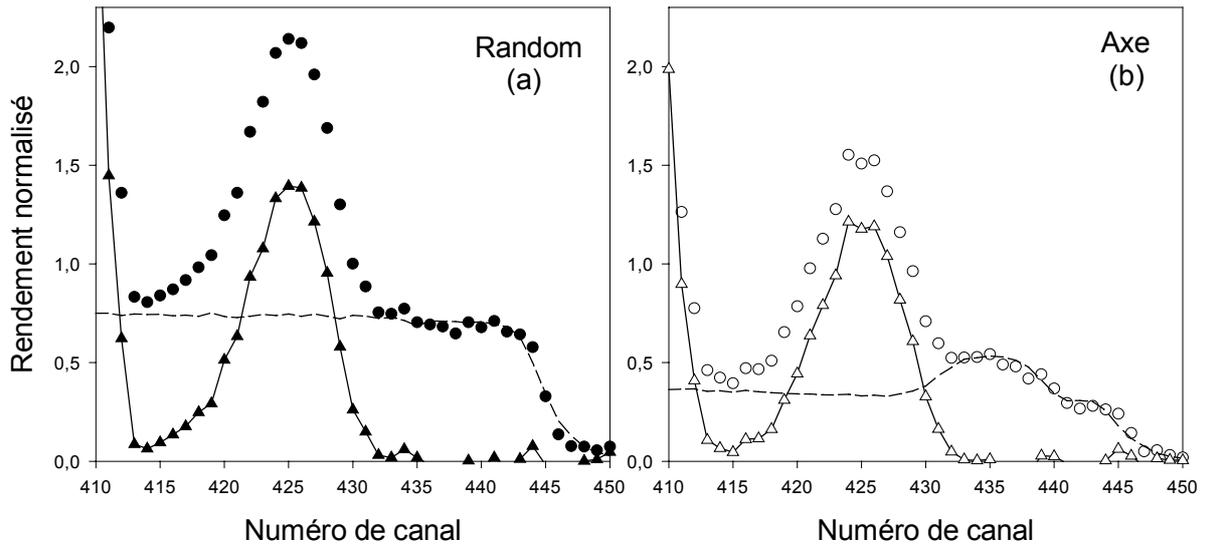


Figure 3 : Procédure utilisée pour l'analyse du pic de Cs dans un monocristal de zirconie implanté ((a) en direction aléatoire ; (b) selon l'axe $\langle 100 \rangle$). Les lignes pointillées représentent le signal de Hf à soustraire des pics de Cs (cercles). Les triangles donnent le résultat final.

Dans le cas des monocristaux de spinelle, aucune décomposition n'est nécessaire pour obtenir la distribution en profondeur des atomes implantés, si ce n'est la soustraction d'une faible contribution due à l'empilement électronique (plus important pour un spectre aléatoire que pour un spectre aligné) des signaux Al et Mg (cf. figure 4).

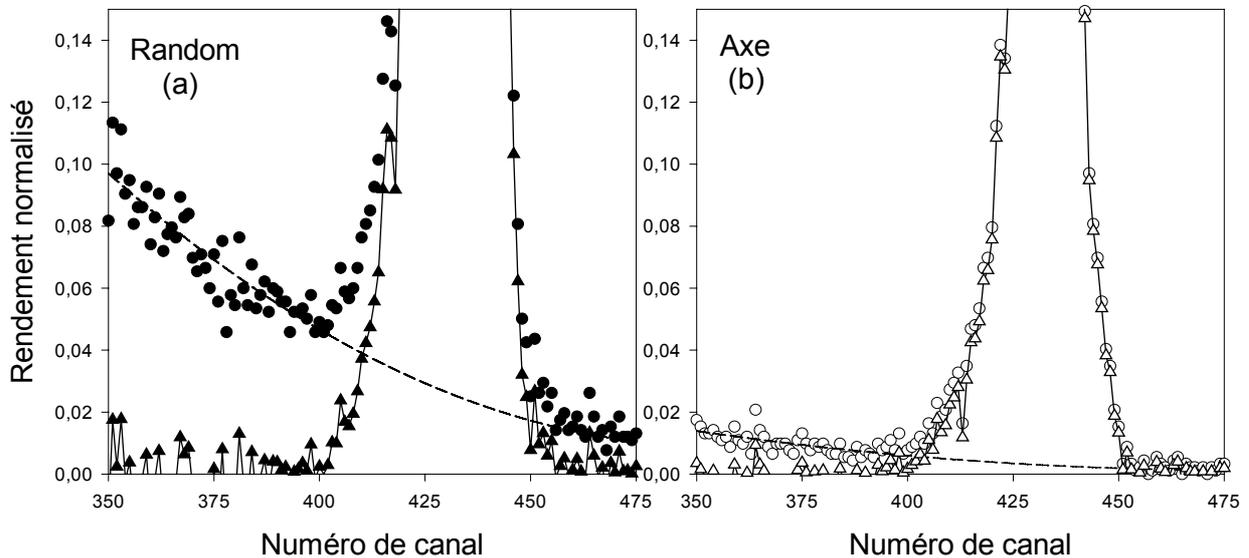


Figure 4 : Procédure utilisée pour l'analyse du pic de Cs dans un monocristal de spinelle implanté. Les lignes pointillées représentent le bruit de fond dû à l'empilement électronique à soustraire du pic de Cs (cercles). Les triangles donnent le résultat final.

Les spectres obtenus après soustraction des signaux parasites, qui représentent le rendement normalisé en fonction du numéro du canal (figure 5a), sont ensuite transformés en profils représentant la concentration d'espèces implantées en fonction de la profondeur (figure 5b). Les profils asymétriques ainsi obtenus sont alors reproduits à l'aide de deux distributions

gaussiennes de largeurs différentes et centrées au maximum de la distribution (lignes continues). Il est à noter que les valeurs des parcours projetés, extraits de ces ajustements, sont en général proches de celles calculées avec le code de simulation Monte-Carlo SRIM [1].

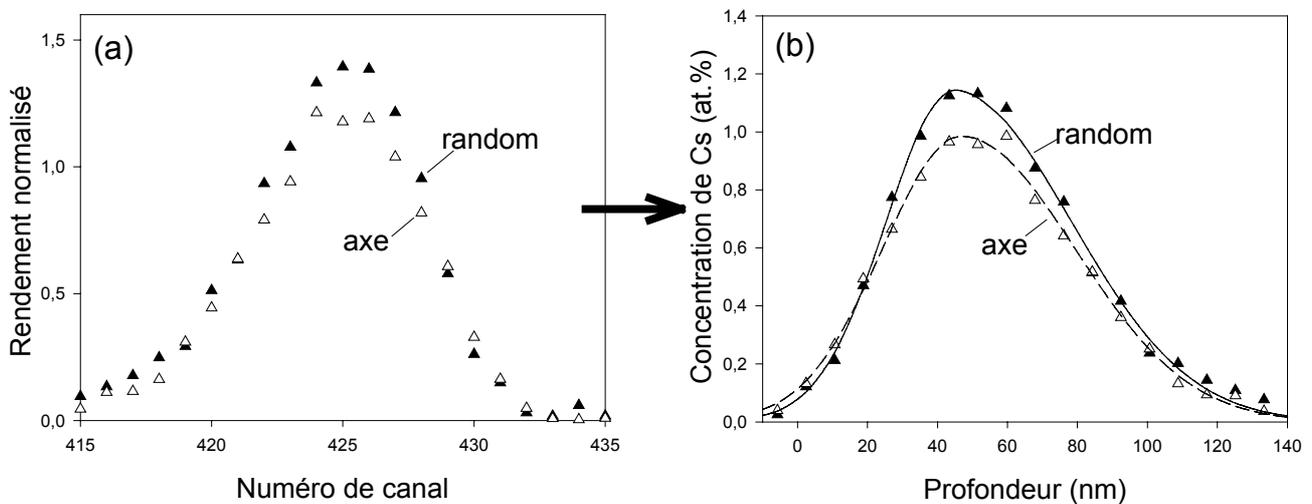


Figure 5 : Conversion du signal de Cs implanté dans la zircone après soustraction des différents bruits de fond (a) en une distribution en profondeur (b). Les lignes de la figure 5b représentent les ajustements des données expérimentales avec des distributions gaussiennes.

Dans le cas des monocristaux de zircone implantés avec des ions iode, les spectres obtenus après soustraction des signaux parasites (figure 6a) sont de la même façon transformés en profils représentant la concentration d'espèces implantées en fonction de la profondeur (figure 6b). Cependant, on observe dans ce cas que les distributions en profondeur de l'iode sont altérées aux environs de 130 nm par une interférence entre le signal dû à la rétrodiffusion de particules d'analyse sur les atomes d'iode et celui dû à la rétrodiffusion sur les atomes de Zr. Cette interférence n'existe pas dans le cas du Cs car la masse de l'isotope implanté (133) est légèrement supérieure à celle de l'isotope d'iode (127). Cette interférence n'empêche cependant pas d'obtenir des valeurs fiables des moments de la distribution en profondeur des atomes d'iode.

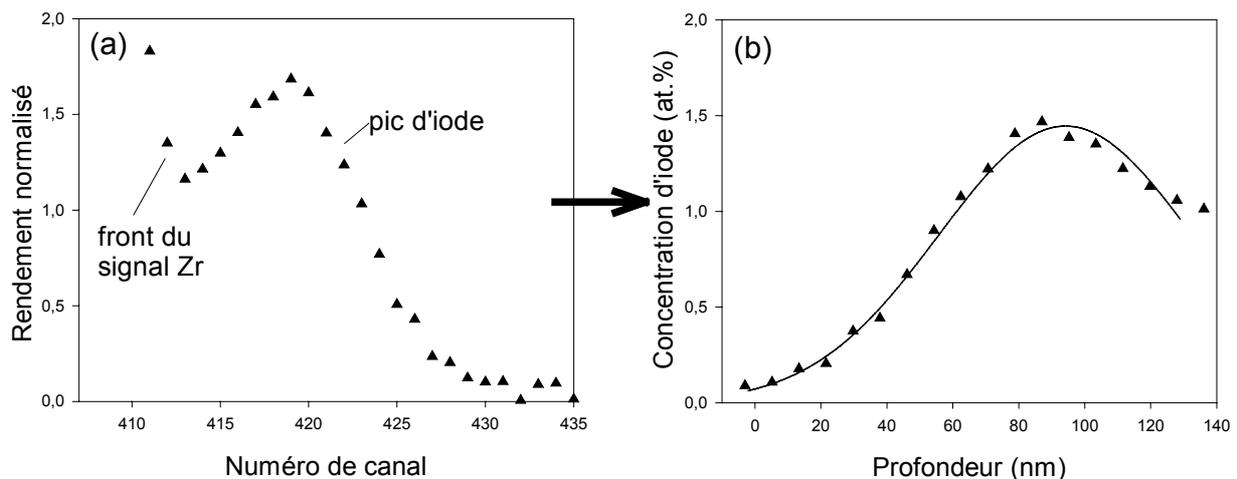


Figure 6 : Conversion du signal enregistré sur l'iode implanté dans la zircone après soustraction des différents bruits de fond (a) en une distribution en profondeur (b). La ligne de la figure 6b représente l'ajustement des données expérimentales avec une distribution gaussienne.

2. Comportement des produits de fission dans la zirconce

2.1. Localisation des produits de fission

L'étude de la localisation des produits de fission a été réalisée à température ambiante pour les trois ions Cs, I, et Xe implantés à 150 keV dans des monocristaux de zirconce [2]. Les fluences maximales atteintes pour chacun des ions implantés sont reportées dans le tableau 1.

Ions		Fluences maximales en cm ⁻²
¹³³ Cs ⁺	150 keV	5x10 ¹⁶ cm ⁻²
¹²⁷ I ⁺	150 keV	1,75x10 ¹⁶ cm ⁻²
¹³² Xe ⁺	150 keV	3x10 ¹⁶ cm ⁻²

Tableau 1 : Fluences maximales pour les expériences de localisation d'ions Cs, I et Xe dans la zirconce.

La figure 7 présente les distributions en profondeur d'ions Xe, Cs et I implantés extraites des spectres enregistrés dans des directions aléatoires ou alignée selon l'axe <100> pour plusieurs fluences d'ions (indiquées en cm⁻² sur la figure) selon la procédure décrite dans la section précédente. On observe que les pics obtenus en direction axiale ont une amplitude relative par rapport aux mêmes pics obtenus en direction aléatoire dépendant fortement de la fluence d'ions implantés. Une nette diminution de l'aire du pic de césium est obtenue quand le faisceau d'analyse est aligné le long de l'axe <100> (par rapport à la direction aléatoire) pour le cristal implanté à faible fluence d'ions césium, tandis qu'aucun effet de canalisation n'est observé à forte fluence d'ions césium ou dans le cas de l'implantation d'ions xénon ou iode (même pour une faible fluence d'ions). La diminution de l'aire du pic de césium à basse fluence indique que des atomes de césium sont placés préférentiellement dans des positions proches des rangées atomiques <100>, puisqu'ils sont en partie « cachés » par des atomes de la matrice le long de cette direction.

La fraction des atomes implantés se situant en position substitutionnelle dans la matrice de zirconce (f_s) peut être obtenue en effectuant les mesures décrites dans la section précédente pour les trois axes principaux du cristal. Elle est donnée par l'expression :

$$(5.1) \quad f_s^{<xyz>} = \frac{1 - \chi_i^{<xyz>}}{1 - \chi_{Zr}^{<xyz>}}$$

où $\chi_i^{<xyz>}$ est le rendement de canalisation mesuré sur le pic d'impuretés implantées le long de la direction <xyz> (rapport des intégrales des pics pour les spectres canalisés et aléatoires), et $\chi_{Zr}^{<xyz>}$ est le rendement de canalisation obtenu sur le sous-réseau Zr à la profondeur d'implantation [3]. Les valeurs de $f_s^{<xyz>}$ obtenues pour l'échantillon implanté avec des ions césium de 150 keV à une fluence de 5x10¹⁴ cm⁻² sont reportées dans le tableau 2. Les résultats indiquent que f_s est à peu près constante (0,5 – 0,6) le long des trois axes principaux du cristal. De la même façon, on a observé que f_s est constante et toujours très proche de zéro pour les divers axes dans le cas de l'implantation d'ions xénon ou d'iode à une fluence semblable.

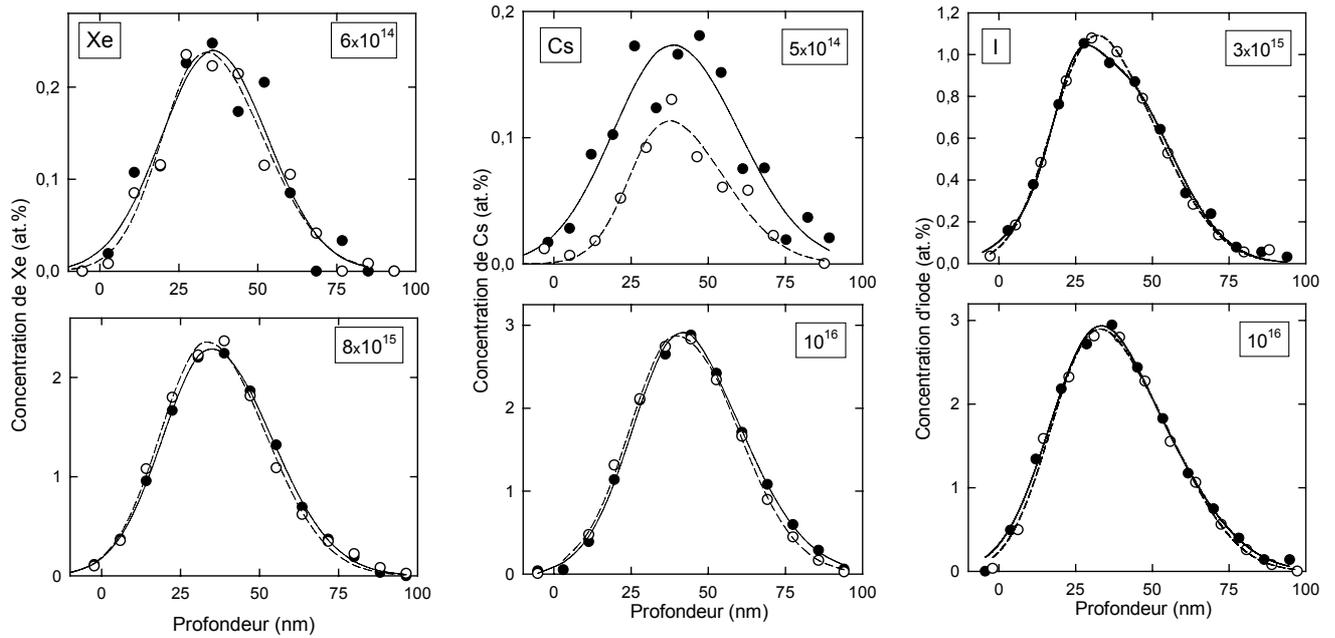


Figure 7 : Distributions en profondeur des ions Xe, Cs et I implantés dans la zircone, enregistrées dans des directions aléatoires (symboles fermés) et alignées selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts). Les lignes représentent des ajustements aux données expérimentales.

Axe	f_s
$\langle 100 \rangle$	$0,53 \pm 0,06$
$\langle 110 \rangle$	$0,55 \pm 0,06$
$\langle 111 \rangle$	$0,60 \pm 0,06$

Tableau 2 : Valeurs de f_s selon l'axe cristallographique dans le cas du Cs.

La figure 8 présente la variation de $f_s^{\langle 100 \rangle}$ en fonction de la fluence d'ions césium, iode et xénon. On observe que le comportement de la fraction substitutionnelle dépend fortement de la nature chimique des ions implantés (et pas de leur masse). En effet, la valeur de $f_s^{\langle 100 \rangle}$ est très petite ou même nulle dans toute la gamme de fluence pour les ions iode et xénon, alors que pour les ions césium, elle atteint une valeur de ~ 0.6 aux fluences d'implantation inférieures à $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (correspondant à une concentration atomique de $\sim 0,1 \text{ at.}\%$). Dans ce dernier cas, $f_s^{\langle 100 \rangle}$ commence à diminuer sensiblement à partir d'une fluence d'implantation de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (1 at.%).

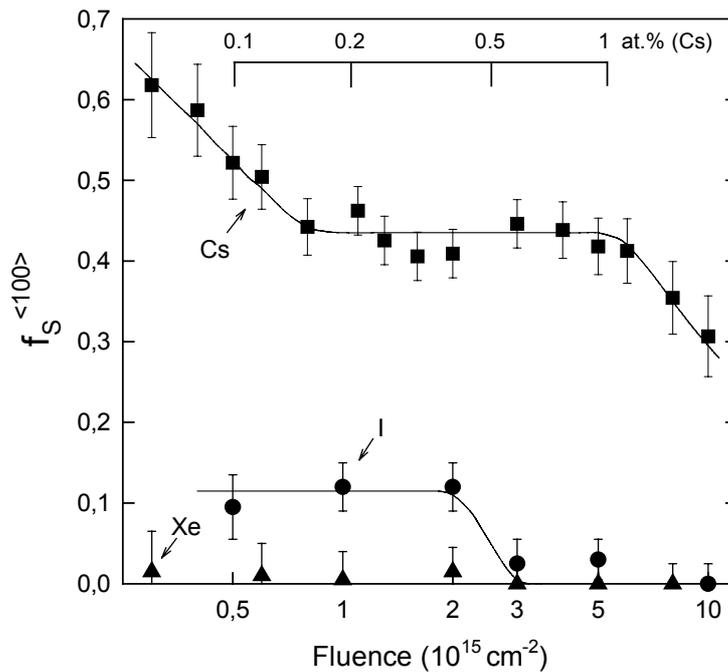


Figure 8 : Fraction substitutionnelle mesurée pour l'axe $\langle 100 \rangle$ en fonction de la fluence d'ions implantés. L'échelle de concentration n'est valable que pour les ions Cs. Les calculs d'incertitude pour la fraction substitutionnelle f_s , détaillés dans l'annexe 6, ont été effectués en tenant compte des erreurs dues à la statistique de comptage et à la décomposition des spectres.

Des informations supplémentaires concernant la structure du cristal et la localisation des ions implantés peuvent être obtenues lors d'expériences de canalisation en enregistrant des courbes de balayage angulaire. De telles courbes de balayage angulaire sont représentées sur la figure 9 dans le cas de monocristaux de zirconium implantés avec des ions césium à plusieurs fluences. Elles ont été obtenues en tournant l'échantillon autour de la position d'un axe par incréments successifs de l'angle ψ . Pour chaque nouvelle position angulaire ainsi obtenue, on enregistre un spectre en énergie. On mesure ensuite le rendement par rapport au spectre réalisé selon la procédure du random tournant dans une fenêtre d'énergie située juste derrière le pic de surface.

L'accumulation du désordre produit par l'implantation dans les sous-réseaux zirconium et oxygène est caractérisée par la diminution des rendements relatifs correspondant à chaque sous-réseau pour les échantillons implantés, particulièrement prononcés à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($\chi_{Zr} \sim 0,70$ et $\chi_O \sim 0,90$ (figure 9c), au lieu de 0,05 et 0,24, respectivement, pour le cristal vierge). Les largeurs à mi-hauteur des courbes correspondant à l'oxygène sont fortement réduites par rapport à celles du sous-réseau zirconium ($\Psi_{1/2}^{Zr} = 0,45^\circ$ et $\Psi_{1/2}^O = 0,22^\circ$ pour le cristal vierge ; $\Psi_{1/2}^{Zr} = 0,39^\circ$ et $\Psi_{1/2}^O = 0,19^\circ$ pour l'échantillon implanté à $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Le rendement relatif et la largeur de la courbe de balayage correspondant au césium pour l'échantillon implanté à une fluence de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ($\chi_{Cs} \sim 0,30$ et $\Psi_{1/2}^{Cs} = 0,30^\circ$) sont réduits par rapport à la courbe correspondant au zirconium. La forme des courbes de balayage indique que, à cette fluence, les atomes implantés se situent pour l'essentiel en positions substitutionnelles ou sont légèrement déplacés des positions initiales [3]. Des calculs réalisés selon la procédure décrite dans la référence 7 fournissent une estimation du déplacement moyen des atomes de césium relativement aux positions des atomes de zirconium. La valeur trouvée est de l'ordre de 10 pm, ce qui représente 4 % de la

distance entre un atome de zirconium et son voisin oxygène le plus proche. L'augmentation de la concentration en césium conduit à une forte augmentation du rendement relatif de césium ($\chi_{Cs} \sim 0,85$ pour l'échantillon implanté à une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), indiquant une perte de substitution pour les ions implantés.

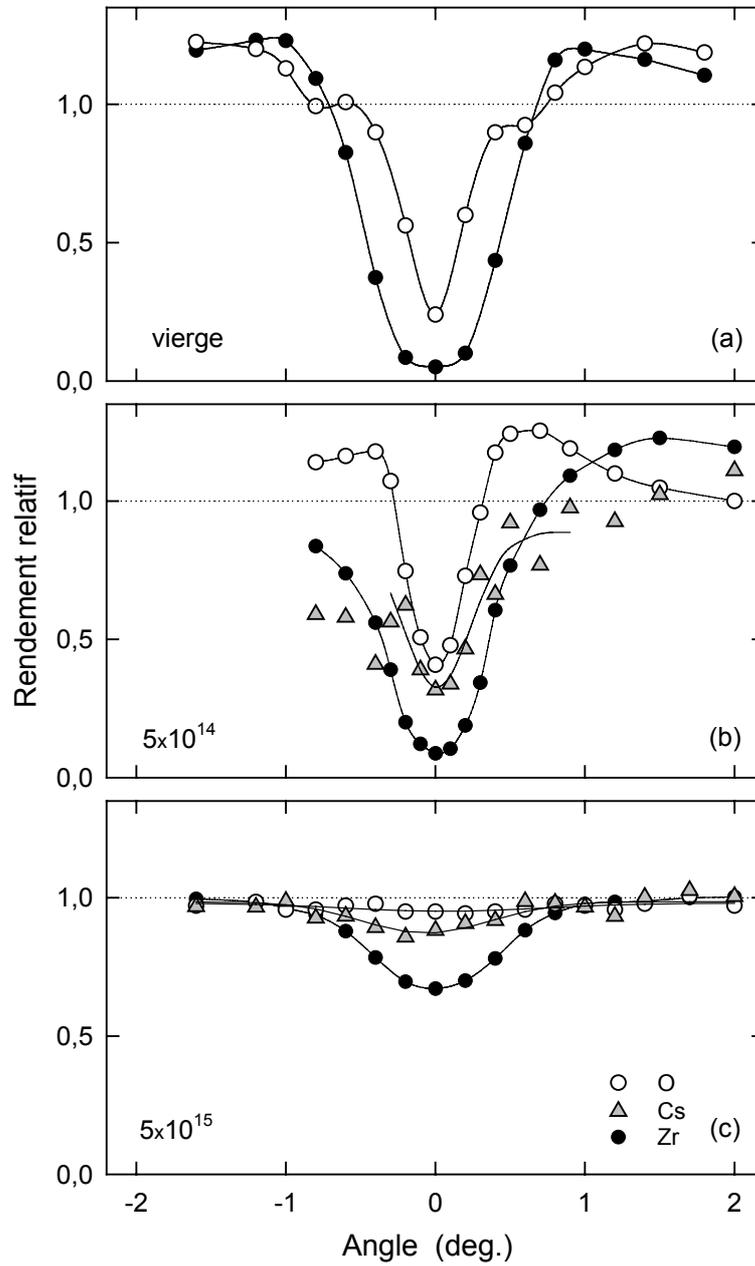


Figure 9 : Courbes de balayage angulaire enregistrées autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ pour la zirconie vierge (a) et implantée avec des ions Cs de 150 keV à des fluences de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (b), et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (c).

2.2. *Rétention des produits de fission*

2.2.1. Etudes de relâchement (RBS)

Les échantillons implantés avec des ions Cs et I ont été soit recuits sous vide pendant une heure, soit recuits sous irradiation (également pendant une heure) avec des ions Ar de 360 keV (à une fluence totale de 10^{15} cm^{-2}) qui simulent les défauts produits dans le réacteur. Les températures de recuit ou d'irradiation varient entre 300 et 1000°C. Les recuits sous irradiation ont été effectués sur la moitié de la surface des échantillons, l'autre moitié étant recouverte d'une feuille d'aluminium. Cette méthodologie a permis une comparaison directe des résultats obtenus après simple recuit ou recuit sous irradiation. Les profils de Cs et I obtenus après implantation et les modifications de ces profils induites par les recuits ou les irradiations à chaud ont été déterminés par des expériences RBS (en direction aléatoire uniquement) et analysés selon la procédure décrite dans la section 1. Des expériences complémentaires de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie électronique à transmission (MET) ont également été réalisées pour déterminer d'éventuelles modifications de la morphologie des échantillons induites par l'implantation ionique et les traitements thermiques ultérieurs.

La figure 10 montre les modifications des profils de Cs et I observées après recuit ou irradiation des échantillons à haute température (pour deux fluences d'implantation). Pour les deux ions étudiés, ces profils sont très peu affectés par un traitement thermique (même à la température la plus haute) quand la concentration initiale de Cs ou de I est faible. A l'inverse, d'importantes modifications sont observées pour une grande concentration initiale de Cs ou de I : les pics s'aplatissent et la teneur totale diminue fortement. La température à laquelle ces changements se produisent dépend de l'espèce implantée (elle est plus haute dans le cas de l'iode que dans le cas du césium), et du traitement effectué (elle est plus basse pour une irradiation que pour un simple recuit) [4,5].

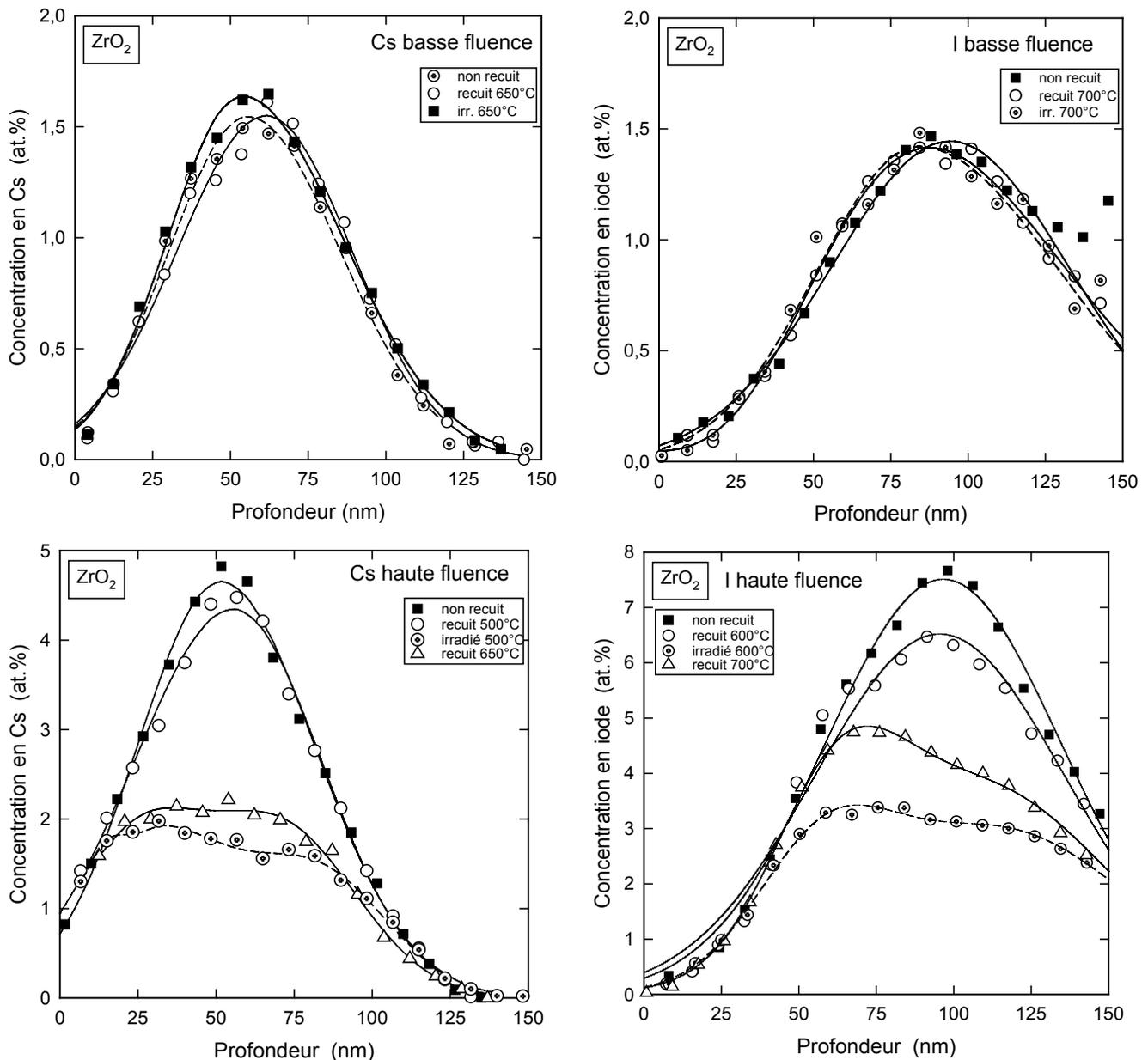


Figure 10 : Distributions en profondeur d'ions Cs et I implantés dans la zircone avant (symboles fermés) et après recuit (symboles ouverts) ou irradiation (symboles barrés) des échantillons aux températures indiquées.

La figure 11 montre la surface d'un échantillon de zircone implanté à forte fluence d'ions Cs ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et recuit à 1000°C , observée par microscopie optique (a) et microscopie électronique à balayage (b). Ces photos indiquent que la surface est complètement uniforme, contrairement à celle du spinelle (cf. 3.2). Des observations identiques ont été faites sur d'autres échantillons de zircone (vierges, implantés avec différentes fluences d'ions Cs ou I) : la surface de ces échantillons a toujours été trouvée uniforme quelques soient les conditions d'implantation et/ou de recuits.

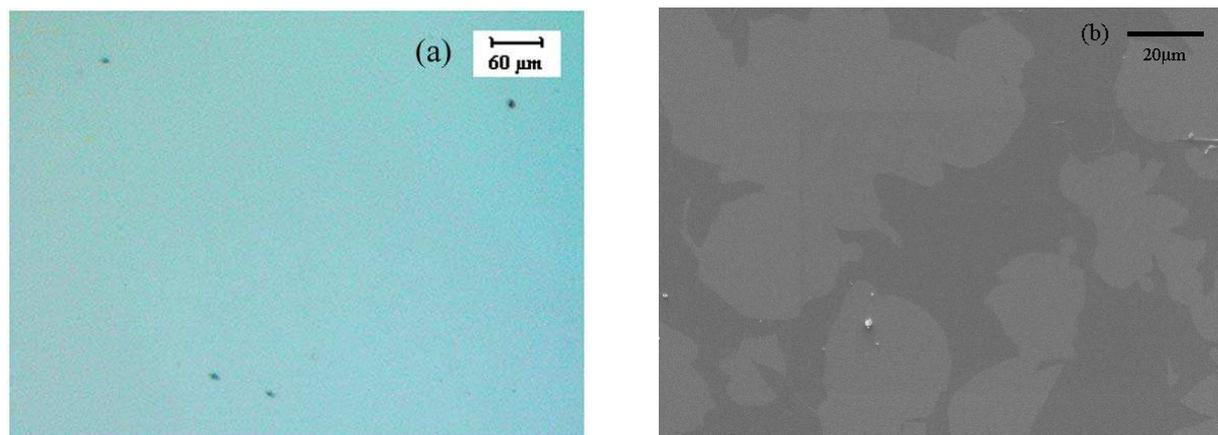


Figure 11 : Surface d'un échantillon de zircone implanté avec des ions Cs à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 1000°C , observée par microscopie optique (a) et microscopie électronique à balayage (b).

2.2.2. Caractérisation des phases formées (MET)

Des expériences de microscopie électronique à transmission ont été effectuées afin de tenter de localiser le Cs et d'identifier les phases formées lors de l'implantation d'ions Cs et après divers traitements thermiques. Des recuits isochrones, *in situ* dans le microscope, ont été faits par pas de 100°C , entre 200 et 700°C , sur une lame mince de zircone implantée à température ambiante avec des ions Cs d'énergie 70 keV à une fluence de 10^{16} cm^{-2} . Cette implantation correspond à une concentration de césium de $5,8 \text{ at.}\%$ au maximum du profil d'implantation. Des expériences d'analyse X par dispersion d'énergie (EDAX) ont également été réalisées à chaque température afin d'analyser le processus de recristallisation et de déterminer si la recristallisation observée correspondait à une perte de Cs.

Avant recuit, la lame mince de zircone implantée avec des ions Cs à une fluence de 10^{16} cm^{-2} présente des amas de défauts (cf. chapitre 4, section 1.3.2.). Les clichés de diffraction électronique montrent un anneau diffus, caractéristique de régions très désordonnées.

L'évolution de l'anneau diffus en fonction de la température est visible sur les clichés de diffraction électronique de la figure 12. Jusqu'à 300°C on n'observe aucun changement notable, et l'anneau diffus est toujours bien visible. Les clichés en champ clair et champ sombre montrent par contre une perte de contraste des amas, ce qui indique que les contraintes se relâchent. A partir de 400°C , la diminution de l'intensité des anneaux indique un début de recristallisation de la zone désordonnée. Cette recristallisation devient plus importante à partir de 500°C . Il faut noter que la recristallisation n'est pas réalisée de façon épitaxiale car on voit l'apparition d'anneaux fins pointés sur les longueurs de diffraction caractéristiques de ZrO_2 , notamment (111), (200), (220) et (311). Les expériences d'EDAX n'ont pas montré de perte de Cs jusqu'à 400°C . Par contre, on observe une perte de Cs dès 500°C .

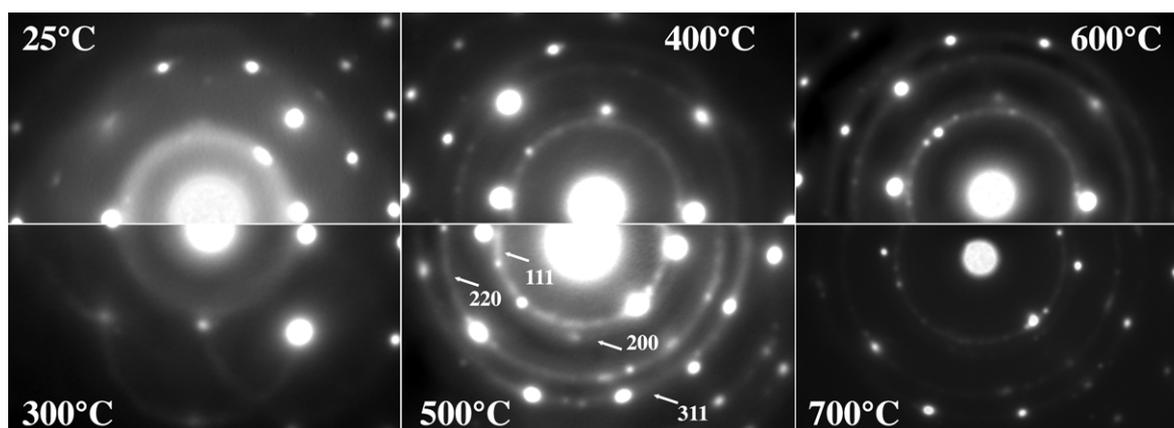


Figure 12 : Evolution de l'anneau diffus en fonction de la température de recuit pour une lame mince de zirconium implantée avec des ions Cs à une fluence de 10^{16} cm^{-2} .

La figure 13 montre des images en champ sombre et les clichés de diffraction électronique associés pour les recuits à 400°C et 700°C. On observe une augmentation du nombre de régions recristallisées (zones blanches), correspondant à l'apparition de la tâche supplémentaire sur l'anneau (111) de ZrO_2 , et à la disparition des anneaux diffus.

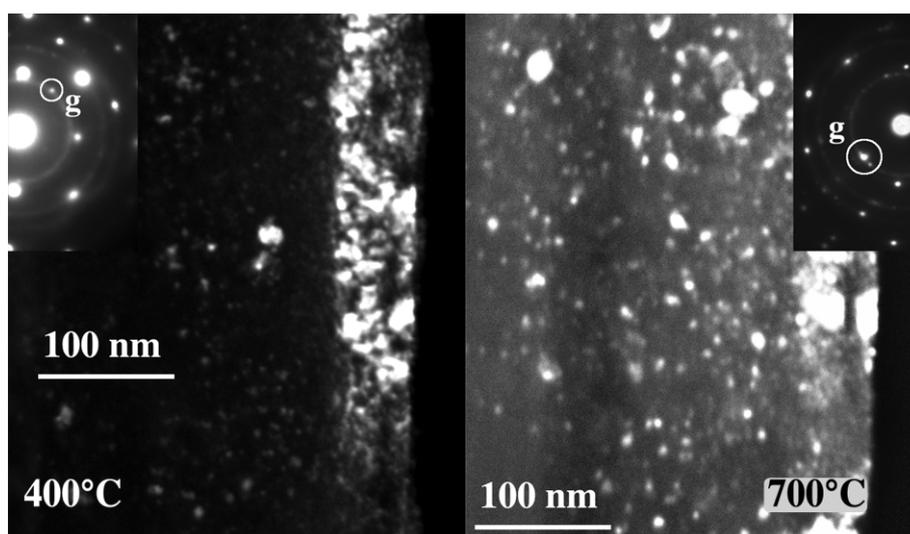


Figure 13 : Evolution de la recristallisation d'un monocristal de zirconium implanté avec des ions Cs à une fluence de 10^{16} cm^{-2} en fonction de la température.

3. Comportement des produits de fission dans le spinelle

3.1. Localisation des produits de fission

Dans le cas du spinelle, l'étude de la localisation des produits de fission a été réalisée à température ambiante pour des ions Cs et I implantés à 150 keV, ce qui correspond à une profondeur d'implantation de l'ordre de 60 nm. De même que pour la zirconium, ces expériences ont été réalisées *in situ* à l'aide de l'implanteur IRMA. Les fluences maximales atteintes pour chacun des ions implantés sont reportées dans le tableau 3.

Ions		Fluences finales en cm^{-2}
$^{133}\text{Cs}^+$	150 keV	10^{16} cm^{-2}
$^{127}\text{I}^+$	150 keV	10^{16} cm^{-2}

Tableau 3 : Fluences maximales pour les implantations d'ions Cs et I dans le spinelle.

La figure 14 présente les distributions en profondeur d'ions Cs et I implantés, extraites des spectres enregistrés en directions aléatoire et alignée selon l'axe $\langle 100 \rangle$ pour les différentes fluences d'ions indiquées sur la figure. On observe une nette diminution de l'aire du pic de césium quand le faisceau d'analyse est aligné selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (par rapport à la direction aléatoire) pour le cristal implanté à faible fluence d'ions césium, tandis qu'aucun effet de canalisation n'est observé à forte fluence d'ions césium. La diminution de l'aire du pic de césium à basse fluence indique que des atomes de césium sont placés préférentiellement dans des positions proches des rangées atomiques $\langle 100 \rangle$, puisqu'ils sont en partie « cachés » par des atomes de la matrice le long de cette direction. Dans le cas de l'iode, la fraction substitutionnelle n'est différente de zéro qu'à de très faibles fluences.

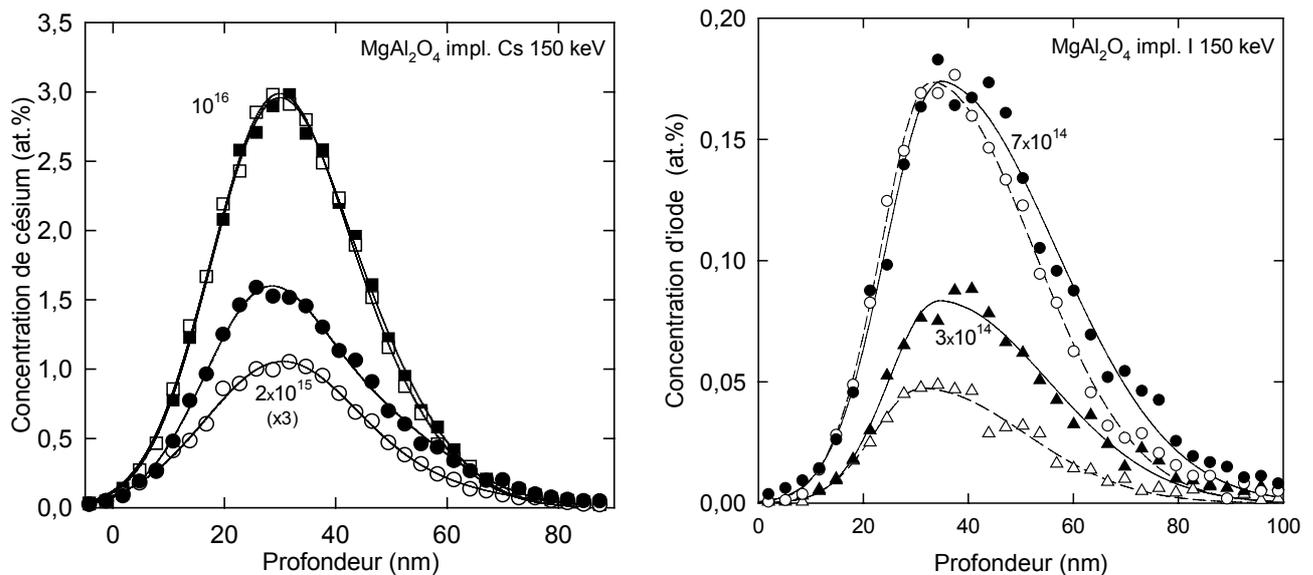


Figure 14 : Distributions en profondeur d'ions Cs et I implantés dans le spinelle, obtenues dans des directions aléatoires (symboles fermés) et alignées selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (symboles ouverts). Les lignes représentent des ajustements aux données expérimentales.

La figure 15 présente la variation de la fraction substitutionnelle $f_s^{\langle 100 \rangle}$ en fonction de la fluence d'ions césium et iode implantés, calculée de la même façon que pour la zirconne (cf. 1.1.2.). Comme dans le cas de la zirconne, on observe que le comportement de la fraction substitutionnelle dépend de la nature chimique des ions implantés (et non de leur masse). Dans le cas du césium, f_s est relativement élevée pour les faibles fluences d'ions ($< 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$); elle diminue avec la fluence d'implantation pour atteindre zéro à une concentration de $\sim 1,4 \text{ at.}\%$. Dans le cas de l'iode, la valeur de f_s diminue rapidement avec la fluence d'implantation et est proche de zéro dès 10^{15} cm^{-2} .

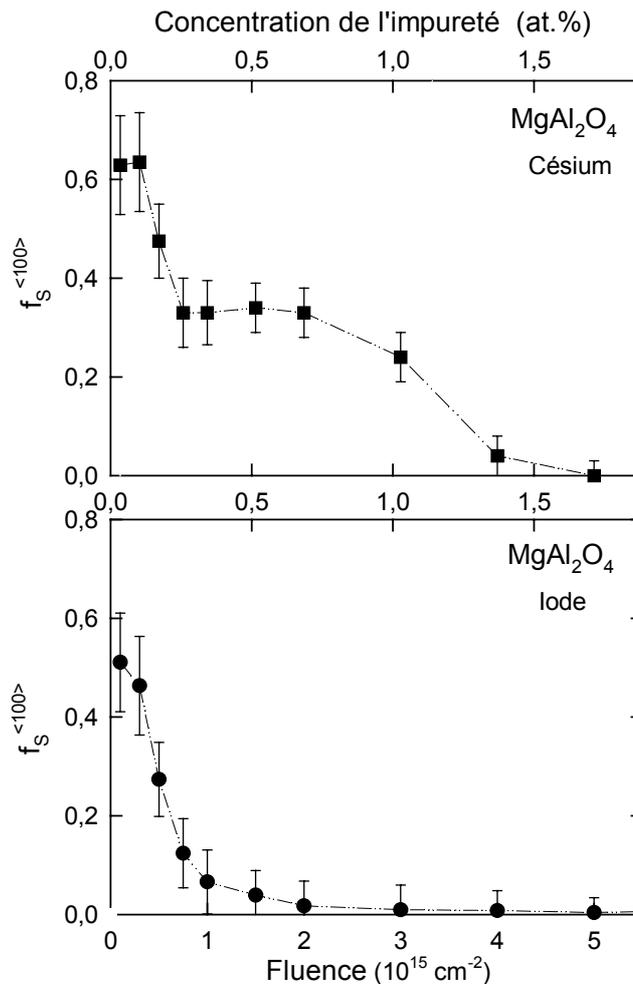


Figure 15 : Fraction substitutionnelle mesurée pour l'axe $\langle 100 \rangle$ en fonction de la fluence (échelle du bas) ou de la concentration (échelle du haut) d'ions implantés.

3.2. Rétention des produits de fission

Seul le comportement des atomes de Cs a été étudié dans le cas des monocristaux de spinelle. Les étapes de recuit, d'irradiation et de caractérisation par RBS sont identiques à celles effectuées dans le cas de la zircone (section 2.2.1.).

La figure 16 montre les modifications des profils de Cs observées après recuit hors ou sous irradiation des échantillons à haute température (pour deux fluences d'implantation). Ces profils sont très peu affectés par un traitement thermique (même à la température la plus haute) quand la concentration initiale de Cs est faible. A l'inverse, d'importantes modifications sont observées pour une grande concentration initiale de Cs : les pics s'aplatissent et la teneur totale diminue fortement. La température à laquelle ces changements se produisent dépend du traitement effectué : elle est plus faible pour un recuit sous irradiation que pour un simple recuit.

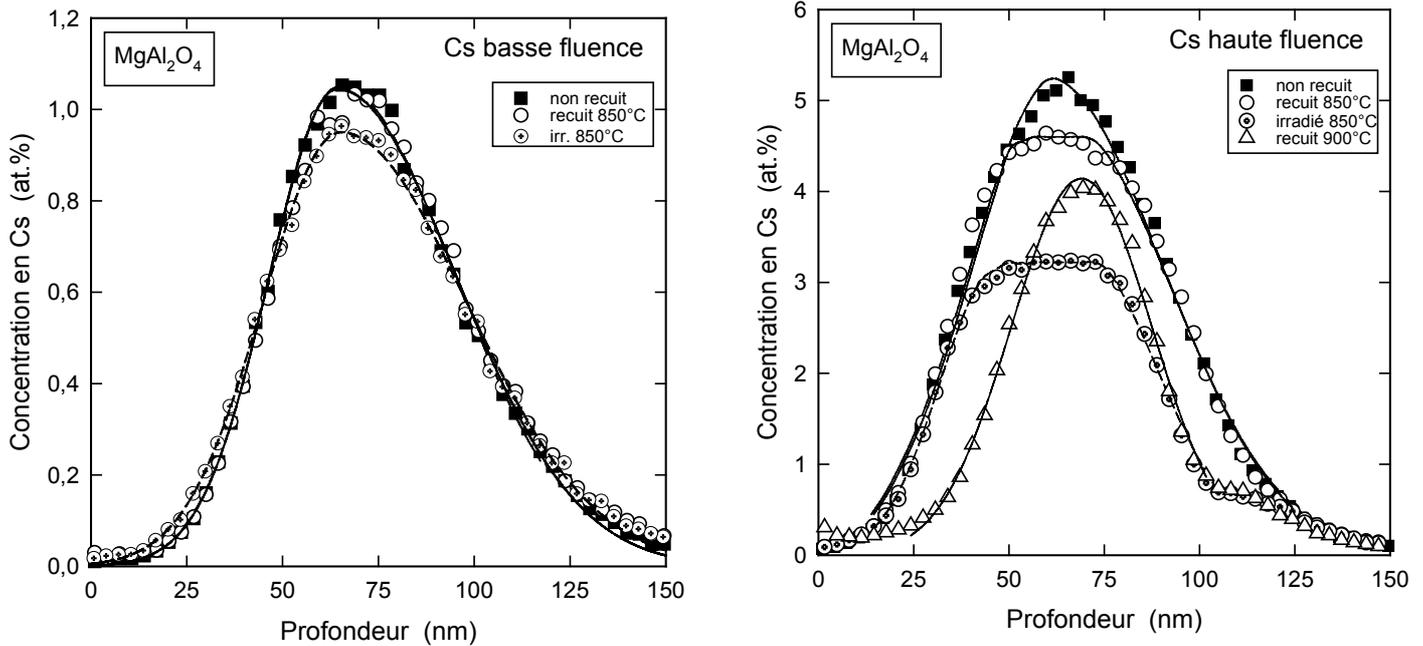


Figure 16 : Distributions en profondeur d'ions Cs implantés dans le spinelle avant (symboles fermés) et après recuits (symboles ouverts) ou irradiation (symboles barrés) des échantillons aux températures indiquées.

Certains spectres RBS enregistrés sur des échantillons de spinelle implantés à forte fluence ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et recuits à haute température (à partir de $\sim 800^\circ\text{C}$) révèlent des particularités inattendues (non vues dans la zirconite). Les profils de Cs sont fortement perturbés (distributions bimodales, décalage des pics vers les faibles profondeurs, érosion des profils) et leur forme dépend de la région analysée (cf. figure 17). De telles hétérogénéités sont observées alors que l'implantation de Cs a été faite de manière uniforme et que l'échantillon était totalement homogène pour des températures de recuit inférieures (cf. figure 16).

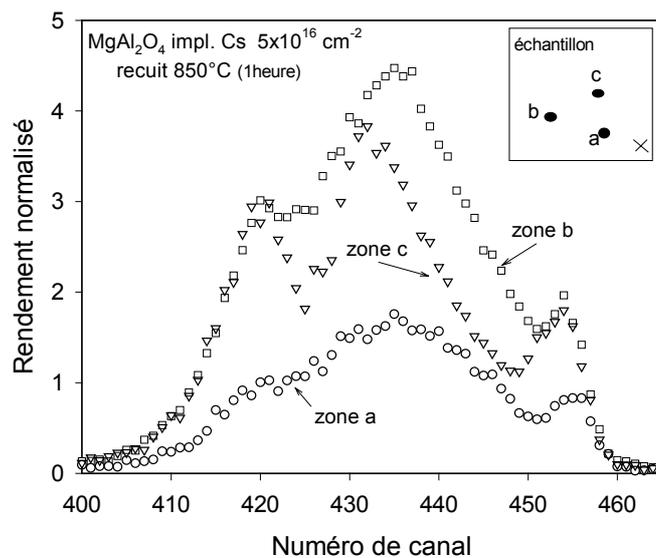


Figure 17 : Pics de Cs obtenus sur différentes régions d'un monocristal de spinelle implanté avec des ions Cs d'énergie 300 keV à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 850°C . L'encart indique les différentes régions de l'échantillon où les spectres RBS ont été enregistrés.

Ces résultats nous ont conduits à observer la surface des échantillons recuits au microscope optique. La micrographie présentée sur la figure 18 montre le résultat de cet examen pour un échantillon ayant subi une implantation d'ions Cs à haute fluence ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et un traitement thermique à 850°C . Cette micrographie révèle de nombreuses hétérogénéités qui nous ont incités à examiner ces échantillons par microscopie électronique à balayage et au moyen de la microsonde nucléaire. La section suivante présente les résultats des expériences destinées à étudier cette exfoliation des monocristaux de spinelle.

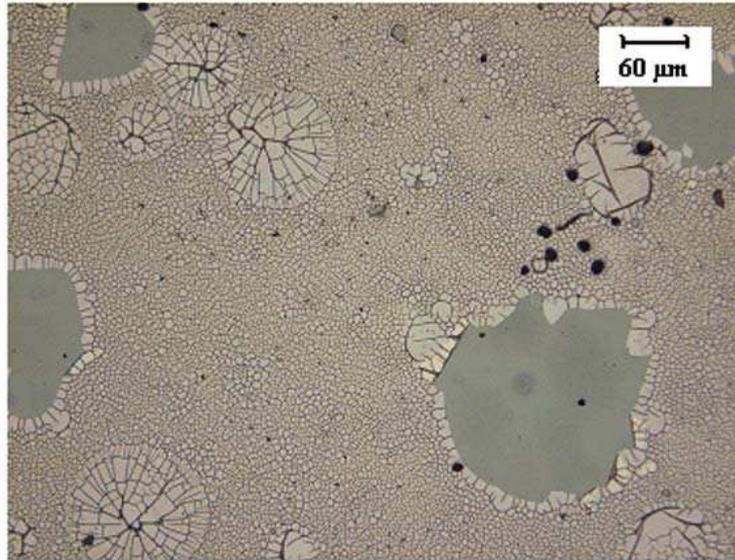


Figure 18 : Photo de microscopie optique enregistrée sur un monocristal de spinelle implanté avec des ions Cs d'énergie 300 keV à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 850°C .

3.3. Etude de l'exfoliation des monocristaux de spinelle

Des expériences de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des monocristaux de spinelle implantés avec des ions Cs à plusieurs fluences (en dessous et au-dessus du seuil de $\sim 3 \text{ at.}\%$) puis recuits pendant une heure à 850°C dans le but d'étudier les modifications microstructurales observées en microscopie optique [6]. Les images MEB montrent que la surface des échantillons implantés à faible fluence (10^{16} cm^{-2}) est plate et uniforme (figure 19a), alors que la surface des échantillons implantés à forte fluence ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) présente un grand nombre de protubérances (taches blanches) de diamètre inférieur à $100 \mu\text{m}$ (figure 19b). Une photo de la région encadrée, enregistrée à un agrandissement intermédiaire (figure 19c), montre, en plus des protubérances, la présence de zones endommagées qui couvrent toute la surface de l'échantillon (zones noires entourées par des craquelures). Une telle microstructure est un signe de l'exfoliation du cristal après recuit à 850°C . La photo prise à plus fort grandissement révèle qu'un réseau de craquelures est formé sur les protubérances (figure 19d). Ces expériences semblent indiquer que, dans le spinelle, l'exfoliation de la surface de l'échantillon est lié au relâchement du Cs implanté à forte fluence.

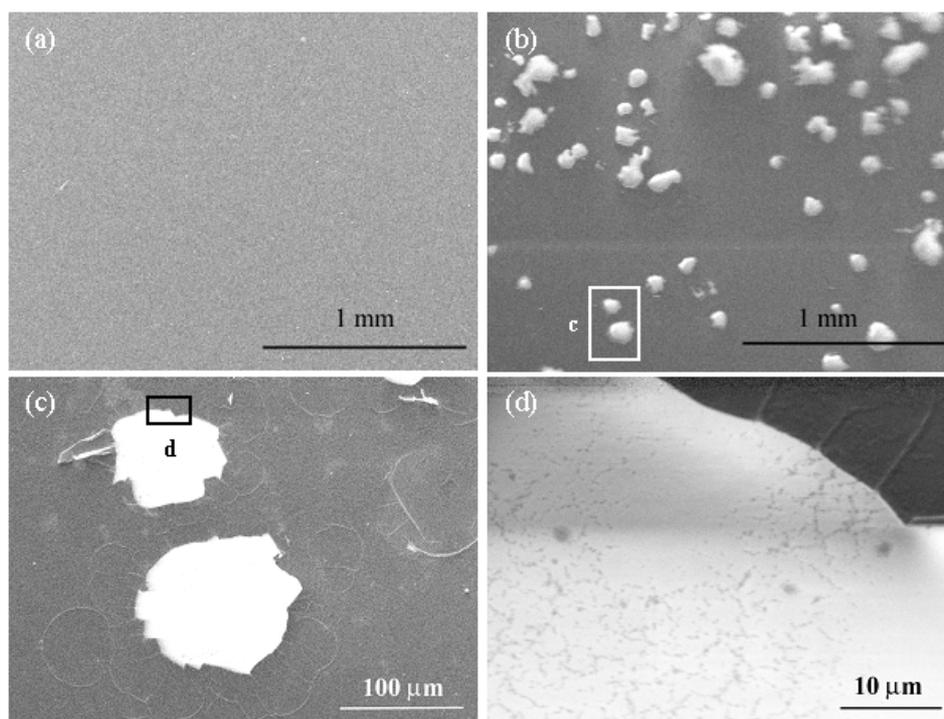


Figure 19 : Micrographies MEB enregistrées sur un monocristal de spinelle implanté avec des ions Cs de 300 keV à des fluences de 10^{16} cm^{-2} (a) et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (b, c, d) et recuit à 850°C .

Suite à l'observation d'une exfoliation sur le monocristal de spinelle implanté à forte fluence d'ions Cs et recuit à 850°C , nous avons analysé ce même échantillon avec la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe. Ces expériences avaient un double but : (i) obtenir une cartographie de la distribution des atomes de Cs dans les différentes régions repérées sur la figure 19 ; (ii) mesurer les profils de concentration de Cs dans certaines zones typiques révélées par les cartographies.

Les particules utilisées pour l'analyse étaient des ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV. Le faisceau avait une taille de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, bien inférieure à la dimension des protubérances observées sur la figure 19 ; son intensité était de 1 nA. Les particules d'analyse rétrodiffusées étaient détectées avec un détecteur annulaire afin d'optimiser le taux de comptage pour ces faibles courants. Des spectres RBS étaient enregistrés pour chaque pixel en continu pendant le balayage de l'échantillon avec une charge totale de l'ordre de $4 \mu\text{C}$. Parallèlement à l'enregistrement des spectres RBS, des photographies optiques ont été réalisées sur toutes les zones analysées.

La figure 20 présente une photographie optique d'une région du monocristal analysé de dimension $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ (a) et la cartographie correspondante (b). La cartographie RBS montre très clairement que les atomes de Cs sont concentrés dans les protubérances visibles sur la photographie optique.

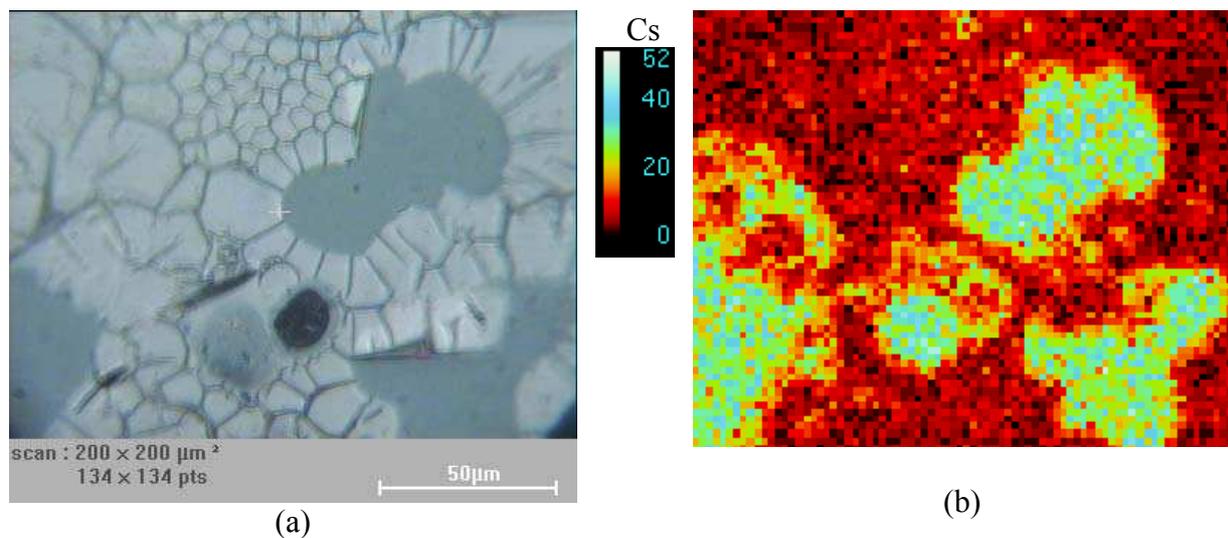


Figure 20 : Cliché de microscopie optique (a) et cartographie de la teneur en Cs réalisée par RBS (b) sur une région du monocristal de spinelle implanté avec des ions Cs à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 850°C , analysée avec la microsonde nucléaire.

Les spectres RBS correspondant aux différentes régions sélectionnées sur la cartographie (cf. figure 21) ont été additionnés afin d'obtenir des distributions en profondeur des atomes de Cs avec la statistique maximale. La figure 21 montre ces profils de Cs dans toutes les régions analysées, à l'intérieur ou à l'extérieur des protubérances. On observe des distributions gaussiennes de Cs, similaires à celles qui étaient obtenues avec le macro-faisceau d'analyse, à l'intérieur des protubérances (régions a, b, c, d). En outre, la quantité et la distribution de Cs sont à peu près identiques dans toutes les protubérances analysées ($\sim 5 \text{ at.}\%$ au maximum du profil). Inversement les profils de Cs sont très aplatis et la concentration de Cs au maximum de ces distributions est faible (moins de $0,5 \text{ at.}\%$) dans les régions sélectionnées à l'extérieur des protubérances (régions e, f, g, h). Ces résultats indiquent très clairement que les protubérances correspondent aux régions du cristal non modifiées par le recuit à 850°C , alors que les autres régions ont subi le phénomène d'exfoliation.

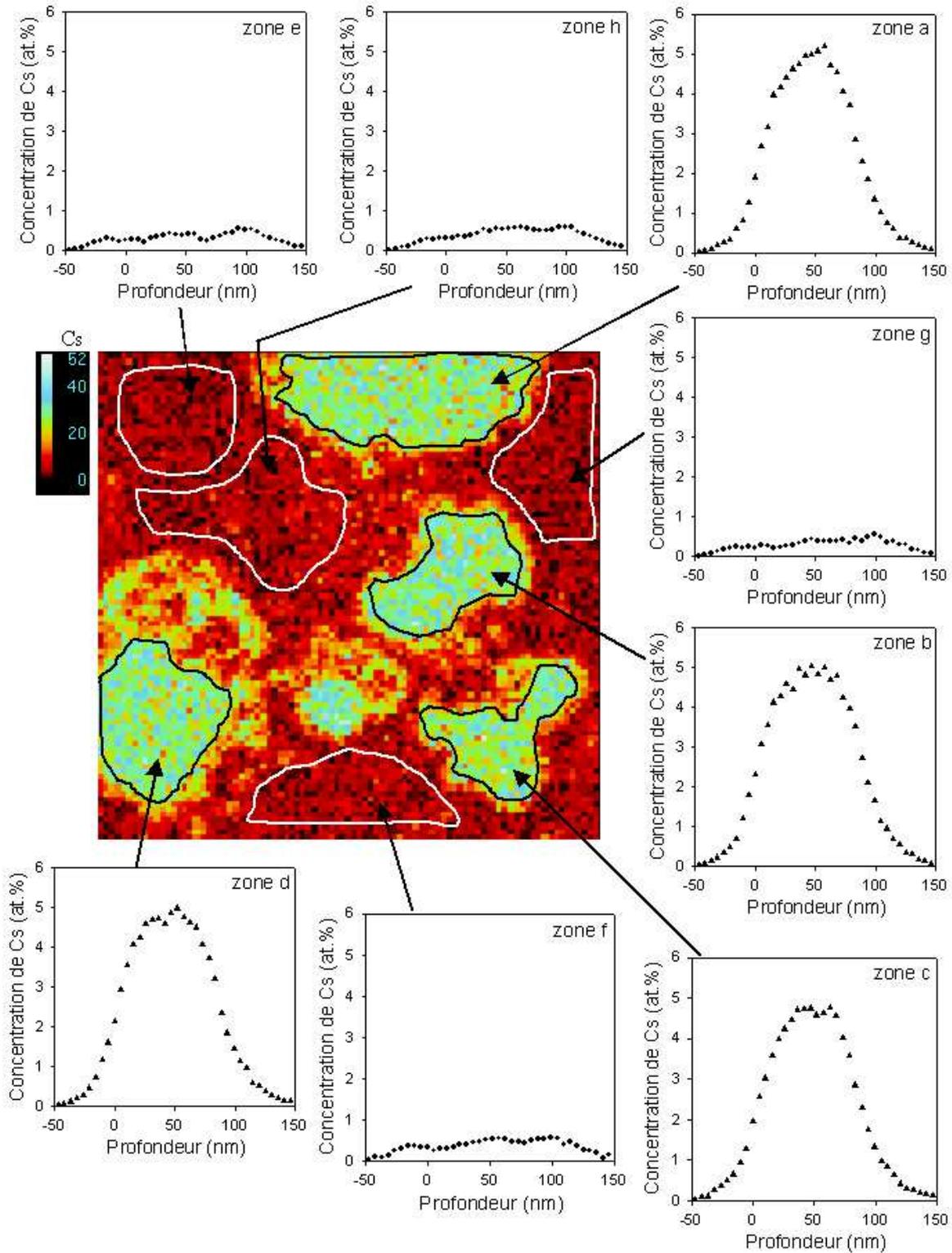


Figure 21 : Distributions en profondeur des profils de Cs enregistrés sur chaque région sélectionnée d'après la cartographie RBS.

4. Discussion

Un résumé des résultats obtenus par RBS après traitement thermique des monocristaux de zircone implantés avec des ions Cs et I à différentes concentrations est présenté sur la figure 22. Une chute rapide de la concentration des atomes de Cs et I est observée à une température de recuit de $\sim 550^\circ\text{C}$ pour les échantillons implantés à forte fluence, alors que la concentration atomique des produits de fission est quasiment constante dans la même gamme de température pour les échantillons implantés à faible fluence. L'irradiation avec des ions Ar lors du recuit à haute température accélère le processus de relâchement : la chute de la concentration des atomes de Cs et d'I pour les échantillons implantés à fortes fluences se produit à plus basse température ($\sim 450^\circ\text{C}$). Cette chute brutale indique que les atomes de Cs implantés à haute concentration occupent des positions métastables, et qu'une faible quantité d'énergie apportée par le traitement thermique (associé à l'irradiation) suffit pour les extraire de ces positions et forcer la migration accélérée. Quand la concentration des atomes de Cs ou de I a chuté en-dessous d'une concentration critique ($\sim 1,5$ at.%), les profils de Cs et d'I ne sont plus modifiés jusqu'à la plus haute température atteinte lors de cette étude, aussi bien pour les échantillons recuits que ceux irradiés avec des ions Ar. Cette dernière observation révèle une très faible mobilité des produits de fission dans ZrO_2 à condition que leur concentration ne dépasse pas la concentration critique.

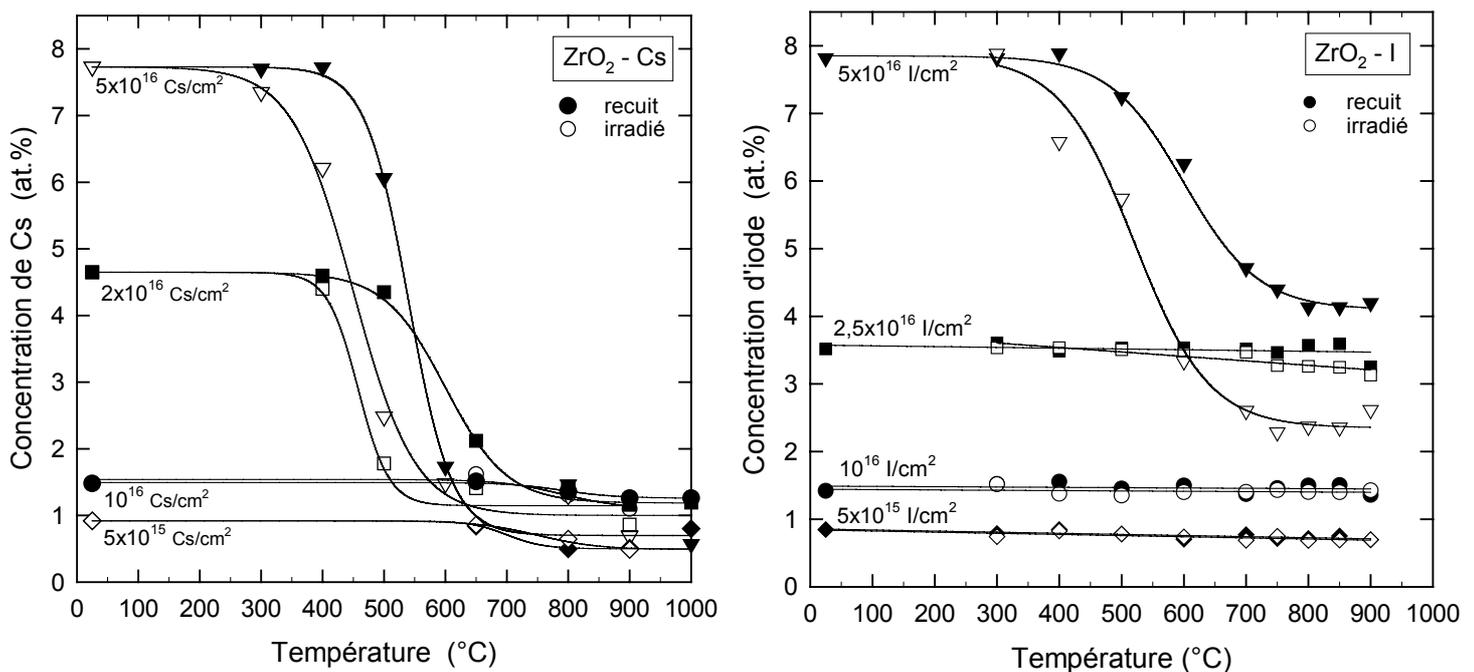


Figure 22 : Résumé des expériences de recuit et d'irradiation à haute température pour des ions Cs et I implantés dans la zircone. Les symboles fermés représentent les échantillons recuits, et les symboles ouverts représentent les échantillons irradiés à chaud.

Les résultats des expériences de microscopie électronique à transmission *in situ* (plus particulièrement obtenus par EDAX afin de quantifier le Cs restant dans l'échantillon après chaque recuit) sont comparés sur la figure 23 aux résultats de RBS obtenus pour les recuits. Dans le cas de la lame mince, la concentration initiale était de 5,8 at.%, et une perte de Cs est observée à partir de 500°C comme dans le cas des monocristaux implantés à forte concentration pour les expériences RBS. A partir de 700°C , la concentration de Cs se stabilise aux alentours de 2 at.%. Les clichés de microdiffraction électronique ne mettent pas en

évidence de recristallisation autre que celle de ZrO_2 , ni après implantation, ni après recuit jusqu'à la température finale. En effet, les anneaux observés ne correspondent à aucun composé contenant du césium (voir plus loin), et coïncident avec la structure cubique de la zircone endommagée. Ces résultats infirment les calculs thermodynamiques effectués par Pouchon *et al.* [7] concernant le système Zr-Cs-O, qui suggèrent que la formation de phases ternaires, telles que Cs_2O-ZrO_2 et Cs_2ZrO_3 , est possible entre la température ambiante et $900^\circ C$, avec une limite de solubilité de 1,5 at.%. Néanmoins, si la taille des précipités était inférieure à 1,5-2 nm, ils ne pourraient pas être observés dans nos conditions expérimentales (résolution du microscope).

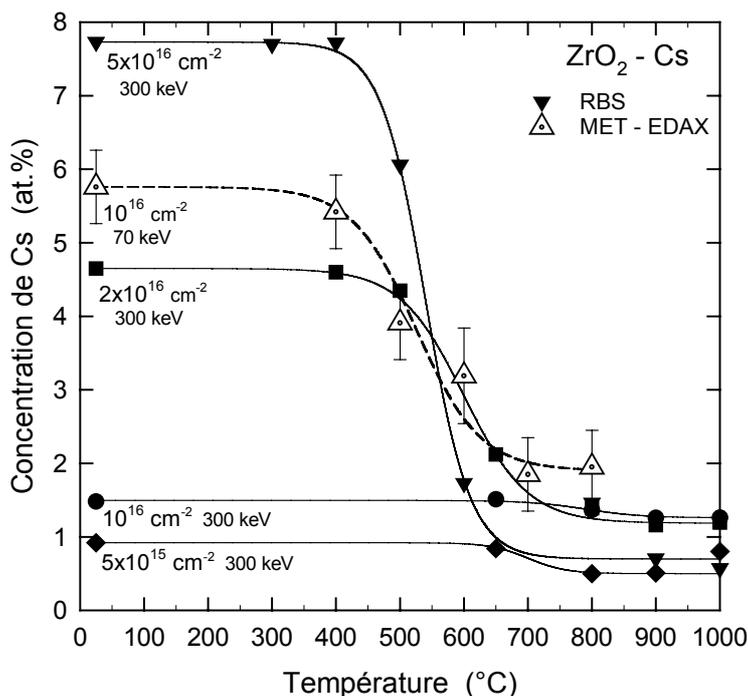


Figure 23 : Comparaison des résultats RBS (symboles fermés) et d'EDAX (triangles pointés) pour les recuits thermiques de la zircone implantée avec des ions Cs.

Des travaux antérieurs [8-10] indiquent que la diffusion et le relâchement d'espèces implantées sont influencés par la configuration atomique dans laquelle ces atomes sont intégrés dans la matrice considérée. Les expériences de RBS/C sur les monocristaux de ZrO_2 implantés avec des ions Cs, I et Xe, décrites dans la section 2.1., ont montré un comportement très différent pour ces trois espèces atomiques. La figure 8 montre que les atomes de xénon et d'iode occupent des positions aléatoires dans le réseau cristallin pour toutes les fluences étudiées, alors qu'une fraction importante des ions césium est située dans des positions substitutionnelles à basse fluence (i.e. au-dessous du troisième stade d'endommagement observé dans les expériences décrites au chapitre 4).

Dans la structure de la zircone vierge, les atomes de Zr sont placés au centre d'un cube constitué par des atomes d'oxygène (dodécahèdre ZrO_8) ; la distance entre les atomes de Zr et d'O est d'environ 230 pm [11,12] ; les atomes de zirconium sont dans l'état d'oxydation Zr^{4+} avec un rayon de 87 pm [13]. Les cations Y^{3+} introduits pour stabiliser la phase cubique à température ambiante créent des lacunes d'oxygène dans la matrice et réduisent la valeur de la coordination de Zr à $\sim 7,5$ avec une diminution de la valeur moyenne de la distance entre les atomes de Zr et de O [14]. Puisque le rayon des atomes de césium est égal à 165 pm dans l'état d'oxydation Cs^+ [13], la substitution d'un atome de zirconium par un atome de césium

crée une forte contrainte dans le voisinage de cet atome. La relaxation de cette contrainte peut se produire par la formation des lacunes d'oxygène dans le voisinage du Cs. L'atome de Cs pourrait donc occuper la position d'un atome de Zr ayant une (ou plusieurs) lacunes de O dans son voisinage [14]. Le fait que des valeurs identiques de la fraction substitutionnelle soient obtenues pour les différentes orientations cristallographiques (cf. tableau 2) indiquent que des atomes de Cs sont probablement localisés de façon isotrope autour de la position occupée normalement par un atome de Zr, sans aucune orientation préférentielle. Ceci peut être expliqué par le déplacement du Cs vers la (ou les) lacunes d'O la plus proche. Une telle configuration atomique est en accord avec les balayages angulaires présentés sur la figure 9.

La diminution de la fraction substitutionnelle observée au-dessus d'une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (cf. figure 8) est corrélée avec le fort endommagement induit dans la maille de zircon par l'irradiation avec des ions (stade 3 de la figure 22, chapitre 4). La limite de solubilité du Cs dans la zirconite à 2300°C a été estimée à 1,5 at.% [7,15], ce qui est assez proche du seuil critique de 1% (cf. figure 22). La perte de substitution des atomes de Cs à haute fluence est donc vraisemblablement liée à l'endommagement important de la matrice cristalline de ZrO_2 . La précipitation des atomes de Cs implantés dans des inclusions métalliques ou la formation de composés ternaires (tels que Cs_2ZrO_3 [7,15,16]) est moins probable vu les résultats des expériences de recuit *in situ* dans le microscope électronique à transmission.

Dans le but de préciser la position des atomes de Cs dans la zirconite, des expériences d'EXAFS ont été réalisées sur un monocristal de zirconite implanté avec des ions Cs d'énergie 300 keV à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [17]. Le résultat de ces mesures (somme de 13 balayages consécutifs avec un temps d'acquisition de 2 secondes par canal) est montré sur la figure 24. La procédure standard UWXAFS a été utilisée pour l'analyse des spectres [18]. Plusieurs modèles concernant le voisinage des atomes de Cs ont été testés, et le seul modèle fiable pour un ajustement correct des données expérimentales est celui où les proches voisins des atomes de Cs sont tous des atomes d'oxygène. Cette configuration atomique représente la situation où un ion Cs a éjecté un atome de Zr de la structure cristalline et a hérité de son voisinage immédiat, déformé par la grande taille des ions Cs. Les résultats d'EXAFS confirment donc les conclusions sur la localisation des atomes de Cs tirées des expériences de RBS et de MET.

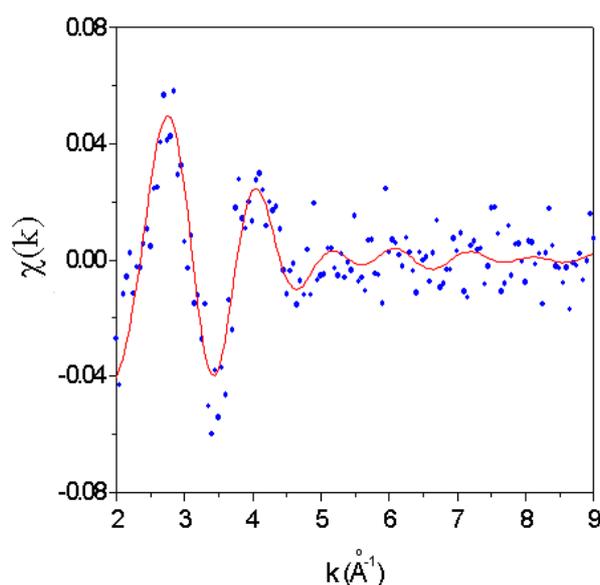


Figure 24 : Spectre d'EXAFS au seuil L_{III} du césium enregistré sur un monocristal de zirconite implanté avec des ions Cs d'énergie 300 keV à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Un résumé des résultats obtenus après traitement thermique des monocristaux de spinelle implantés avec des ions Cs à différentes concentrations est présenté sur la figure 25. Comme dans le cas de la zircone, une chute brutale de la concentration de Cs est observée (à une température de recuit de $\sim 800^\circ\text{C}$) pour les échantillons implantés aux fortes fluences, alors qu'une stabilité de la concentration de Cs est observée dans la même gamme de température pour les échantillons implantés aux faibles fluences. Ici encore, le recuit sous irradiation avec des ions Ar à haute température produit un résultat similaire, avec un écart de température de 100°C pour la chute de la concentration de Cs dans le cas des échantillons implantés à fortes fluences ; quand la concentration de Cs est inférieure à une concentration critique (de ~ 3 at.%), les profils de Cs ne sont plus modifiés jusqu'à une température de 900°C .

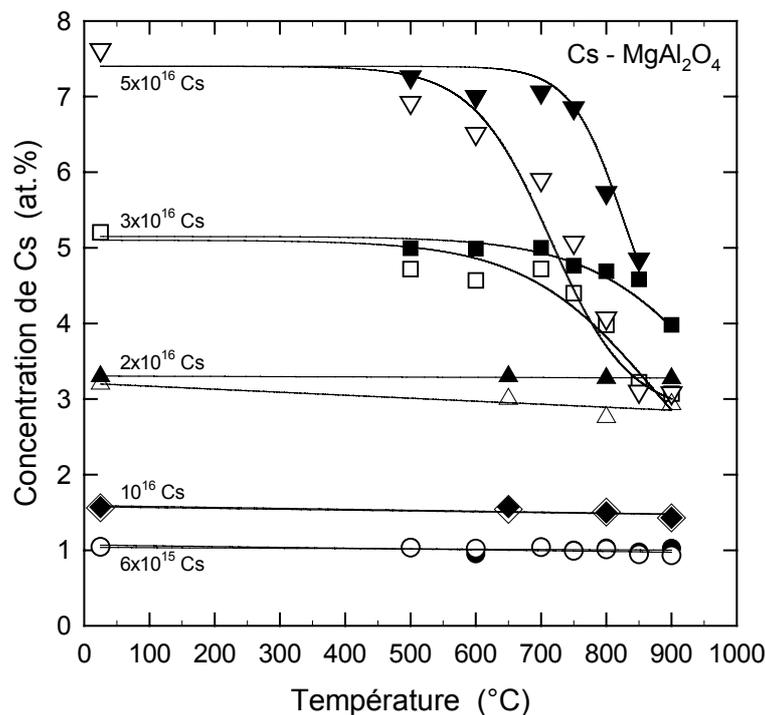


Figure 25 : Résumé des expériences de recuit et d'irradiation à haute température pour des ions Cs implantés dans le spinelle. Les symboles fermés représentent les échantillons recuits, et les symboles ouverts représentent les échantillons irradiés à chaud.

Le cas de MgAl_2O_4 mérite une attention particulière. Bien que les données expérimentales obtenues dans les expériences RBS montrent des résultats semblables à ceux de ZrO_2 , les images enregistrées au MEB et à la microsonde nucléaire (voir les figures 19 et 20) indiquent que le processus de relâchement est dû à des mécanismes totalement différents. En effet, les images enregistrées au MEB montrent une exfoliation quasi-totale de la couche implantée sous l'effet du recuit. Ce phénomène d'exfoliation d'un échantillon implanté et recuit est bien connu ; il a été étudié plus particulièrement pour du silicium implanté avec des ions H (processus « Smart-Cut » développé par M. Bruel) [19]. Toutefois, le cas de MgAl_2O_4 semble correspondre davantage aux effets observés par J.A. Bennett *et al.* [20] qui ont montré une exfoliation quasi-totale de la couche de surface de SiC implanté avec des ions H^+ et Si^+ . Cette exfoliation a été expliquée par un mécanisme comprenant plusieurs étapes. Dans la première phase, l'irradiation induit une amorphisation de la couche de surface du matériau. Ce processus d'amorphisation est très fréquemment lié à une augmentation du volume de la

couche irradiée (gonflement). La deuxième phase est due au recuit qui provoque la recristallisation partielle de la couche amorphe, les contraintes liées à cette recristallisation entraînant l'exfoliation de la couche implantée. Il est intéressant de noter que les images MEB obtenues pour les spinelles exfoliés sont très semblables aux images de microscopie obtenues dans le cas du SiC exfolié [20]. Il est donc très probable qu'un mécanisme similaire est responsable de l'exfoliation de la couche implantée des spinelles.

En conclusion, les études concernant le comportement à haute température des produits de fission dans la zirconite et le spinelle ont montré l'existence d'une concentration critique de quelques pour-cent atomiques (~ 1 à 2 at.% dans la zirconite, et ~ 3 at.% dans le spinelle) au-dessus de laquelle un relâchement des atomes se produit. Ce relâchement est fortement accru par la présence de défauts induits par une irradiation avec des ions de gaz rares. Cependant, les mécanismes de relâchement dépendent de la nature du matériau. En effet, dans la zirconite le relâchement a lieu sans perte d'intégrité de la matrice, alors qu'il se produit par un mécanisme d'exfoliation dans le cas du spinelle. Les positions des atomes de Cs, I et Xe dans la structure cristalline dépendent de la concentration des impuretés et également de leurs propriétés chimiques. Seul le Cs à basse fluence occupe des positions substitutionnelles grâce aux liaisons chimiques qu'il forme avec des atomes d'oxygène. Dans tous les autres cas, la fraction substitutionnelle est soit très faible (cas des faibles concentrations d'iode), soit nulle (gaz rares, ou grandes concentrations de Cs et d'I).

Conclusion et perspectives

Le travail décrit dans ce mémoire s'intègre dans le cadre général des recherches sur la possibilité d'incinérer les déchets nucléaires en réacteur, et concerne plus précisément l'étude des matériaux "cibles" pour la transmutation des actinides. Le but de ce travail était d'étudier, d'un point de vue fondamental, le comportement sous irradiation de la zirconite et du spinelle, ainsi que la capacité de ces deux matériaux à confiner les produits de fission. Pour ce faire, nous avons développé une méthodologie expérimentale originale basée sur l'utilisation des faisceaux d'ions, qui interviennent à plusieurs niveaux selon les études réalisées : (i) implantation ionique d'analogues stables de produits de fission (implanteur IRMA du CSNSM à Orsay) ; (ii) irradiation dans différentes gammes d'énergie pour simuler les noyaux de recul provenant de la désintégration α ou les fragments issus de la fission (basse énergie : implanteur IRMA ; haute énergie : accélérateur GANIL de Caen, accélérateur ISL de Berlin, cyclotron de Varsovie) ; (iii) caractérisation par les techniques de microanalyse nucléaire (accélérateur ARAMIS du CSNSM à Orsay). Des expériences de microscopie électronique à transmission ont également été réalisées *in situ* sur l'implanteur IRMA pour une caractérisation plus complète des défauts induits par l'irradiation. L'intégrité des matrices dopées en produits de fission a par ailleurs été contrôlée avec la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe.

L'étude des effets d'irradiation dans la zirconite et le spinelle a nécessité la mise au point de méthodes d'analyse poussées des spectres de rétrodiffusion Rutherford en canalisation. Dans le cas des irradiations à basse énergie, les différents sous-réseaux (Zr et O pour la zirconite ; Al, Mg et O pour le spinelle) ont pu être analysés à l'aide de conditions expérimentales optimisées, telles que l'utilisation de la résonance à 3,04 MeV sur l'oxygène. Nous avons montré que, dans cette gamme d'énergie, le paramètre responsable de l'accumulation des défauts est le nombre de déplacements par atome (dpa) induits par collisions élastiques entre les ions incidents et les atomes de la cible. Il a été également démontré que la progression vers les grandes profondeurs de cet endommagement lorsque la fluence d'irradiation augmente ne nécessite pas l'hypothèse de migration des défauts. Trois stades d'endommagement ont été observés par RBS/C dans le cas de la zirconite. Les expériences de microscopie électronique à transmission ont montré que le premier stade correspond à la présence d'amas de défauts isolés, qui percolent pour se recouvrir au troisième stade, ce qui entraîne un effondrement de la structure cristalline du matériau. Un stade supplémentaire d'endommagement a été mis en évidence dans le cas du spinelle, avec un taux de désordre final maximum qui pourrait être dû à l'amorphisation ou à la polygonisation du matériau.

A haute énergie, la mise au point du code de simulations numériques McChasy pour ces systèmes complexes a permis pour la première fois d'analyser quantitativement les spectres de RBS/C et d'obtenir des distributions en profondeur de défauts. L'endommagement, dû à des effets d'excitation électronique, peut être décrit dans les deux matériaux par un modèle d'impact direct qui suppose que chaque ion incident produit une trace cylindrique le long de sa trajectoire. L'application de ce modèle aux résultats

expérimentaux a permis de déduire un diamètre de trace d'environ 2 nm dans la zirconite et 3 nm dans le spinelle. De plus, la présence d'un seuil de ralentissement électronique pour la création de défauts a été observé pour des valeurs de 20-25 keV.nm⁻¹ pour la zirconite et 10-15 keV.nm⁻¹ pour le spinelle.

Pour les études concernant la rétention des produits de fission introduits par implantation ionique, la technique RBS a permis de déterminer les distributions en profondeur des impuretés avec une très bonne précision, puis de mesurer l'évolution de ces profils sous l'effet de recuits hors ou sous irradiation. Il a été démontré que la migration et le relâchement d'atomes étrangers dépend de la concentration atomique de ces atomes. Au-dessus d'un seuil de 1 à 2 pour-cent atomiques, on observe un relâchement brutal des hétéroatomes hors de la matrice. Cette chute brutale a été observée dans les deux matériaux étudiés, et dans le cas des impuretés Cs et I. Une telle observation pourrait se révéler être beaucoup plus générale et concerner la plupart des matrices d'intérêt électronucléaire. Cependant, les résultats d'expériences complémentaires de microscopie électronique à balayage et de RBS avec un micro-faisceau ont montré que les processus sous-jacents conduisant à cet effet dépendent de la nature du matériau. Dans la zirconite, le relâchement se produit sans perte d'intégrité de la matrice, alors que, dans le spinelle, le relâchement se produit par une exfoliation de la surface des cristaux. Ce travail a ainsi démontré que le spinelle fortement dopé présente une moindre résistance mécanique que celle de la zirconite. Dans les deux matériaux, le relâchement de produits de fission est fortement accru par la présence de défauts produits par une irradiation avec des ions de gaz rares. Un tel effet de relâchement accéléré par l'irradiation est mis en évidence pour la première fois dans ce travail. Enfin, nous avons observé que les atomes de césium étaient localisés en position de substitution dans la zirconite à faible concentration atomique, et qu'aucune nouvelle phase n'était formée lors de recuits *in situ* dans le microscope électronique à transmission pour une lame mince de zirconite contenant 6 at.% de césium.

Pour l'application à la transmutation des actinides, ces études indiquent que la zirconite stabilisée est relativement stable sous irradiation à température ambiante avec des fragments de fission ou des noyaux de recul : un taux de désordre maximum n'est jamais atteint, même aux plus hautes fluences d'irradiation utilisées. Par contre, le spinelle présente un comportement moins favorable : à basse énergie, le taux de désordre créé par l'irradiation est maximum dès 10 dpa ; à haute énergie, un taux de désordre total est obtenu à partir d'un seuil de 10 à 15 keV.nm⁻¹ pour des fluences d'irradiation relativement faibles (<10¹³ cm⁻²). Les résultats sur le relâchement des produits de fission montrent que la zirconite et le spinelle ont la capacité de confiner ces éléments jusqu'à des températures élevées (> 1000°C) à condition que leur concentration ne dépasse pas quelques pour-cent atomiques. La production de défauts pendant le recuit, consécutive à une irradiation, accélère le processus de relâchement des produits de fission. Ces résultats doivent être pris en considération pour le choix des matrices de transmutation, puisque les réactions de fission se produisant dans les réacteurs génèrent de grandes quantités d'éléments radioactifs.

L'emploi de techniques basées sur l'utilisation de faisceaux d'ions a permis d'obtenir un grand nombre de résultats sur le comportement sous irradiation de la zirconite et du spinelle, ainsi que sur la capacité de ces deux matériaux à confiner les produits de fission. Ce sujet fécond est toutefois loin d'être totalement abouti et de nombreuses voies s'ouvrent pour une meilleure compréhension des effets observés et des mécanismes sous-jacents. Ce travail n'a en effet pas permis de déterminer la nature exacte de l'endommagement créé lors des diverses irradiations. Les expériences de microscopie électronique à transmission, qui tendaient vers ce but, devront être poursuivies, tant *in situ* pendant les irradiations à basse énergie, que hors *situ*

sur des échantillons irradiés avec des ions de haute énergie. Il serait en outre particulièrement fructueux d'utiliser la technique de diffraction de rayons X, avec la possibilité de balayages oméga, soit en incidence normale pour les irradiations à haute énergie, soit en incidence rasante pour les irradiations à basse énergie. Une expérience d'irradiation à haute énergie, *in situ* sur la ligne CHEXPIR, est planifiée à l'accélérateur GANIL. Une caractérisation plus complète des échantillons implantés avec des analogues stables des produits de fission par microscopie électronique à transmission, EXAFS et/ou diffraction de rayons X serait également utile afin de déterminer les phases formées avant et après traitements thermiques. Parallèlement à ces compléments expérimentaux, un important travail théorique est nécessaire pour développer la technique de simulations Monte-Carlo afin de mieux tenir compte de la nature des défauts créés lors des diverses irradiations.

A plus long terme, ce travail de thèse laisse entrevoir de nombreuses perspectives expérimentales et scientifiques. Une des premières préoccupations pourrait être d'étudier l'effet de la température d'irradiation sur la nature et les mécanismes d'endommagement observés. Un accroissement de cette température pourrait en effet induire des guérissons de défauts pendant l'irradiation et conduire à un endommagement beaucoup plus faible. L'étude d'échantillons frittés constitue un deuxième volet d'étude. Certains des mécanismes étudiés (particulièrement la diffusion) peuvent en effet être fortement modifiés en fonction de la taille des grains et par la présence de joints de grains. Du point de vue expérimental, les résultats obtenus grâce au couplage des techniques RBS/C et MET avec un implanteur d'ions de basse énergie laissent entrevoir la puissance d'analyse que conférerait ce type de couplage avec un accélérateur de haute énergie. La possibilité d'irradier une matrice simultanément avec des ions de différentes énergies à l'aide d'un double faisceau (pour simuler de manière plus fiable la désintégration α par exemple) permettrait de se placer dans des conditions plus réalistes en étudiant les effets de synergie entre ces différentes irradiations. Enfin, la méthodologie développée au cours de cette étude et dans ses prolongements pourrait permettre d'étudier d'autres systèmes que les oxydes céramiques, tels que les carbures ou les nitrures envisagés pour les réacteurs du futur.

Annexe 1

Fiche ASTM-JCPDS n°27-0997 de la zircone cubique ZrO₂

27-0997	Quality:	Zr O2
CAS Number:		Zirconium Oxide
Molecular Weight: 123.22		Ref: Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54, 531 (1971)
Volume[CD]: 131.87		
Dx: 6.206 Dm:		
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 5.09 b c		
α β γ		
SS/FOM: F13=12(0.075, 14)		
I/cor:		
Rad: CuKa		
Lambda: 1.5418		
Filter: Ni		
d-sp:		

d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l
2.9300	100	1	1	1	1.2700	5	4	0	0	.89980	1	4	4	0
2.5500	25	2	0	0	1.1670	5	3	3	1	.86040	1	5	3	1
1.8010	50	2	2	0	1.1350	5	4	2	0	.80480	1	6	2	0
1.5340	20	3	1	1	1.0380	1	4	2	2					
1.4710	5	2	2	2	.97960	1	5	1	1					

Annexe 2

Fiche ASTM-JCPDS n°21-1152 du spinelle MgAl₂O₄

21-1152	Quality: *	Mg Al ₂ O ₄														
CAS Number: 1302-67-6		Magnesium Aluminum Oxide														
Molecular Weight: 142.27		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9, 25 (1971)														
Volume[CD]: 528.12																
Dx: 3.579 Dm:																
S.G.: Fd3m (227)																
Cell Parameters:																
a 8.083 b c																
α β γ																
SS/FOM: F29=58(.0151, 33)																
I/cor: 1.70																
Rad: CuKα1																
Lambda: 1.5405																
Filter:		d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l
d-sp:		4.6600	35	1	1	1	1.2330	8	5	3	3	.90380	6	8	4	0
Mineral Name:		2.8580	40	2	2	0	1.2187	2	6	2	2	.88720	2	9	1	1
Spinel, syn		2.4370	100	3	1	1	1.1666	6	4	4	4	.88200	<2	8	4	2
		2.3350	4	2	2	2	1.1320	2	5	5	1	.86160	<2	6	6	4
		2.0200	65	4	0	0	1.0802	6	6	4	2	.84740	8	9	3	1
		1.6500	10	4	2	2	1.0524	12	7	3	1	.82490	18	8	4	4
		1.5554	45	5	1	1	1.0104	8	8	0	0	.81230	<2	7	7	1
		1.4289	55	4	4	0	.95270	2	6	6	0	.79270	2	10	2	0
		1.3662	4	5	3	1	.93340	8	7	5	1	.78140	12	9	5	1
		1.2780	4	6	2	0	.92740	2	6	6	2					

Annexe 3

Détail des positions des atomes de la structure de zircone utilisée pour les simulations numériques, contenant des lacunes d'oxygène

```
----- UNIT CELL -----  
Linear parameters (a,b,c)          pm    512.5    512.5    512.5  
Angular parameters (alpha,beta,gamma) deg    90.0    90.0    90.0  
----- LIST OF ATOMS -----  
Number of elements      2  
Number of atoms        12  
coordinates             x          y          z          probability  
1      Zr              0.0      0.0      0.0      1.0000  
2      Zr              0.5      0.5      0.0      1.0000  
3      Zr              0.0      0.5      0.5      1.0000  
4      Zr              0.5      0.0      0.5      1.0000  
5      O               0.25     0.25     0.25     0.9750  
6      O               0.25     0.75     0.25     0.9750  
7      O               0.75     0.25     0.25     0.9750  
8      O               0.75     0.75     0.25     0.9750  
9      O               0.25     0.25     0.75     0.9750  
10     O               0.25     0.75     0.75     0.9750  
11     O               0.75     0.25     0.75     0.9750  
12     O               0.75     0.75     0.75     0.9750
```

Annexe 4

Détail des positions des atomes de la structure de spinelle utilisée pour les simulations numériques. Cette structure contient 20% d'inversion cationique.

T signifie site tétraédrique
O signifie site octaédrique
orig signifie position originale

----- UNIT CELL -----						
Linear parameters (a,b,c)			pm	808.0	808.0	808.0
Angular parameters (alpha,beta,gamma)			deg	90.0	90.0	90.0
----- LIST OF ATOMS -----						
Number of elements		3				
Number of atoms		128				
coordinates		x	y	z	probability	type
1	Mg	0.0	0.0	0.0	0.8	Torig
2	Al	0.0	0.25	0.0	0.05714	T
3	Al	0.0	0.5	0.0	0.05714	T
4	Al	0.0	0.75	0.0	0.05714	T
5	Al	0.25	0.0	0.0	0.05714	T
6	Al	0.25	0.25	0.0	0.05714	T
7	Al	0.25	0.5	0.0	0.05714	T
8	Al	0.25	0.75	0.0	0.05714	T
9	Al	0.5	0.0	0.0	0.05714	T
10	Al	0.5	0.25	0.0	0.05714	T
11	Mg	0.5	0.5	0.0	0.8	Torig
12	Al	0.5	0.75	0.0	0.05714	T
13	Al	0.75	0.0	0.0	0.05714	T
14	Al	0.75	0.25	0.0	0.05714	T
15	Al	0.75	0.5	0.0	0.05714	T
16	Al	0.75	0.75	0.0	0.05714	T
17	Al	0.0	0.0	0.25	0.05714	T
18	Al	0.0	0.25	0.25	0.05714	T
19	Al	0.0	0.5	0.25	0.05714	T
20	Al	0.0	0.75	0.25	0.05714	T
21	Al	0.25	0.0	0.25	0.05714	T
22	Mg	0.25	0.25	0.25	0.8	Torig
23	Al	0.25	0.5	0.25	0.05714	T
24	Al	0.25	0.75	0.25	0.05714	T
25	Al	0.5	0.0	0.25	0.05714	T
26	Al	0.5	0.25	0.25	0.05714	T
27	Al	0.5	0.5	0.25	0.05714	T
28	Al	0.5	0.75	0.25	0.05714	T
29	Al	0.75	0.0	0.25	0.05714	T
30	Al	0.75	0.25	0.25	0.05714	T
31	Al	0.75	0.5	0.25	0.05714	T
32	Mg	0.75	0.75	0.25	0.8	Torig
33	Al	0.0	0.0	0.5	0.05714	T
34	Al	0.0	0.25	0.5	0.05714	T
35	Mg	0.0	0.5	0.5	0.8	Torig
36	Al	0.0	0.75	0.5	0.05714	T
37	Al	0.25	0.0	0.5	0.05714	T
38	Al	0.25	0.25	0.5	0.05714	T
39	Al	0.25	0.5	0.5	0.05714	T
40	Al	0.25	0.75	0.5	0.05714	T
41	Mg	0.5	0.0	0.5	0.8	Torig
42	Al	0.5	0.25	0.5	0.05714	T
43	Al	0.5	0.5	0.5	0.05714	T

44	Al	0.5	0.75	0.5	0.05714	T
45	Al	0.75	0.0	0.5	0.05714	T
46	Al	0.75	0.25	0.5	0.05714	T
47	Al	0.75	0.5	0.5	0.05714	T
48	Al	0.75	0.75	0.5	0.05714	T
49	Al	0.0	0.0	0.75	0.05714	T
50	Al	0.0	0.25	0.75	0.05714	T
51	Al	0.0	0.5	0.75	0.05714	T
52	Al	0.0	0.75	0.75	0.05714	T
53	Al	0.25	0.0	0.75	0.05714	T
54	Al	0.25	0.25	0.75	0.05714	T
55	Al	0.25	0.5	0.75	0.05714	T
56	Mg	0.25	0.75	0.75	0.8	Torig
57	Al	0.5	0.0	0.75	0.05714	T
58	Al	0.5	0.25	0.75	0.05714	T
59	Al	0.5	0.5	0.75	0.05714	T
60	Al	0.5	0.75	0.75	0.05714	T
61	Al	0.75	0.0	0.75	0.05714	T
62	Mg	0.75	0.25	0.75	0.8	Torig
63	Al	0.75	0.5	0.75	0.05714	T
64	Al	0.75	0.75	0.75	0.05714	T
65	Mg	0.125	0.125	0.125	0.10	O
66	Al	0.125	0.625	0.125	0.80	Oorig
67	Mg	0.375	0.375	0.125	0.10	O
68	Al	0.375	0.875	0.125	0.80	Oorig
69	Al	0.625	0.125	0.125	0.80	Oorig
70	Mg	0.625	0.625	0.125	0.10	O
71	Al	0.875	0.375	0.125	0.80	Oorig
72	Mg	0.875	0.875	0.125	0.10	O
73	Mg	0.125	0.375	0.375	0.10	O
74	Al	0.125	0.875	0.375	0.80	Oorig
75	Mg	0.375	0.125	0.375	0.10	O
76	Al	0.375	0.625	0.375	0.80	Oorig
77	Al	0.625	0.375	0.375	0.80	Oorig
78	Mg	0.625	0.875	0.375	0.10	O
79	Al	0.875	0.125	0.375	0.80	Oorig
80	Mg	0.875	0.625	0.375	0.10	O
81	Al	0.125	0.125	0.625	0.80	Oorig
82	Mg	0.125	0.625	0.625	0.10	O
83	Al	0.375	0.375	0.625	0.80	Oorig
84	Mg	0.375	0.875	0.625	0.10	O
85	Mg	0.625	0.125	0.625	0.10	O
86	Al	0.625	0.625	0.625	0.80	Oorig
87	Mg	0.875	0.375	0.625	0.10	O
88	Al	0.875	0.875	0.625	0.80	Oorig
89	Al	0.125	0.375	0.875	0.80	Oorig
90	Mg	0.125	0.875	0.875	0.10	O
91	Al	0.375	0.125	0.875	0.80	Oorig
92	Mg	0.375	0.625	0.875	0.10	O
93	Mg	0.625	0.375	0.875	0.10	O
94	Al	0.625	0.875	0.875	0.80	Oorig
95	Mg	0.875	0.125	0.875	0.10	O
96	Al	0.875	0.625	0.875	0.80	Oorig
97	O	0.125	0.125	0.125	1.0000	
98	O	0.125	0.625	0.125	1.0000	
99	O	0.375	0.375	0.125	1.0000	
100	O	0.375	0.875	0.125	1.0000	
101	O	0.625	0.125	0.125	1.0000	
102	O	0.625	0.625	0.125	1.0000	
103	O	0.875	0.375	0.125	1.0000	
104	O	0.875	0.875	0.125	1.0000	

105	0	0.125	0.375	0.375	1.0000
106	0	0.125	0.875	0.375	1.0000
107	0	0.375	0.125	0.375	1.0000
108	0	0.375	0.625	0.375	1.0000
109	0	0.625	0.375	0.375	1.0000
110	0	0.625	0.875	0.375	1.0000
111	0	0.875	0.125	0.375	1.0000
112	0	0.875	0.625	0.375	1.0000
113	0	0.125	0.125	0.625	1.0000
114	0	0.125	0.625	0.625	1.0000
115	0	0.375	0.375	0.625	1.0000
116	0	0.375	0.875	0.625	1.0000
117	0	0.625	0.125	0.625	1.0000
118	0	0.625	0.625	0.625	1.0000
119	0	0.875	0.375	0.625	1.0000
120	0	0.875	0.875	0.625	1.0000
121	0	0.125	0.375	0.875	1.0000
122	0	0.125	0.875	0.875	1.0000
123	0	0.375	0.125	0.875	1.0000
124	0	0.375	0.625	0.875	1.0000
125	0	0.625	0.375	0.875	1.0000
126	0	0.625	0.875	0.875	1.0000
127	0	0.875	0.125	0.875	1.0000
128	0	0.875	0.625	0.875	1.0000

Annexe 5

Procédure d'analyse du désordre par RBS/C : détails dans le cas de ZrO_2

1. Généralités sur l'analyse du désordre par RBS/C

L'effet de la présence de défauts dans la structure cristalline peut être décrit de manière simplifiée¹ (cf. figure 1) en considérant que le faisceau est constitué d'une fraction décanalisée qui est rétrodiffusée par tous les atomes du cristal, et d'une fraction canalisée qui n'est rétrodiffusée que par les atomes déplacés (rétrodiffusion directe), cf. chapitre 3, section 1.1.2.b.

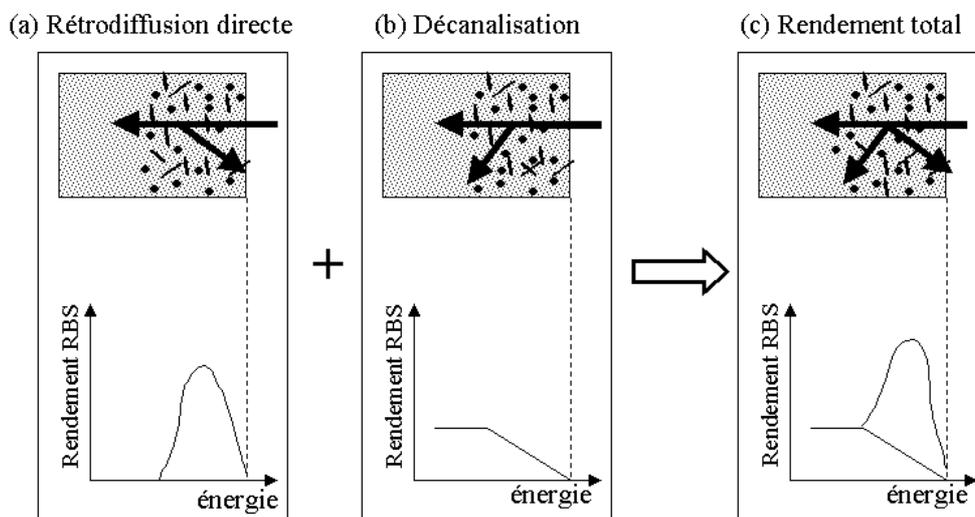


Figure 1 : Illustration schématique montrant que (a) la rétrodiffusion directe et (b) la décanalisation s'additionnent pour donner le spectre RBS/C représenté dans la partie (c).

G.F. Cerofolini *et al.*² proposent de définir la fraction décanalisée, notée $B(x)$, par une fonction qui croît progressivement avec la profondeur dans la région endommagée (cf. figure 2), sans toutefois lui donner une forme analytique. Cette augmentation est due à la décanalisation du faisceau lors de son passage dans la zone de désordre. $Y(x)$ représente le spectre enregistré sur le matériau irradié et $Y^{\text{virgin}}(x)$ le spectre enregistré sur le matériau vierge.

¹ D'après A. Benyagoub, L. Thomé, Radiat. Eff. **105**, 9 (1987), et *Materials Analysis by Ion Channeling*, ed. L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, Academic Press, New York (1982), Chapitre 5.

² G.F. Cerofolini, L. Meda, R. Balboni, F. Corni, S. Frabboni, G. Ottaviani, R. Tonini, M. Anderle, R. Canteri, Physical Review B **46**, 4, 2061 (1992).

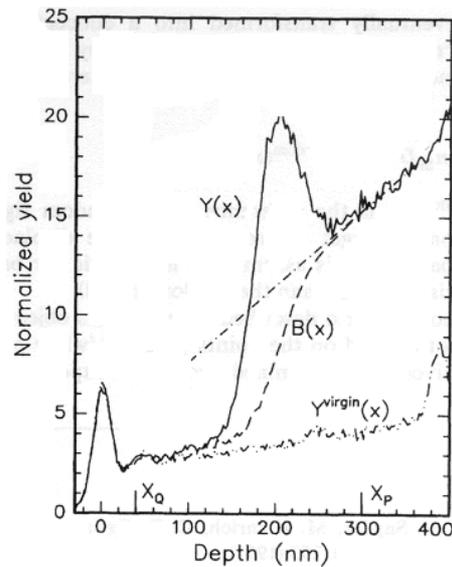


Figure 2 : Analyse du pic de défauts induit par irradiation d'un matériau : résultats de la procédure de calcul de $B(x)$ proposés par G.F. Cerofolini et al.

2. Application de l'analyse du désordre au cas de ZrO_2

2.1. Cas du sous-réseau zirconium et du sous-réseau oxygène hors résonance

Nous avons appliqué la procédure d'analyse du désordre décrite dans la section précédente aux spectres RBS/C obtenus sur les monocristaux de zircon en utilisant une fonction *ad hoc* (équation 1), de forme analogue à celle préconisée par G.F. Cerofolini *et al.*. Cette fonction analytique relativement simple est décrite par l'équation suivante :

$$(1) \quad B(x) = \frac{k-a}{1+\exp\left(\frac{-(x-b)}{c}\right)}$$

où x est la variable correspondant au numéro du canal, et où les paramètres k , a , b et c sont décrits sur la figure 3. Il faut noter que la loi exponentielle utilisée pour décrire la fraction décanalisée $B(x)$ est empirique. Elle est cependant indirectement validée par la confrontation avec les résultats des simulations numériques (cf. paragraphe 1.2 du chapitre 4).

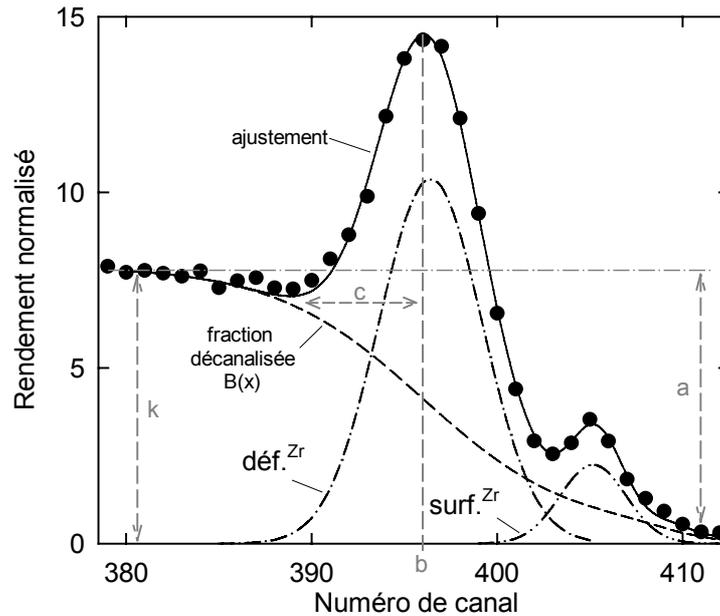


Figure 3 : Analyse du désordre induit dans le sous-réseau Zr de la zircone.

Le détail de cette procédure est explicitée sur la figure 3 pour le sous-réseau Zr d'un monocristal de zircone irradié. Elle s'applique au cas des figures 2a et 2b du chapitre 4. La première étape consiste à ajuster (ligne continue) les points expérimentaux par une fonction qui est la somme de la fonction $B(x)$, correspondant à la contribution due à la fraction décanalisée du faisceau d'analyse, et de la contribution due à la rétrodiffusion des particules canalisées sur les atomes déplacés du réseau. Cette dernière contribution est représentée par deux distributions gaussiennes correspondant au pic de défauts et au pic de surface. Ce calcul est réalisé en fixant l'abscisse du point d'inflexion b de cette fonction égal à l'abscisse du maximum du pic d'endommagement. La fonction $B(x)$ déduite du meilleur ajustement, représentée par les lignes pointillées sur la figure 3, est ensuite utilisée pour déterminer le taux de désordre f_D , défini par l'équation (2) :

$$(2) \quad f_D = \frac{Y_{\text{AXE}} - B(x)}{Y_{\text{RANDOM}} - B(x)} = f_{D(x)}$$

où Y_{AXE} et Y_{RANDOM} sont les valeurs des rendements normalisés obtenus respectivement dans les conditions de canalisation et suivant une direction aléatoire.

La dernière étape consiste à soustraire la contribution du pic de surface afin d'obtenir la distribution réelle du désordre présent dans l'échantillon. Afin d'obtenir la distribution en profondeur du taux de désordre créé (f_D en fonction de la profondeur), on transforme ensuite le numéro du canal en échelle de profondeur en utilisant l'étalonnage en énergie.

2.2. Cas du sous-réseau oxygène dans des conditions de résonance

La procédure utilisée pour l'analyse du désordre créé dans le sous-réseau O à l'aide de la résonance (représentée sur la figure 2c du chapitre 4) est plus complexe. Les pics d'oxygène obtenus en directions aléatoire (cercles pleins) et alignée selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (cercles ouverts) à l'aide de la résonance à 3,04 MeV sur l'oxygène sont représentés sur la

figure 4 pour trois énergies différentes du faisceau d'analyse. On observe un déplacement du pic de résonance vers les basses énergies en fonction de l'augmentation de l'énergie du faisceau d'analyse.

On effectue ensuite la soustraction du signal RBS des atomes de Zr et de la contribution Rutherford au signal RBS des atomes d'O, représentés par les lignes pointillées sur la figure 4c, qui ont la forme du spectre RBS enregistré sur le même cristal mais hors des conditions de résonance. Après soustraction, on obtient les pics représentés par les triangles sur la figure 4c enregistrés en directions aléatoire (triangles pleins) et selon l'axe <100> (triangles ouverts).

Les aires des pics d'oxygène enregistrés dans la direction axiale <100> à une énergie donnée du faisceau d'analyse sont ensuite reportés, pour chaque énergie comprise dans la gamme 3,02 – 3,12 MeV par pas de 0,01 MeV, en fonction de l'énergie du faisceau d'analyse. Ces résultats correspondent aux points représentés sur la figure 2c du chapitre 4.

On peut ainsi noter sur la figure 2 du chapitre 4 que les axes horizontaux (c'est-à-dire le numéro de canal sur les figures 2a et 2b, et l'énergie sur la figure 2c) représentent le même paramètre physique : la profondeur à laquelle la rétrodiffusion des particules d'analyse a lieu. Cela signifie que la figure 2c du chapitre 4 doit montrer la même dépendance (rendement de rétrodiffusion en fonction de la profondeur) que les données de l'expérience RBS/C réalisée sans utiliser la résonance à 3,04 MeV (figure 2b, chapitre 4). Nous avons ainsi supposé que la contribution au spectre RBS/C enregistré en direction axiale de la décanalisation partielle du faisceau d'analyse (bruit de fond) peut être décrite par la même fonction que celle utilisée dans les expériences réalisées sans utiliser la résonance à 3,04 MeV (cf. section 2.1 de cette annexe). Ce bruit de fond est représenté par les lignes pointillées sur la figure 2c du chapitre 4. La ligne continue est, comme dans les cas précédents, un ajustement des données expérimentales incluant le bruit de fond et la distribution de défauts. Il est à noter que la résolution en profondeur de cette analyse est insuffisante pour séparer le pic de défauts du pic de surface.

Les valeurs de $f_D^{(O)}$ ont été obtenues à l'aide de l'analyse des pics de résonance. Ces valeurs ont été normalisées à l'endommagement obtenu pour le cristal vierge à l'aide de l'expression

$$(4.1) \quad f_D^{(O)} = \frac{1 - \chi^{(O)}}{1 - \chi_0^{(O)}}$$

où $\chi^{(O)}$ est le rendement de canalisation mesuré sur le pic d'oxygène du monocristal irradié (rapport des intégrales des pics d'oxygène pour les spectres canalisés et aléatoires, représentés sur la figure 4c), et $\chi_0^{(O)}$ le rendement de canalisation obtenu pour le monocristal vierge.

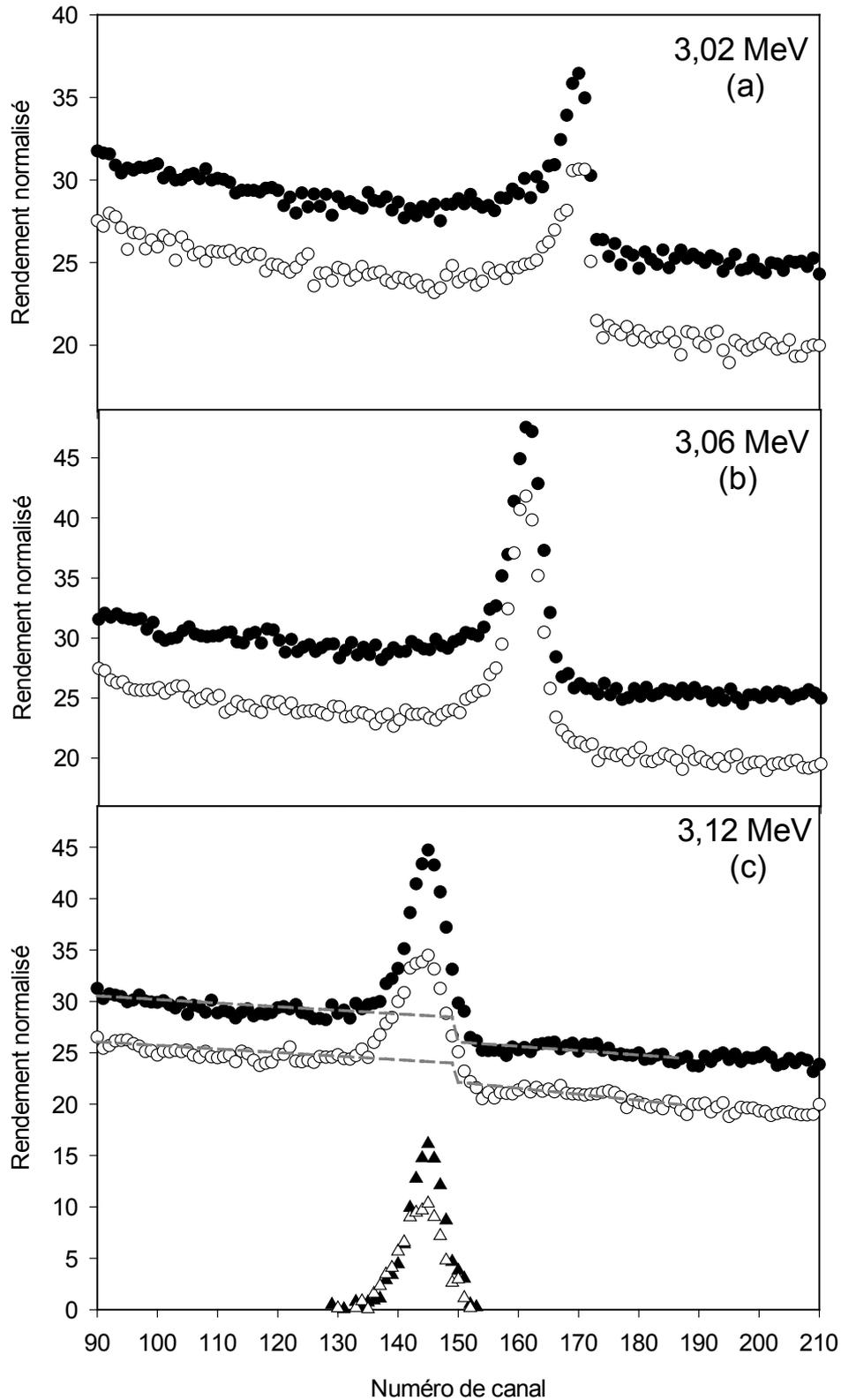


Figure 4 : Pic d'oxygène enregistré à l'aide de la résonance à 3,04 MeV pour différentes énergies du faisceau d'analyse. La procédure d'analyse du désordre créé dans le sous-réseau O est décrite dans le cas de 3,12 MeV (c).

Annexe 6

Calcul des incertitudes sur la fraction substitutionnelle f_S dans le cas de ZrO_2

La fraction des atomes implantés se situant en position substitutionnelle dans la matrice de zircon (f_S) est donnée par l'expression³ :

$$f_S = \frac{1 - \chi_i}{1 - \chi_{Zr}}$$

où χ_i est le rendement de canalisation mesuré sur le pic d'impureté le long de la direction axiale considérée (rapport des intégrales des pics d'impureté pour les spectres canalisés et aléatoires), et χ_{Zr} est le rendement de canalisation obtenu sur le sous-réseau Zr à la profondeur d'implantation.

L'incertitude σ sur cette grandeur est donnée par la relation :

$$\sigma(f_S) = \sqrt{\left(\frac{\partial f_S}{\partial \chi_i}\right)^2 \sigma^2(\chi_i) + \left(\frac{\partial f_S}{\partial \chi_{Zr}}\right)^2 \sigma^2(\chi_{Zr})}$$

où $\frac{\partial f_S}{\partial \chi_i} = \frac{-1}{1 - \chi_{Zr}}$ et $\frac{\partial f_S}{\partial \chi_{Zr}} = \frac{1 - \chi_i}{(1 - \chi_{Zr})^2} = \frac{f_S}{1 - \chi_{Zr}}$

$$\text{Donc } \sigma(f_S) = \frac{1}{1 - \chi_{Zr}} \sqrt{\sigma^2(\chi_i) + f_S^2 \sigma^2(\chi_{Zr})}$$

Les incertitudes absolues $\sigma(\chi_i)$ et $\sigma(\chi_{Zr})$ sont estimées en considérant l'incertitude statistique due à la dispersion des points expérimentaux dans les spectres RBS/C et l'incertitude systématique due à la décomposition des spectres RBS/C.

3. Incertitude sur χ_i

On calcule l'incertitude sur χ_i pour des spectres enregistrés à trois fluences différentes :

- basses fluences, inférieures à 10^{15} cm^{-2}
- fluences intermédiaires, comprises entre 10^{15} et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
- hautes fluences, supérieures à $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

3.1. Incertitude statistique

Pour estimer cette incertitude, notée $\sigma(\chi_i)_{\text{stat}}$, il faut connaître les valeurs des intégrales des pics d'impureté des spectres enregistrés en direction aléatoire et alignée, notées respectivement $N_{R,i}^{\text{coups}}$ et $N_{A,i}^{\text{coups}}$. Les incertitudes absolues σ sur les intégrales des pics d'impureté sont données par les racines carrées de $N_{R,i}^{\text{coups}}$ et $N_{A,i}^{\text{coups}}$.

³ D'après *Materials Analysis by Ion Channeling*, ed. L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, Academic Press, New York (1982), Chapitre 5.

On calcule ensuite $\sigma\chi_i$ par la relation :

$$\sigma(\chi_i)_{\text{stat}} = \frac{1}{N_{\text{R}}^{\text{coups}}} \sqrt{\sigma^2(N_{\text{A},i}^{\text{coups}}) + \chi_i^2 \cdot \sigma^2(N_{\text{R},i}^{\text{coups}})}$$

Les valeurs de $\sigma(\chi_i)$ pour chaque gamme de fluence dans le cas des ions Cs sont :

$$\sigma(\chi_i)_{\text{stat}} = \begin{array}{l} 0,025 \text{ pour les basses fluences } (8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}) \\ 0,017 \text{ pour les moyennes fluences } (3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}) \\ 0,015 \text{ pour les hautes fluences } (10^{16} \text{ cm}^{-2}) \end{array}$$

3.2. Incertitude due à la décomposition des spectres

L'incertitude due à la décomposition des spectres $\sigma(\chi_i)_{\text{décomp}}$ a été estimée en calculant les intégrales des pics d'impureté pour différentes procédures de soustraction du signal Hf (cf. chapitre 5, section 1). L'évaluation de cette incertitude est limitée par la présence de Hf. La figure 3 rappelle la méthode utilisée dans le cas d'un spectre enregistré en direction aléatoire pour soustraire le signal correspondant à la rétrodiffusion des particules d'analyse sur les atomes de Hf. La forme du signal RBS correspondant à la contribution des atomes de Zr a été utilisée pour prévoir celle du signal RBS correspondant aux atomes de Hf (ligne pointillée sur la figure 3). Pour estimer l'incertitude, on a fait varier le facteur de multiplication f_M (égal au rapport $H_{\text{Hf}}/H_{\text{Zr}}$, utilisé pour la décomposition), de sorte d'évaluer les valeurs extrêmes de f_M qui définissent les limites d'un ajustement acceptable.

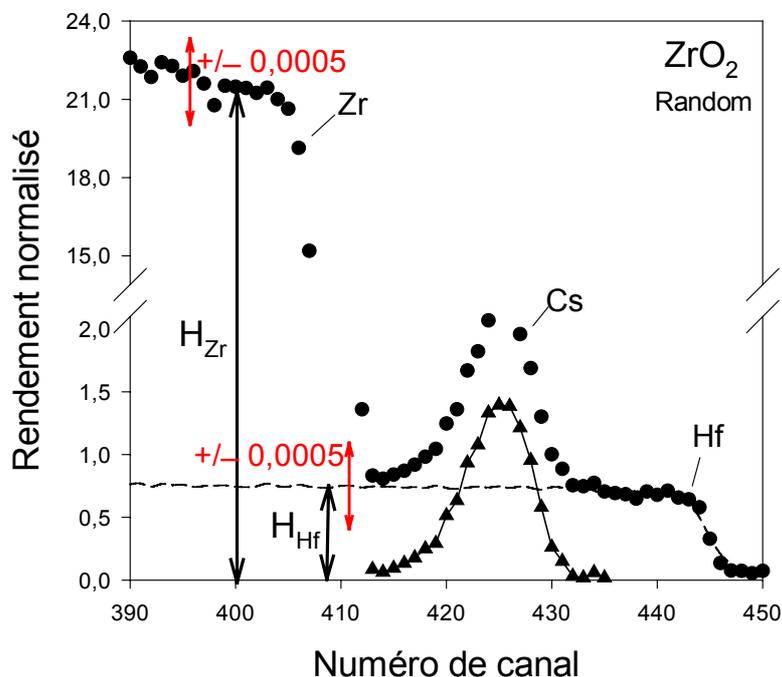


Figure 5 : Procédure utilisée pour l'analyse du pic de Cs extrait d'un spectre RBS enregistré en direction aléatoire dans un monocristal de zirconie implanté. La ligne pointillée représente le signal de Hf à soustraire du pic de Cs (cercles). Les triangles donnent le résultat final.

Ces opérations ont été répétées pour plusieurs spectres RBS/C. On a constaté une sensibilité de l'ajustement en fonction de la fluence telle que :

- le coefficient f_M pour les spectres enregistrés en direction aléatoire varie dans les limites de $\pm 0,0005$ pour toutes les fluences. Une valeur typique de f_M est 0,03.
- le coefficient f_M pour les spectres enregistrés en direction axiale varie dans les limites de $\pm 0,001$ aux fluences faibles et intermédiaires et dans les limites de $\pm 0,0005$ pour les hautes fluences.

Les valeurs obtenues pour $\sigma(\chi_i)_{\text{décomp}}$ dans le cas des ions Cs sont :

$$\sigma(\chi_i)_{\text{décomp}} = \begin{array}{l} 0,053 \text{ pour les basses fluences } (8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}) \\ 0,035 \text{ pour les moyennes fluences } (3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}) \\ 0,015 \text{ pour les hautes fluences } (10^{16} \text{ cm}^{-2}) \end{array}$$

L'incertitude totale sur χ_i , dans le cas le plus défavorable, est la somme entre l'incertitude due à la statistique σ_{stat} et l'incertitude due à la décomposition $\sigma_{\text{décomp}}$, d'où :

$\sigma(\chi_i)_{\text{totale}} =$	0,078 pour les basses fluences ($8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)
	0,052 pour les moyennes fluences ($3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)
	0,030 pour les hautes fluences (10^{16} cm^{-2})

4. Incertitude sur χ_{Zr}

4.1. Incertitude statistique

On considère l'incertitude due à la statistique comme négligeable, le nombre de coups dans la partie du signal de Zr étant très grand. Pour une charge intégrale de 50 μC , elle est en effet de l'ordre de $\sim 0,4\%$.

4.2. Incertitude due à la décomposition des spectres

Pour évaluer l'influence de la décomposition sur la valeur de χ_{Zr} , on a analysé le spectre obtenu sur un échantillon de zircone implanté avec des ions Cs à une fluence intermédiaire ($1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) pour lequel le pic de défauts de Zr apparaît nettement.

Le signal RBS correspondant à la rétrodiffusion des atomes déplacés du sous-réseau Zr a été ajusté en choisissant deux valeurs extrêmes pour la contribution due à la fraction décanalisée du faisceau d'analyse (cf. figure 2a du chapitre 4), puis on a calculé χ_{Zr} dans ces deux cas. On a pris comme incertitude due à la décomposition la valeur moyenne de ces deux valeurs extrêmes de χ_{Zr} . Ce calcul donne $\sigma(\chi_{Zr}^{\text{décomp}}) = 0,013$.

D'où $\sigma(\chi_{Zr})_{\text{totale}} = 0,013$

En conclusion, l'incertitude sur la fraction substitutionnelle f_S d'ions Cs implantés dans la zircone est égale à :

$$\sigma(f_S^{Cs}) = \frac{1}{1-\chi_{Zr}} \sqrt{\sigma^2(\chi_{Cs}) + f_S^2 \sigma^2(\chi_{Zr})}$$

avec $\sigma(\chi_{Zr})_{totale} = 0,013$ et $\sigma(\chi_{Cs})_{totale} =$ $\begin{matrix} 0,078 \text{ pour les basses fluences } (8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}) \\ 0,052 \text{ pour les moyennes fluences } (3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}) \\ 0,030 \text{ pour les hautes fluences } (10^{16} \text{ cm}^{-2}) \end{matrix}$

d'où

$\sigma(f_S^{Cs}) =$	0,087 pour $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
	0,158 pour $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
	0,129 pour 10^{16} cm^{-2}

Bibliographie

Bibliographie du chapitre 1	172
Bibliographie du chapitre 2	173
Bibliographie du chapitre 3	176
Bibliographie du chapitre 4	177
Bibliographie du chapitre 5	178

Bibliographie du chapitre 1

- [1] *Les déchets nucléaires, un dossier*, éd. R.Turlay, Les Editions de Physique, 1997.
- [2] Dossier Clefs du CEA, n°46, printemps 2002.
- [3] Communication personnelle de G. Vambénepe, EDF.
- [4] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater. Res.* Vol. **13**, N°6, 1434 (1998).
- [5] C. Degueldre and J.M. Paratte, *Nucl. Technol.* **123**, 21 (1998).
- [6] K.E. Sickafus, R.J. Hanrahan, K.J. McClellan, J.N. Mitchell, C. J. Wetteland, D.P. Butt, P. Chodak III, K.B. Ramsey, T.H. Blair, K. Chidester, Hj. Matzke, K. Yasuda, R.A. Verrall, N. Yu, *Am.Ceramic Society Bulletin* **78**, 69 (1999).
- [7] C. Degueldre, J.M. Paratte, *J. Nucl. Mater.* **274**, 1 (1999).
- [8] W. L. Gong, W. Lutze, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater.* **277**, 239 (2000).
- [9] R.P.C. Schram, K. Bakker, H. Hein, J.G. Boshoven, R.R van der Laan, C.M. Sciolla, T. Yamashita, Ch. Hellwig, F. Ingold, R. Conrad, S. Casalta, *Progress in Nuclear Energy* **38**, n°3-4, 259 (2001).
- [10] G. Ledergerber, C. Degueldre, P. Heimgartner, M.A. Pouchon, U. Kasemeyer, *Progress in Nuclear Energy* **38**, n°3-4, 301 (2001).
- [11] W.L. Gong, S. Naz, W. Lutze, R. Busch, A. Prinja, W. Stoll, *J. Nucl. Mater.* **295**, 295 (2001).
- [12] Hj. Matzke, V.V. Rondinella, T. Wiss, *J. Nucl. Mater.* **274**, 47 (1999).
- [13] J.N.C van Geel, R.J.M Konings, J. Rouault, R. Conrad, G. Mühling, G. Vambenepe, OECD Proceedings of the workshop Proceedings on “*Advanced Reactors with Innovative Fuels*”, Nuclear Energy Agency Commission, Switzerland, p.427, 1998.
- [14] N. Chauvin, R.J.M. Konings, Hj. Matzke, Proceedings of Global 99, Jackson Hole, USA (1999).
- [15] R.J.M. Konings, R. Conrad, G. Dassel, B.J. Pijlgroms, J. Somers, E. Toscano, *J. Nucl. Mater.* **282**, 159 (2000).
- [16] C. Dodane, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 2002.
- [17] Hj. Matzke, OECD Proceedings of the workshop Proceedings on “*Advanced Reactors with Innovative Fuels*”, Nuclear Energy Agency Commission, Switzerland, p.187, 1998.

- [18] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides*, Série Synthèses, éd. CEA-Eyrolles, page 347.
- [19] N. Bohr, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **18**, N°8 (1948).
- [20] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [21] J. Lindhard, V. Nielsen and M. Scharff, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **36**, N°10 (1968).
- [22] J. Lindhard, *Mat. Phys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **34**, N°14 (1965).
- [23] J.P. Biersack, *Z. Phys.* **211**, 495 (1968).
- [24] J. Lindhard and M. Scharff, *Phys. Rev.* **124**, 128 (1961).
- [25] J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schiøtt, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **33**, N°10 (1963).
- [26] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, *Nucl. Instrum. Methods* **174**, 257 (1980).
- [27] G.H. Kinchin, R.S. Pease, *Rep. Prog. Phys.*, **18**, 1 (1955).
- [28] F. Seitz and J.S. Koehler, in *Solid State Physics : Advances in Research and Applications*, Vol. 2, eds F. Seitz and D. Turnbull (Academic, N.Y., 1956), p.305.
- [29] M. Toulemonde, C. Dufour and E. Paumier, *Phys. Rev. B* **46**, 14362 (1992).
- [30] G. Szenes, *Mater. Sci. Forum* **97-99**, 647 (1992).
- [31] D. Lesueur and A. Dunlop, *Radiat. Eff. Def. Solids* **126**, 163 (1993).

Bibliographie du chapitre 2

- [1] *The Elements*, John Emsley, Third Edition, Oxford University Press (1998).
- [2] Fiche ASTM-JCPDS de la zircone (cf. annexe 1).
- [3] P. Boch, J.P. Bonnet, A. Bouquillon, T. Chartier, J.M. Gaillard, P. Goursat, *Matériaux et processus céramiques, Mécanique et Ingénierie des Matériaux*, Hermes Science Publications.
- [4] C.Pascual, P.Duran, *J.Am.Ceram.Soc.* **66**, n°1, 23-27 (1983).
- [5] W.L. Gong, W. Lutze, R.C. Ewing, *J. of Nucl. Mat.* **277**, 239 (2000).
- [6] S.J. Zinkle, C. Kinoshita, *J. Nucl. Mat.* **251**, 200 (1997).

- [7] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen, *Ion solid Interactions, Fundamentals and Application*, Cambridge Solid State Science Serie, 1996.
- [8] K.E. Sickafus, Hj. Matzke, Th. Hartmann, K. Yasuda, J.A. Valdez, P. Chodak III, M. Nastasi, R.A. Verrall, *J. Nucl. Mat.* **274**, 66 (1999).
- [9] N. Yu, K.E. Sickafus, P. Kodali, M. Nastasi, *J. Nucl. Mat.* **244**, 266 (1997).
- [10] K.E. Sickafus, C.J. Wetteland, N.P. Baker, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi, N. Bordes, *Mat. Sci. Eng. A* **253**, 78 (1998).
- [11] K.E. Sickafus, Hj. Matzke, K. Yasuda, P. Chodak III, R.A. Verrall, P.G. Lucuta, H.R. Andrews, A. Turos, R. Fromknecht, N.P. Baker, *Nucl. Instr. and Meth. B* **141**, 358 (1998).
- [12] Fiche ASTM-JCPDS du spinelle (cf. annexe 2).
- [13] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 12, 3279-92 (1999).
- [14] N. Itoh, K. Tanimura, *Radiation Effects* **98**, 269 (1986).
- [15] C. Degueldre, P. Heimgartner, G. Ledergerber, N. Sasjima, K. Hojou, T. Muromura, L. Wang, W. Gong, R. Ewing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **439**, 625 (1997).
- [16] K. Yasuda, M. Nastasi, K.E. Sickafus, C.J. Maggiore, N. Yu, *Nucl. Instr. And Meth. B* **136-138**, 499 (1998).
- [17] J. Fradin, T. Thomé, R.I. Grynszpan, L. Thomé, W. Anwand, G. Brauer, *Nucl. Instr. and Meth. B* **175-177**, 516 (2001).
- [18] N. Sasajima, T. Matsui, K. Hojou, S. Furuno, H. Otsu, K. Izui, T. Muromura, *Nucl. Instr. and Meth. B* **141**, 487 (1998).
- [19] L.M. Wang, S.X. Wang, R.C. Ewing, *Philosophical Magazine Letters* **80**, 5, 341 (2000).
- [20] K.O. Legg, J.K. Cochran, H.F. Solnick Legg, X.L. Mann, *Nucl. Instr. And Meth. B* **7/8**, 535 (1985).
- [21] E.L. Fleischer, M.G. Norton, M.A. Zaleski, W. Hertl, C.B. Carter, J.W. Mayer, *J. of Mater. Res.* **6**, 9, 1905 (1991).
- [22] L.M. Wang, W.L. Gong, S.X. Wang, R.C. Ewing, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 12, 3321 (1999).
- [23] K.E. Sickafus, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi, *Nucl. Instr. and Meth. B* **106**, 573 (1995).
- [24] K.E. Sickafus, N. Yu, M. Nastasi, *Nucl. Instr. and Meth. B* **116**, 85 (1996).
- [25] T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinoshita, N.J. Zaluzec, *J. Nucl. Mat.* **283-287**, 952 (2000).

- [26] A. Turos, Hj. Matzke, A. Drigos, A. Sambo, R. Falcone, Nucl. Instr. and Meth. B **113**, 261 (1996).
- [27] R. Devanathan, N. Yu, K.E. Sickafus, M. Nastasi, J. Nucl. Mat. **232**, 59 (1996).
- [28] S.J. Zinkle, G.P. Pells, J. Nucl. Mat. **253**, 120 (1998).
- [29] N. Bordes, L.M. Wang, R.C Ewing, K.E. Sickafus, J. Mat. Res. **10**, 4 (1995).
- [30] N. Yu, R. Devanathan, K.E. Sickafus, M. Nastasi, J Mat Res vol **12**, 7, 1766 (1997).
- [31] M. Ishimaru, I.V. Afanasyev-Charkin, K.E. Sickafus, Applied Physics Letters **76**, 18, 2556 (2000).
- [32] N. Sasajima, T. Matsui, S. Furuno, T. Shiratori, K. Hojou, Nucl. Instr. and Meth. B **166-167**, 250 (2000).
- [33] S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, Nucl. Instr. and Meth. B **141**, 737 (1998).
- [34] T. Wiss, Hj. Matzke, Radiation Measurements **31**, 507 (1999).
- [35] C. Dodane, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud XI (2002).
- [36] D. Simeone, C. Dodane-Thiriet, D. Gosset, P. Daniel, M. Beauvy, J. Nucl. Mat. **300**, 151 (2002).
- [37] M.A. Pouchon, M. Döbeli, C. Degueldre, M. Burghartz, J. Nucl. Mat. **274**, 61 (1999).
- [38] C. Degueldre, M.A. Pouchon, M. Döbeli, G. Ledergerber, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **540**, 337 (1999).
- [39] M.A. Pouchon, M. Döbeli, C. Degueldre, Nucl. Instr. and Meth. B **148**, 783 (1999).
- [40] N. Chevarier, F. Brossard, A. Chevarier, D. Grusset, N. Moncoffre, Nucl. Instr. and Meth. B **136-138**, 784 (1998).
- [41] F. Brossard, N. Chevarier, N. Moncoffre, Ph. Sainsot, D. Crusset, H. Jaffrezic, J. Nucl. Mat. **279**, 153 (2000).
- [42] L.M. Wang, S.X. Wang, S. Zhu, R.C. Ewing, J. Nucl. Mat. **289**, 122 (2001).
- [43] M.A. Pouchon, C. Degueldre, M. Döbeli, Progress in Nuclear Energy **38**, 3-4, 275 (2001).
- [44] C. Degueldre, M. Pouchon, M. Döbeli, K. Sickafus, K. Hojou, G. Ledergerber, S. Abolhassani-Dadras, J. Nucl. Mat. **289**, 115 (2001).
- [45] L.M. Wang, S. Zhu, S.X. Wang, R.C. Ewing, N. Boucharat, A. Fernandez, Hj. Matzke, Progress in Nuclear Energy **38**, 3-4, 295 (2001).

[46] K. Bakker, R. Belvroy, F.A. van den Berg, S. Casalta, R. Conrad, E.A.C. Neeft, R.P.C. Schram, W. Tams, *Progress in Nuclear Energy* **38**, 3-4, 313 (2001).

Bibliographie du chapitre 3

[1] J.P. Biersack, L.G.Haggmark, *Nucl. Instr. Meth.* **174**, 257 (1980).

[2] Z.Y. Zhou, Y.Y. Zhou, Y. Zhang, W.D. Xu, G.Q. Zhao, J.Y. Tang, F.J. Yang, *Nucl. Instr. Meth. B* **100**, 524-528 (1995).

[3] J. Lindhard, *Mat. Phys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **34**, N°14 (1965).

[4] J.R. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, 1995.

[5] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*, 1982.

[6] P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Robert E. Krieger Publishing Compagny, New York.

[7] J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, A.M. Lamoise, *Nucl. Instr. Meth.* **189**, 193-198 (1981).

[8] http://www.hmi.de/isl/index_en.html

[9] <http://www.ganil.fr/public/presentation/index.html>

[10] <http://www.slcyj.uw.edu.pl/>

[11] H. Bernas, J. Chaumont, E. Cottureau, R. Meunier, A. Traverse, C. Clerc, O. Kaitasov, F. Lalu, D. Le Du, G. Moroy, M. Salomé, *Nucl. Instr. Meth. B* **62**, 416 (1992).

[12] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* **9**, 344 (1985).

[13] J.H. Barret, *Phys. Rev. B* **3**, 1527 (1971).

[14] A. Dygo, A. Turos, *Phys. Rev. B* **40**, 7704 (1989).

[15] P. J. M. Smulders and D. O. Boerma, *Nucl. Instr. and Meth. B* **29**, 471 (1987).

[16] V. A. Khodyrev, V. Ya. Chumanov, K.K. Bourdelle and G.P. Pokhil, *Nucl. Instr. And Meth. B* **94**, 523 (1994).

[17] A. Kling, *Nucl. Instr. and Meth. B* **102**, 141 (1995).

[18] Thèse de L. Nowicki, *Transformations du sous-réseau oxygène d'un monocristal UO₂*, Varsovie, 1997.

[19] <http://www-drecam.cea.fr/lps/>

Bibliographie du chapitre 4

- [1] L.Thomé, J. Fradin, J. Jagielski, A. Gentils, S.E. Enescu, F. Garrido, sous presse dans The European Physical Journal - Applied Physics (2003).
- [2] *Materials Analysis by Ion Channeling*, ed. L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, Academic Press, New York, Ch.5 (1982).
- [3] A. Benyagoub, L. Thomé, Radiat. Eff. **105**, 9 (1987).
- [4] L. Thomé, A. Gentils, J. Jagielski, S.E. Enescu, F. Garrido, soumis à Nucl. Instr. Meth. (Conférence «Ion Beam Analysis», Albuquerque, Etats-Unis, 2003).
- [5] paramètre cristallin de la zircone cubique stabilisée donné par le fabricant GmbH, Berlin.
- [6] Michel Beauvy, communication privée.
- [7] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1, ed. J.F. Ziegler, Pergamon, New York (1985).
- [8] V.M. Orera, R.I. Merino, Y. Chen, R. Cases, P.J. Alonso, Phys. Rev. B **42**, 9782 (1990).
- [9] B. Savoini, D. Caceres, I. Vergara, R. Gonzalez, J.M. Munoz, J. Nucl. Mater. **277**, 199 (2000).
- [10] Michel Beauvy, communication privée.
- [11] K.E. Sickafus, C.J. Wetteland, N.P. Baker, N. Yu, D.P. Butt, R. Devanathan, M. Nastasi, N. Bordes, Mater. Sci. Engin. A **253**, 78 (1998).
- [12] K.E. Sickafus, HJ. Matzke, Th. Hartmann, K. Yasuda, J.A. Valdez, P. Chodak III, M. Nastasi, R.A. Verrall, J. Nucl. Mater. **274**, 66 (1999).
- [13] N. Yu, K.E. Sickafus, P. Kodali, M. Nastasi, J. Nucl. Mater. **244**, 266 (1997).
- [14] K. Yasuda, M. Nastasi, K.E. Sickafus, C.J. Maggiore and N. Yu, Nucl. Instrum. Meth. B **136-138**, 499 (1998).
- [15] L.M. Wang, S.X. Wang, S. Zhu, R.C. Ewing, J. Nucl. Mater. **289**, 122 (2001).
- [16] S.J. Zinkle, C. Kinoshita, J. Nucl. Mat. **251**, 200 (1997).
- [17] N. Itoh, K. Tanimura, Radiation Effects **98**, 269 (1986).
- [18] F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J.C. Dran, L. Nowicki, A. Turos, J. Domagala, Nucl. Instrum. Meth. B **136-138**, 465 (1998).

- [19] C. Dodane, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud XI (2002).
- [20] D. Simeone, C. Dodane-Thiriet, D. Gosset, P. Daniel, M. Beauvy, *J. Nucl. Mat.* **300**, 151 (2002).
- [21] J.F. Gibbons, *Proc. IEEE* **60**, 1062 (1972).
- [22] J. Jagielski, A. Gentils, L. Thomé, L. Nowicki, F. Garrido, S. Klaumünzer, soumis à *Nucl. Instr. Meth.* (Conférence «Ion Beam Analysis», Albuquerque, Etats-Unis, 2003).
- [23] T. Wiss, Hj. Matzke, V.V. Rondinella, T. Sonoda, W. Assmann, M. Toulemonde, C. Trautman, *Progress in Nuclear Energy* **38**, 3-4, 281 (2001).
- [24] A. Gentils, L. Thomé, J. Jagielski, L. Nowicki, S. Klaumünzer, F. Garrido, M. Beauvy, soumis à *Nucl. Instr. Meth. B* (Conférence « Radiation Effects in Insulators, Gramado, Brésil, 2003).

Bibliographie du chapitre 5

- [1] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1, ed. J.F. Ziegler, Pergamon, New York (1985).
- [2] L. Thomé, J. Fradin, J. Jagielski, A. Gentils, S.E. Enescu, F. Garrido, sous presse dans *European Physical Journal* (2003).
- [3] *Materials Analysis by Ion Channeling*, ed. L.C. Feldman, J.W. Mayer et S.T. Picraux, Academic Press, New York (1982), Chapitre 5.
- [4] L. Thomé, A. Gentils, J. Jagielski, F. Garrido, *Progress in Nuclear Energy* **38**, n°3-4, 277 (2001).
- [5] A. Gentils, L. Thomé, J. Jagielski, F. Garrido, *J. Nucl. Mat.* **300**, 266 (2002).
- [6] A. Gentils, L. Thomé, J. Jagielski, S.E. Enescu, F. Garrido, M. Beauvy, G. Blaise, *Vacuum* **70**, 123 (2002).
- [7] M.A. Pouchon, M. Döbeli, C. Degueldre, M. Burghartz, *J. Nucl. Mater.* **274**, 61 (1999).
- [8] L. Thomé, J. Jagielski, F. Garrido, *Europhys. Lett.* **47**, 203 (1999).
- [9] L. Thomé, J. Jagielski, C. Binet, F. Garrido, *Nucl. Instr. and Meth. B* **166-167**, 258 (2000).
- [10] L. Thomé, J. Jagielski, A. Gentils, F. Garrido, *Nucl. Instr. and Meth. B* **175-177**, 453 (2001).
- [11] K. Smith, C.F. Cline, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 249 (1962).

- [12] G. Teufer, *Acta Crystallogr.* **15**, 1187 (1962).
- [13] *The Elements*, ed. J. Emsley, Oxford University Press, Oxford (1998).
- [14] P. Villeda, S.D. Conradson, F.J. Espinosa-Faller, S.R. Foltyn, K.E. Sickafus, J.A. Valdez, C.A. Degueldre, *Phys. Rev. B* **64**, 104101 (2001).
- [15] M.A. Pouchon, Thèse de Doctorat, Université de Genève (1999).
- [16] L.M. Wang, S.X. Wang, R.C. Ewing, *Phil. Mag. Lett.*, **80**, 341 (2000).
- [17] I. Arcon, A. Kodre, J. Padežnik Gomilšek, A. Mihelic, M. Hribar, J. Jagielski, L. Thomé, A. Gentils, Rapport HASYLAB 2002.
- [18] E.A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, et D. Haskel, *Physica B* 208-209, 117 (1995).
- [19] M. Bruel, *Electronics Lett.* **31**, 1201 (1995).
- [20] J.A. Bennett, O.W. Holland, M. Budde, D.K. Thomas, L. Feldman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2, 3265 (2000).

RÉSUMÉ

Effets d'irradiation et comportement des produits de fission dans la zirconne et le spinelle

Certains oxydes sous forme cristalline, plus particulièrement la zirconne (ZrO_2) et le spinelle ($MgAl_2O_4$), sont des matrices potentielles pour la transmutation du plutonium et des actinides mineurs. Ce travail concerne l'étude des propriétés physico-chimiques de ces matrices, avec un accent particulier sur leur comportement vis-à-vis de l'irradiation et leur capacité à confiner les produits de fission. Les irradiations à basse énergie et l'incorporation d'analogues stables de produits de fission (Cs, I, Xe) dans des monocristaux de ZrO_2 (phase cubique stabilisée avec Y_2O_3) et $MgAl_2O_4$ ont été réalisées avec l'implanteur d'ions du CSNSM-Orsay. Les irradiations à haute énergie ont été effectuées sur divers accélérateurs d'ions lourds (GANIL-Caen, ISL-Berlin, HIL-Varsovie). Les techniques de microanalyse nucléaire (RBS et canalisation) ont été mises en œuvre *in situ* sur l'accélérateur ARAMIS du CSNSM-Orsay pour caractériser le désordre créé par l'irradiation, et pour étudier le relâchement des produits de fission. Des expériences complémentaires de microscopie électronique à transmission ont été réalisées afin de déterminer la nature du désordre créé. Les résultats expérimentaux indiquent que l'irradiation de ZrO_2 et $MgAl_2O_4$ avec des ions lourds de quelques centaines de keV ou de quelques centaines de MeV crée un désordre structural important dans les matrices cristallines. Le désordre total (amorphisation) n'est jamais atteint dans le cas de la zirconne, contrairement au spinelle. Ces résultats montrent également l'influence déterminante de la concentration en produits de fission sur leur relâchement dans les deux matériaux étudiés, avec une forte augmentation du relâchement quand la concentration excède une valeur seuil, ou en présence de défauts produits par une irradiation avec des ions de gaz rares. Une exfoliation du spinelle implanté à forte concentration d'ions Cs est observée après traitement thermique à haute température.

MOTS CLEFS

Transmutation des déchets nucléaires

Spinelle

Irradiation

Produits de fission

Rétention

Rétrodiffusion Rutherford

Zirconne

Microscopie électronique à transmission